

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA CENTROAMERICANA DE GEOLOGÍA**

**GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE LAS CUENCAS DE LOS RÍOS MACHUCA,
JESÚS MARÍA Y PARTE DE BARRANCA, PROVINCIAS DE ALAJUELA Y
PUNTARENAS, COSTA RICA.**

TESIS PARA OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN GEOLOGÍA

ESTUDIANTE: CINTYA SOLANO SOLANO

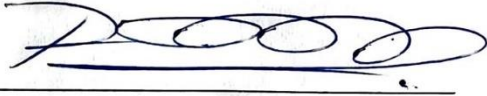
CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO

2021

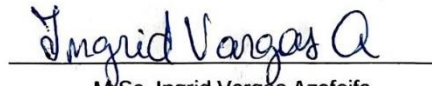
HOJA DE APROBACIÓN

Tesis sometida y aceptada por el Tribunal Evaluador de la Universidad de Costa Rica, como requisito parcial para optar por el grado de Licenciatura en Geología.

Tribunal Examinador:



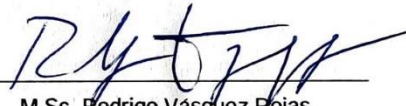
Dr. Rolando Castillo Muñoz
Profesor retirado de la Escuela Centroamericana
de Geología
Director



M.Sc. Ingrid Vargas Azofeifa
Escuela Centroamericana de Geología
Lectora



M.Sc. Sofía Huapaya Rodríguez-Parra
Dirección de Geología y Minas
Lectora



M.Sc. Rodrigo Vásquez Rojas
Consultor independiente
Miembro del Tribunal



Dr. Mauricio Mora Fernández
Escuela Centroamericana de Geología
Presidente del Tribunal

Postulante:



Geól. Cintya Solano Solano

DERECHOS DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Yo, Cintya Solano Solano, cédula de identidad número 304830432 y conecedora de las sanciones legales con las que la Ley Penal de la República de Costa Rica castiga el falso testimonio.

Declaro bajo fe de juramento lo siguiente: soy estudiante de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica y como requisito de graduación debo defender mi tesis para optar por el grado académico de Licenciatura en Geología, la cual versa sobre el tema: GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE LAS CUENCAS DE LOS RÍOS MACHUCA, JESÚS MARÍA Y PARTE DE BARRANCA, PROVINCIAS DE ALAJUELA Y PUNTARENAS, COSTA RICA. Por lo que manifiesto que la misma ha sido elaborada siguiendo las disposiciones exigidas por la Universidad de Costa Rica.

Asimismo, declaro que dicha tesis es producto de mi esfuerzo e investigación en su totalidad, que en ella no han participado personas ajenas a mi director y lectores, instituciones ni organizaciones extrañas y que los documentos utilizados están respectivamente citados.

Firma en la ciudad de San José a las 7:00 horas del lunes 15 de febrero del 2021.



Geól. Cintya Solano Solano
Sustentante

“Uno nunca ve lo que se ha hecho, sino que ve lo que queda por hacer”

Marie Curie

Dedicado a mi familia...

Reconocimientos

La investigación ha sido fruto de un trabajo en conjunto en el cual se reconoce la colaboración de todo el comité asesor de tesis. Entre ellos se encuentra el Dr. Rolando Castillo Muñoz, el cual ha sido mi mentor a lo largo de varios años, me ha involucrado e instruido en el campo de la geoquímica aplicada, y como director de la presente tesis, ha sido una figura fundamental tanto por el apoyo académico como motivacional. Se agradece a la profesora M.Sc. Ingrid Vargas Azofeifa, la cual fungió como lectora del proyecto, y fue una pieza fundamental para gestionar el financiamiento de gran parte de los análisis químicos realizados en esta tesis con el proyecto 113-b5-169, también fue la persona encargada en el asesoramiento y apoyo académico de la parte hidrogeológica. Se agradece a la M.Sc. Sofía Huapaya Rodríguez-Parra, geóloga de la Dirección de Geología y Minas (DGM), la cual fungió como lectora del proyecto, tanto a Sofía Huapaya como a la directora de la DGM M.Sc. Illeana Boschini, se extiende un profundo agradecimiento por haber aceptado colaborar en este proyecto, por haber financiado algunos análisis químicos y giras de campo, y por su valioso aporte en el asesoramiento de la tesis.

De igual manera se agradece al M.Sc. Rodrigo Vásquez Rojas, persona invitada como miembro del tribunal, por sus observaciones y anuencia de participar en el tribunal. Otras personas, fuera del comité de tesis, hicieron grandes aportes en diversos temas con sus conocimientos y experticia, por ejemplo, se agradece al profesor Dr. Maximiliano Garnier Villareal por su asesoramiento en temas de análisis geoespacial, a la geóloga Ms. Alejandra Morera Chavarría por su asesoramiento en la parte de hidrogeoquímica, a la estadística Laura Martínez Odio por su valioso aporte en temas estadísticos, y al Dr. Chris Parsons por su asesoramiento en el procesamiento de los datos meteorológicos. De igual manera se extiende un agradecimiento al geólogo Roberto Santamaría Garro por su colaboración en las giras de campo durante la recolección de aguas subterráneas, también se agradece al geólogo Ms. Daniel Murillo por su colaboración con una gira de campo durante el muestreo de sedimentos. Se agradece a todas las ASADAS que nos permitieron coleccionar muestras, las ASADAS de San Juan Grande, Dulce Nombre, Zapote, Juanilama, Guadalupe y de Barón, de igual manera se agradece a las sedes de Esparza y San Mateo de Acueductos y Alcantarillados (AyA). Se agradece a Bernardo Gómez y a Jose Antonio Saborío, propietarios de pozos privados, por habernos permitido tomar muestras de agua subterránea en sus propiedades. Y al Centro de Investigaciones en Ciencias Geológicas (CICG) por haber proporcionado una ayuda económica para el proyecto.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción.....	18
1.1. Justificación	18
1.2. Tema de la Investigación	22
1.3 . Objetivos	22
1.4. Antecedentes.....	23
2. Marco teórico de referencia.....	29
2.1. Hipótesis.....	29
2.5. Geología regional y local	37
2.6. Geología estructural	44
2.7. Aspectos socioeconómicos.....	46
3. Métodos de Trabajo	47
3.1.1. Recolección de muestras	47
3.1.2. Preparación de las muestras	55
3.1.3. Metodología de análisis químicos	56
3.1.4. Procesamiento de datos	59
4. Desarrollo.....	73
4.1. Sedimentos fluviales	73
4.1.1. Cartografía geoquímica de sedimentos fluviales	73
4.1.2. Matriz de correlación y asociaciones espaciales de los elementos cartografiados geoquímicamente en sedimentos fluviales	124
4.1.3. Asociaciones espaciales entre elementos encontrados en sedimentos fluviales.....	126
4.1.4. Resultados del análisis de grupos o conglomerados o “ <i>cluster analysis</i> ”	138
4.1.5. Comparación de resultados en sedimentos fluviales con abundancias promedio de elementos en rocas de la corteza terrestre	144
4.2. Rocas.....	149
4.2.1. Resultados muestreo de rocas de afloramientos	149
4.2.2. Resultados analíticos de los núcleos de perforación	153
4.3. Hidrogeología.....	159
4.3.1. Caracterización del agua subterránea en las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca	159
4.3.2. Hidrogeoquímica.....	164

4.3.3. Análisis estadístico de los datos hidrogeoquímicos.....	176
4.4. Caracterización de la interacción agua-roca	194
4.5. Comparación de resultados con valores guía.....	199
5. Conclusiones y recomendaciones.....	203
5.1. Conclusiones.....	203
5.2. Recomendaciones.....	206
6. Anexos	209
6.1. Análisis químicos	209
6.2. Balance iónico de las aguas subterráneas	211
6.3. Resumen de los valores extremos encontrados en sedimentos fluviales..	212
6.4. Matriz de correlación total con grados de correlación de Pearson (r) de los datos de sedimentos fluviales	214
6.5. Estadística descriptiva de los elementos en sedimentos fluviales.....	215
6.6 Cartografía hidrogeoquímica y estadística descriptiva de las variables y elementos en aguas subterráneas	233
6.7. Descripciones macroscópicas del muestreo de las rocas de afloramientos. 266	
7. Bibliografía.....	272

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Figura 1. Gráfica de temperatura vs precipitación, con datos de las estaciones meteorológicas 80002 en San Miguel de Barranca y 82013 en la Trinidad Vieja de Orotina, en un período de 48 años.	31
Figura 2. Gráfica de precipitación anual (1971-2018) con datos de la estación 82001 ubicada en Guadalupe de Esparza.....	32
Figura 3. Mapa de ubicación del área de estudio.	34
Figura 4. Mapa de cuencas y subcuencas con la distribución del muestreo de sedimentos fluviales.....	37
Figura 5. Mapa geológico del área de estudio basado en Denyer et al. (2003) & Žáček et al. (2012).	44
Figura 6. Mapa geológico y estructural del abanico piroclástico de Orotina, tomado de Marshall (2000).	45
Figura 7. Mapa de ubicación del muestreo de sedimentos fluviales.....	49
Figura 8. Muestreo de sedimento fluvial (izquierda). Medición de parámetros de campo (derecha).	50
Figura 9. Mapa geológico con los sitios de muestreo de rocas.	52

Figura 10. Mapa de ubicación del muestreo de aguas subterráneas.	54
Figura 11. Recolección de muestras de agua subterránea. La imagen izquierda muestra el envase y etiquetado de las muestras, la imagen derecha muestra la filtración de las muestras y medición de parámetros de campo.	55
Figura 12. Preparación de las muestras de sedimento fluvial. Imagen izquierda muestra el secado de las muestras al sol, la imagen derecha muestra el almacenamiento de las muestras de sedimento fluvial para enviarlas al laboratorio.....	55
Figura 13. Preparación de las muestras de agua subterránea. La imagen izquierda muestra el filtrado de las muestras en el campo, la imagen derecha indica el almacenamiento de las muestras en la hielera de estereofón para ser enviadas al laboratorio.....	56
Figura 14. Ejemplos de semivariogramas, con correlación espacial (a) y sin correlación espacial (b).....	64
Figura 15. Componentes de un semivariograma.	65
Figura 16. Ilustración y explicación gráfica del diagrama de caja o "boxplot".....	68
Figura 17. Explicación gráfica del diagrama de Piper.	71
Figura 18. Ejemplo del diagrama de Stiff.	72
Figura 19. Mapa geoquímico interpolado de Ag (a). Mapa geoquímico de boxplot de Ag (b).	74
Figura 20. Mapa geoquímico interpolado de Al (a). Mapa geoquímico de boxplot de Al (b).	76
Figura 21. Mapa geoquímico interpolado de As (a). Mapa geoquímico de boxplot de As (b).	77
Figura 22. Mapa geoquímico interpolado de Au (a). Mapa geoquímico de boxplot de Au (b).	79
Figura 23. Mapa geoquímico interpolado de Ba (a). Mapa geoquímico de boxplot de Ba (b).	81
Figura 24. Mapa geoquímico interpolado de Bi (a). Mapa geoquímico de boxplot de Bi (b).	82
Figura 25. Mapa geoquímico interpolado de Ca (a). Mapa geoquímico de boxplot de Ca (b).	84
Figura 26. Mapa geoquímico interpolado de Co (a). Mapa geoquímico de boxplot de Co (b).	85
Figura 27. Mapa geoquímico interpolado de Cr (a). Mapa geoquímico de boxplot de Cr (b).	87
Figura 28. Mapa geoquímico interpolado de Cu (a). Mapa geoquímico de boxplot de Cu (b).	88
Figura 29. Mapa geoquímico interpolado de Fe (a). Mapa geoquímico de boxplot de Fe (b).	90
Figura 30. Mapa geoquímico interpolado de Ga (a). Mapa geoquímico de boxplot de Ga (b).	91
Figura 31. Mapa geoquímico interpolado de Hg (a). Mapa geoquímico de boxplot de Hg (b).	93
Figura 32. Mapa geoquímico interpolado de K (a). Mapa geoquímico de boxplot de K (b).	94

Figura 33. Mapa geoquímico interpolado de La (a). Mapa geoquímico de boxplot de La (b).	96
Figura 34. Mapa geoquímico interpolado de Mg (a). Mapa geoquímico de boxplot de Mg (b).	97
Figura 35. Mapa geoquímico interpolado de Mn (a). Mapa geoquímico de boxplot de Mn (b).	99
Figura 36. Mapa geoquímico interpolado de Mo (a). Mapa geoquímico de boxplot de Mo (b).	100
Figura 37. Mapa geoquímico interpolado de Na (a). Mapa geoquímico de boxplot de Na (b).	102
Figura 38. Mapa geoquímico interpolado de Ni (a). Mapa geoquímico de boxplot de Ni (b).	103
Figura 39. Mapa geoquímico interpolado de P (a). Mapa geoquímico de boxplot de P (b).	105
Figura 40. Mapa geoquímico interpolado de Pb (a). Mapa geoquímico de boxplot de Pb (b).	106
Figura 41. Mapa geoquímico interpolado de S (a). Mapa geoquímico de boxplot de S (b).	108
Figura 42. Mapa geoquímico interpolado de Sb (a). Mapa geoquímico de boxplot de Sb (b).	109
Figura 43. Mapa geoquímico interpolado de Sc (a). Mapa geoquímico de boxplot de Sc (b).	111
Figura 44. Mapa geoquímico interpolado de Se (a). Mapa geoquímico de boxplot de Se (b).	112
Figura 45. Mapa geoquímico interpolado de Sr (a). Mapa geoquímico de boxplot de Sr (b).	114
Figura 46. Mapa geoquímico interpolado de Te (a). Mapa geoquímico de boxplot de Te (b).	115
Figura 47. Mapa geoquímico interpolado de Th (a). Mapa geoquímico de boxplot de Th (b).	117
Figura 48. Mapa geoquímico interpolado de Ti (a). Mapa geoquímico de boxplot de Ti (b).	118
Figura 49. Mapa geoquímico interpolado de Tl (a). Mapa geoquímico de boxplot de Tl (b).	120
Figura 50. Mapa geoquímico interpolado de U (a). Mapa geoquímico de boxplot de U (b).	121
Figura 51. Mapa geoquímico interpolado de V (a). Mapa geoquímico de boxplot de V (b).	123
Figura 52. Correlación espacial entre los elementos Au, As y Ag.	127
Figura 53. Perfil de alteración en el río Machuca, ubicado en los alrededores de San Mateo (443800 E / 1098162 N).	127
Figura 54. Perfil de alteración en los alrededores del cerro Tinajita, al norte del poblado de Dulce Nombre de San Mateo (445492 E/1107467 N).	128
Figura 55. Mapa interpolado de Au con datos de minas y prospectos del USGS (1987).	129
Figura 56. Matrices de correlación de Pearson (r) para As, Au, Ag, Hg y Sb en sedimentos fluviales. Figura (a) matriz de correlación con todos los datos, figura (b) matriz de	

correlación sin la muestra anormal de SD.30 y figura (c) matriz de correlación sin las muestras anormales SD.30 y SD.49.	130
Figura 57. Correlación espacial entre los patrones geoquímicos de Hg y Sb.	131
Figura 58. Correlación espacial entre los patrones geoquímicos de S, Se, Te, Bi y Mo.	133
Figura 59. Matriz de correlación de Pearson (r) para S, Se, Te, Bi y Mo.	133
Figura 60. Perfil de alteración con azufre nativo en los alrededores del río Jesús y del pueblo Río Jesús (figura izquierda). Muestra de roca con azufre nativo precipitado (figura derecha).	134
Figura 61. Correlación espacial de los patrones geoquímicos elevados en los elementos Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Th, Ti, Tl, V y U.	135
Figura 62. Mapa de temperaturas medidas en pozos ubicados en el graben de Tivives.	137
Figura 63. Matriz de correlación de Pearson (r) de los elementos con patrones geoquímicos elevados encontrados en el graben de Tivives.	138
Figura 64. Resultados del análisis de grupos en sedimentos fluviales.	139
Figura 65. Elementos asociados con el grupo 1.	140
Figura 66. Elementos asociados con el grupo 3.	142
Figura 67. Elementos asociados con el grupo 4.	143
Figura 68. Comparación entre los valores obtenidos de elementos (parte 1) en sedimentos fluviales, en el área de estudio, con los valores promedio de abundancia en rocas de la corteza terrestre según Krauskopf (1987).	144
Figura 69. Comparación entre los valores obtenidos de elementos (parte 2) en sedimentos fluviales, en el área de estudio, con los valores promedio de abundancia en rocas de la corteza terrestre según Krauskopf (1987) y Levinson (1974).	147
Figura 70. Gráfico comparativo de valores promedio de elementos en los núcleos de perforación, parte I.	156
Figura 71. Gráfico comparativo de valores promedio de elementos en los núcleos de perforación, parte II.	156
Figura 72. Mapa de dirección de flujo del agua subterránea en el área de estudio. Elaboración propia a partir de los niveles estáticos reportados en los informes de perforación (SENARA, 2019).	160
Figura 73. Perfiles hidrogeológicos del área de estudio, basados en reportes de perforación de las bases de datos del SENARA y AyA.	161
Figura 74. Diagramas de Eh-pH-pe de las aguas subterráneas relativos a las cuencas hidrográficas Jesús María y Barranca, basados en Apello & Postma (1999).	166
Figura 75. Valores de Eh en voltios basados en los datos de la figura 74.	167
Figura 76. Diagrama de Piper con los datos hidrogeoquímicos del área de estudio.	170
Figura 77. Mapa de diagramas de Stiff de las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	172
Figura 78. Correlaciones de Pearson entre los iones Na ⁺ , B ⁺ , Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻ y Ca ²⁺ , junto con las variables de CE y alcalinidad total.	178
Figura 79. Correlaciones de Pearson entre los iones As total, Fe total, K ⁺ , Rb ⁺ , Zn total, S total y SO ₄ ²⁻	180
Figura 80. Correlaciones de Pearson entre Al ³⁺ , pH, F ⁻ , Eh, T °C y OD.	182
Figura 81. Mapa de análisis de grupos en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	183

Figura 82. Elementos con concentraciones elevadas en el grupo 2 con respecto al resto de los grupos.....	187
Figura 83. Elementos asociados con el grupo 3 en las aguas subterráneas.....	191
Figura 84. Elementos asociados con el grupo 4.....	193
Figura 85. Diagramas de estabilidad termodinámica (Pourbaix) de la muscovita, cuarzo, hematita y caolinita.	197
Figura 86. Diagramas de estabilidad termodinámica (Pourbaix) de la gibsita, calcedonia, illita, hidroxiapatito, rodocrosita y talco.....	198
Figura 87. Elementos químicos analizados en sedimentos fluviales y rocas en el laboratorio Acme Lab de Bureau Veritas, Vancouver, Canadá.	209
Figura 88. Elementos químicos analizados en aguas subterráneas en el laboratorio Acme Lab de Bureau Veritas, Vancouver, Canadá.	210
Figura 89. Matriz de correlación total de los datos geoquímicos de sedimentos fluviales.	214
Figura 90. Resumen estadístico de plata (Ag) en sedimentos fluviales.	215
Figura 91. Resumen estadístico de aluminio (Al) en sedimentos fluviales.	215
Figura 92. Resumen estadístico de arsénico (As) en sedimentos fluviales.	216
Figura 93. Resumen estadístico de oro (Au) en sedimentos fluviales.	216
Figura 94. Resumen estadístico de bario (Ba) en sedimentos fluviales.	217
Figura 95. Resumen estadístico de bismuto (Bi) en sedimentos fluviales.	217
Figura 96. Resumen estadístico de calcio (Ca) en sedimentos fluviales.	218
Figura 97. Resumen estadístico de cadmio (Cd) en sedimentos fluviales.....	218
Figura 98. Resumen estadístico de cobalto (Co) en sedimentos fluviales.....	219
Figura 99. Resumen estadístico de cromo (Cr) en sedimentos fluviales.	219
Figura 100. Resumen estadístico de cobre (Cu) en sedimentos fluviales.	220
Figura 101. Resumen estadístico de hierro (Fe) en sedimentos fluviales.....	220
Figura 102. Resumen estadístico de galio (Ga) en sedimentos fluviales.....	221
Figura 103. Resumen estadístico de mercurio (Hg) en sedimentos fluviales.....	221
Figura 104. Resumen estadístico de potasio (K) en sedimentos fluviales.....	222
Figura 105. Resumen estadístico de lantano (La) en sedimentos fluviales.....	222
Figura 106. Resumen estadístico de magnesio (Mg) en sedimentos fluviales.....	223
Figura 107. Resumen estadístico de manganeso (Mn) en sedimentos fluviales.	223
Figura 108. Resumen estadístico de molibdeno (Mo) en sedimentos fluviales.....	224
Figura 109. Resumen estadístico de sodio (Na) en sedimentos fluviales.....	224
Figura 110. Resumen estadístico de níquel (Ni) en sedimentos fluviales.....	225
Figura 111. Resumen estadístico de fósforo (P) en sedimentos fluviales.....	225
Figura 112. Resumen estadístico de plomo (Pb) en sedimentos fluviales.....	226
Figura 113. Resumen estadístico de antimonio (Sb) en sedimentos fluviales.	227
Figura 114. Resumen estadístico de escandio (Sc) en sedimentos fluviales.....	227
Figura 115. Resumen estadístico de selenio (Se) en sedimentos fluviales.....	228
Figura 116. Resumen estadístico de estroncio (Sr) en sedimentos fluviales.	228
Figura 117. Resumen estadístico de telurio (Te) en sedimentos fluviales.....	229
Figura 118. Resumen estadístico de torio (Th) en sedimentos fluviales.	229
Figura 119. Resumen estadístico de titanio (Ti) en sedimentos fluviales.	230
Figura 120. Resumen estadístico de talio (Tl) en sedimentos fluviales.....	230

Figura 121. Resumen estadístico de uranio (U) en sedimentos fluviales.....	231
Figura 122. Resumen estadístico de vanadio (V) en sedimentos fluviales.....	231
Figura 123. Resumen estadístico de cinc (Zn) en sedimentos fluviales.....	232
<i>Figura 124. Distribución de pH en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.</i>	233
Figura 125. Resumen estadístico de pH en aguas subterráneas.....	233
<i>Figura 126. Distribución de CE en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.</i>	234
Figura 127. Resumen estadístico de CE en aguas subterráneas.	234
Figura 128. Distribución de T °C en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	235
Figura 129. Resumen estadístico de T (°C) en aguas subterráneas.....	235
Figura 130. Distribución de OD en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	236
Figura 131. Resumen estadístico de OD en aguas subterráneas.....	236
Figura 132. Distribución de Eh en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	237
Figura 133. Resumen estadístico de Eh en aguas subterráneas.....	237
Figura 134. Distribución de TDS en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	238
Figura 135. Resumen estadístico de TDS en aguas subterráneas.....	238
Figura 136. Distribución de Al ⁺³ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	239
Figura 137. Resumen estadístico de Al ⁺³ en aguas subterráneas.....	239
Figura 138. Distribución de As total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	240
Figura 139. Resumen estadístico de As total en aguas subterráneas.	240
Figura 140. Distribución de B ⁺³ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	241
Figura 141. Resumen estadístico de B ⁺³ en aguas subterráneas.....	241
Figura 142. Distribución de Ba ⁺² en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	242
Figura 143. Resumen estadístico de Ba ⁺² en aguas subterráneas.	242
Figura 144. Distribución de Br ⁻ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	243
Figura 145. Resumen estadístico de Br ⁻ en aguas subterráneas.	243
Figura 146. Distribución de Ca ⁺² en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	244
Figura 147. Resumen estadístico de Ca ⁺² en aguas subterráneas.	244
Figura 148. Distribución de Cl ⁻ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	245
Figura 149. Resumen estadístico de Cl ⁻ en aguas subterráneas.....	245
Figura 150. Distribución de Cu total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	246
Figura 151. Resumen estadístico de Cu total en aguas subterráneas.....	246

Figura 152. Distribución de F ⁻ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	247
Figura 153. Resumen estadístico de F ⁻ en aguas subterráneas.	247
Figura 154. Distribución de Fe total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	248
Figura 155. Resumen estadístico Fe total en aguas subterráneas.	248
Figura 156. Distribución de Ge ⁺⁴ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	249
Figura 157. Resumen estadístico de Ge ⁺⁴ en aguas subterráneas.	249
Figura 158. Distribución de K ⁺ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	250
Figura 159. Resumen estadístico de K ⁺ en aguas subterráneas.	250
Figura 160. Distribución de Li ⁺ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	251
Figura 161. Resumen estadístico de Li ⁺ en aguas subterráneas.	251
Figura 162. Distribución de Mg ⁺² en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	252
Figura 163. Resumen estadístico de Mg ⁺² en aguas subterráneas.	252
Figura 164. Distribución de Mn total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	253
Figura 165. Resumen estadístico de Mn total en aguas subterráneas.	253
Figura 166. Distribución de Mo total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	254
Figura 167. Resumen estadístico de Mo total en aguas subterráneas.	254
Figura 168. Distribución de Na ⁺ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	255
Figura 169. Resumen estadístico de Na ⁺ en aguas subterráneas.	255
Figura 170. Distribución de NO ₃ ⁻ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	256
Figura 171. Resumen estadístico de NO ₃ ⁻ en aguas subterráneas.	256
Figura 172. Distribución de P total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	257
Figura 173. Resumen estadístico de P total en aguas subterráneas.	257
Figura 174. Distribución de Rb ⁺ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	258
Figura 175. Resumen estadístico de Rb ⁺ en aguas subterráneas.	258
Figura 176. Distribución de S total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	259
Figura 177. Resumen estadístico de S total en aguas subterráneas.	259
Figura 178. Distribución de Sc ⁺³ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	260
Figura 179. Resumen estadístico de Sc ⁺³ en aguas subterráneas.	260
Figura 180. Distribución de Si ⁺⁴ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	261
Figura 181. Resumen estadístico de Si ⁺⁴ en aguas subterráneas.	261

Figura 182. Distribución de SO ₄ (-2) en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	262
Figura 183. Resumen estadístico de SO ₄ (-2) en aguas subterráneas.....	262
Figura 184. Distribución de Sr+2 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	263
Figura 185. Resumen estadístico de Sr+2 en aguas subterráneas.	263
Figura 186. Distribución de U total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	264
Figura 187. Resumen estadístico de U total en aguas subterráneas.	264
Figura 188. Distribución de V total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	265
Figura 189. Resumen estadístico de V total en aguas subterráneas.	265
Figura 190. Distribución de Zn+2 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.	266
Figura 191. Resumen estadístico de Zn+2 en aguas subterráneas.....	266

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Resumen de la hipótesis.....	29
Tabla 2. Ubicación del muestreo de sedimentos fluviales en las distintas cuencas y subcuencas del área de estudio.....	47
Tabla 3. Ubicación e información del muestreo de rocas de afloramientos.....	50
Tabla 4. Muestras de núcleos de perforación de piezómetros y su ubicación en la zona de estudio, fuente AyA.	52
Tabla 5. Ubicación del muestreo de aguas subterráneas en el área de estudio.....	53
Tabla 6. Variación analítica del laboratorio Bureau Veritas Laboratory, Canadá, en los análisis de los standards para las muestras de sedimento fluvial.	57
Tabla 7. Variación analítica del laboratorio Bureau Veritas Laboratory, Canadá, en el análisis de los standards para las muestras de rocas.....	58
Tabla 8. Variación analítica del laboratorio Bureau Veritas Laboratory, Canadá, en el análisis del standard para las muestras de aguas subterráneas.....	59
Tabla 9. Resultados de ANOVA de los datos duplicados de sedimentos fluviales para determinar la reproducibilidad de los mapas geoquímicos.....	62
Tabla 10. Coeficiente de variación (CV) de las muestras duplicadas de sedimento fluvial.	63
Tabla 11. Grados de correlación de Pearson (r) y asociaciones geoquímicas de los elementos en sedimentos fluviales.	125
Tabla 12. Comparaciones entre las concentraciones de elementos asociados con el grupo 1 respecto al resto de agrupaciones.....	141
Tabla 13. Comparaciones entre las concentraciones de elementos asociados con el grupo 3 respecto al resto de agrupaciones.....	142
Tabla 14. Comparaciones entre las concentraciones de elementos asociados con el grupo 4 respecto al resto de agrupaciones.....	143
Tabla 15. Información básica asociada con el muestreo de rocas de afloramientos.	150
Tabla 16. Información estadística de rocas parte 1.....	151

Tabla 17. Información estadística de rocas parte II.....	152
Tabla 18. Información básica de los núcleos de perforación.	153
Tabla 19. Información estadística de los núcleos de perforación parte I.....	154
Tabla 20. Información estadística de los núcleos de perforación parte II.	155
Tabla 21. Estadística básica de las variables medidas in situ en las aguas subterráneas del área de estudio.....	164
Tabla 22. Estadística básica de los iones mayores obtenidos en las aguas subterráneas del área de estudio. Contenidos promedio de elementos mayores en aguas subterráneas según Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966).	168
Tabla 23. Estadística básica de elementos menores y traza obtenidos en las aguas subterráneas del área de estudio. *Contenidos promedio de elementos traza en aguas subterránea según Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966).	173
Tabla 24. Comparación entre los elementos asociados al grupo 2 respecto al resto de las agrupaciones.	184
Tabla 25. Comparación entre elementos asociados con el grupo 3 respecto al resto de las agrupaciones.	188
Tabla 26. Comparación entre los elementos asociados del grupo 4 respecto al resto de las agrupaciones.	192
Tabla 27. Resultados de los índices de saturación obtenidos en el modelamiento hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del área de estudio.	196
Tabla 28. Comparación de los resultados obtenidos en las aguas subterráneas del área de estudio con valores guía de los reglamentos ambientales del MINSA, OMS y EPA. ...	202
Tabla 29. Resultados del balance iónico.	211
Tabla 30. Cuadro de resumen de valores extremos detectados en sedimentos fluviales	212
Tabla 31. Valores extremos detectados en los datos de sedimentos fluviales (parte I)....	213
Tabla 32. Valores extremos detectados en los datos de sedimentos fluviales (parte II)....	213

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

TDS	Total Dissolved Solids
T	Temperatura
CE	Conductividad Eléctrica
Eh	Potencial redox
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
SD	Sedimento
MAD	Median Absolute Deviation
STD	Standards
CV	Coeficiente de Variación
MED	Mediana

Resumen

En las cuencas de los ríos Machuca, Jesús María y parte de Barranca fue realizado un estudio geoquímico prospectivo regional cartográfico, basado en sedimentos fluviales y aguas subterráneas, además de rocas de afloramiento y núcleos de perforación de apoyo a los resultados geoquímicos cartográficos. El área tiene una superficie aproximada de 494 km², donde se colectaron 56 muestras de sedimentos fluviales, de las cuales 10 fueron duplicadas, 21 de rocas de afloramientos, 21 de núcleos de perforación y 25 de aguas subterráneas.

El área fue elegida tomando en consideración el estudio realizado por Los Álamos (1987), donde fueron detectadas concentraciones anormales de As con valores mayores a los 3000 mg/kg; no obstante, debido a las diferencias metodológicas en la recolección de las muestras de sedimentos fluviales, fue propuesta la presente investigación para conocer las concentraciones naturales de este elemento y otros 34 elementos más en los sedimentos fluviales y rocas de afloramiento y núcleos de perforación en el área de estudio.

Adicionalmente y para completar la investigación geoquímica, las 25 muestras de aguas subterráneas obtenidas, de 21 pozos y 4 nacientes, fueron analizadas químicamente para 76 elementos, de los cuales 27 fueron mayormente detectados, junto con 6 parámetros hidrogeoquímicos medidos en el campo.

Métodos geoespaciales fueron aplicados para el procesamiento de los datos composicionales, tanto para sedimentos fluviales como para aguas subterráneas, entre los cuales se encuentran mapas de concentración puntuales, mapas de interpolación y mapas de diagrama de caja. Adicionalmente se aplicaron métodos estadísticos a los datos geoquímicos, como el análisis de la varianza o ANOVA a los resultados del laboratorio químico y a los datos duplicados de sedimentos fluviales para determinar la variación analítica del laboratorio y la variación entre sitios de muestreo de sedimentos fluviales y la reproducibilidad cartográfica de estos, además de la matriz de correlación de Pearson, diagramas de caja (*boxplot*), histogramas, curvas de probabilidad acumulada y análisis de grupos o "*cluster analysis*".

El procesamiento estadístico antes indicado también fue aplicado a los datos obtenidos de las aguas subterráneas más diagramas ternarios, modelos hidrogeoquímicos y diagramas de estabilidad termodinámica.

Se lograron identificar distintos patrones geoquímicos en sedimentos fluviales, asociados con aspectos litoestratigráficos, alteraciones hidrotermales y de mineralización en el área de estudio. Mediante los mapas de diagrama de caja o “*boxplot*” fueron identificados el fondo geoquímico o valores de concentración normales de cada elemento químico o variable analizado, además de valores extremos superiores que pueden estar asociados con la presencia de mineralizaciones y posiblemente contaminación artificial o antrópica. Las aguas subterráneas fueron caracterizadas geoquímicamente y clasificadas mediante métodos multivariantes para conocer la presencia de ciertos componentes hidrogeoquímicos de importancia en contaminación ambiental y en relación con los distintos reglamentos ambientales emitidos en el país y utilizados en este estudio.

1. Introducción

1.1. Justificación

En el estudio geoquímico realizado por el Laboratorio Los Álamos, (Los Álamos *et al.*, 1987), fue realizado un reconocimiento geoquímico regional de los cuadrángulos San José y Golfito, con el fin de ubicar mineralizaciones auríferas. En este trabajo de investigación, fue efectuado un muestreo de sedimentos fluviales concentrados *in situ* en los sitios de muestreo de las diferentes cuencas hidrográficas de los mapas San José y Golfito, escala 1:200 000, encontrándose que en la cuenca del río Jesús María, y específicamente en la subcuenca del río Machuca, afluente del primero, había concentraciones elevadas de Au (0,55 ppm), Ag (11 ppm), As (3175 ppm) y Sb. En especial el As que, como elemento guía para la exploración aurífera, evidenciaba los contenidos más elevados de 3175 ppm; además desde el punto de vista ambiental, este elemento adquiere especial importancia debido a su toxicidad y las posibles consecuencias que puede tener para los seres vivos en caso de que se encuentren elevadas concentraciones en las aguas subterráneas y superficiales, esto podría estar afectando las comunidades humanas en el área bajo estudio.

Como fue mencionado anteriormente, cabe destacar que las muestras de sedimento fluvial fueron lavadas en el sitio de recolección, con eliminación de las fracciones más finas y concentración mayoritariamente de la fracción clástica en los lugares de muestreo. Este procedimiento de recolección de la muestra lavada *in situ* fue debido a que el estudio tenía un propósito minero, dirigido primordialmente a la localización de mineralizaciones

auríferas, sin embargo, como las concentraciones resultaron muy altas por ser inducidas debido al lavado de las muestras, fue considerado conveniente efectuar un estudio geoquímico con una escala menor en el área de estudio, orientada a la geoquímica ambiental, colectando las muestras de sedimento fluvial en su forma natural, directamente de los lechos aluviales de las cuencas de drenaje. Este procedimiento de muestreo permitió determinar el contenido natural de los elementos químicos en los sedimentos fluviales colectados.

De acuerdo con el Plan de manejo de la cuenca del río Jesús María, estudio realizado por el Centro Agronómico Tropical de Investigación y Enseñanza (CATIE), en colaboración con el Fondo Nacional de Financiamiento Forestal (FONAFIFO) (Faustino *et al.*, 2011), según la “Metodología de Priorización de Cuencas” desarrollada por el Programa de Acción Nacional de Lucha contra la Degradación de Tierras (PAN), fue determinado que la cuenca del río Jesús María posee los mayores niveles de degradación de tierra en Costa Rica y ha sido elegida como una cuenca piloto para el desarrollo de iniciativas integrales basadas en el manejo sostenible de los recursos naturales y desarrollo social.

Los autores del estudio determinaron que parte del deterioro de la cuenca está caracterizado por los siguientes indicadores: cuenta con solo un 22,3% de bosque secundario en su territorio, la cobertura natural se ha sustituido principalmente por usos agropecuarios (37,3%), la baja cobertura boscosa aumenta la vulnerabilidad de deslizamientos (20,7%), una erosión moderada a severa que abarca el 52,8% con rangos de 10-50 ton/ha/año y un mayor escurrimiento superficial en épocas lluviosas (Faustino *et al.*, 2011). La pérdida de la cobertura vegetal corresponde con el 77,7% y la dinámica de uso de la tierra han influido en el cambio de las condiciones para las funciones hidrológicas, además esto ha influido en la calidad del agua por los sedimentos que varían de 10 a más de 40 ton/ha y residuos que no son bien manejados; también la disponibilidad de agua subterránea es una situación preocupante, debido a la gran cantidad de pozos en las partes media y baja de la desembocadura, además, los bosques ribereños no mantienen su cobertura original pues han sido removidos en su gran mayoría para utilizarlos como potreros y plantaciones frutales, estos y otros indicadores de la degradación de la cuenca pueden ser encontrados con mayor detalle en Faustino *et al.* (2011).

La presente investigación llevada a cabo con un enfoque geoquímico ambiental podría aportar información científica respecto a la distribución y concentración de elementos químicos en las cuencas del área de estudio, analizando la litología y sus alteraciones para

correlacionar los orígenes geogénicos o evaluar posibles fuentes antrópicas. La extensa alteración hidrotermal que hay en el área, el clima y la consecuente erosión hídrica de las rocas, que movilizan gran cantidad de sedimentos por las redes de drenaje, son factores que inciden en la dinámica de los procesos de erosión de cuencas y deben ser incluidos con detalle en este tipo de estudios, junto con aspectos geomorfológicos y tectónicos.

Dentro del área de estudio se encuentra parte del cauce principal del río Barranca hasta su desembocadura, y fue considerado lugar de referencia importante para realizar el muestro de sedimentos fluviales en una cuenca que serviría de objeto de comparación con las cuencas de los ríos Jesús María y Machuca. La cuenca baja del río Barranca es un área con mucho desarrollo urbanístico, presencia de varias minas de oro inactivas y en donde por décadas se ha realizado una extracción superficial de los depósitos fluviales que transporta el río, principalmente en la cuenca baja. Esta extracción de material fluvial ha provocado un cambio en la morfología del cauce acelerando procesos de erosión lateral y regresiva.

En vista que analizar la totalidad de la cuenca del Barranca resultaría un área muy grande para cubrirla durante la elaboración de una tesis de grado, fue conveniente considerar solamente la parte baja de la cuenca, incluyendo la subcuenca del río Jesús, del río Esparza y el cauce principal del río Barranca hasta su desembocadura. El área abarca las comunidades aledañas de Barranca y Esparza, así como zonas con minas abandonadas ubicadas en bajo Barranca; estas últimas zonas, a lo largo del cauce principal del río Barranca, fueron de gran interés para ser consideradas en el estudio, debido a que también la Dirección de Geología y Minas administra gran cantidad de concesiones de tipo Cauce de Dominio Público (CDP).

Este estudio se espera genere información que pueda ser utilizada para reforzar los estudios de cuencas que se realizan en el país, desde diversos enfoques, incluyendo aquellos que miden las tasas de erosión. También al tomar en cuenta la composición química de los sedimentos transportados por las redes de drenaje y determinar las fuentes de origen, permitirán visualizar un modelo mecánico de transporte de los sedimentos, considerando la fuente y características geológicas de la composición de las rocas como las alteraciones físicas y químicas de estas, incluyendo las hidrotermales que, junto con el clima podrían estar influyendo directamente en las tasas de erosión de las cuencas y su influencia en el medioambiente del área de estudio.

Cabe destacar la importancia que tiene el desarrollo de investigaciones en geoquímica aplicada, tanto con fines geoquímicos en exploración mineral como geoambientales, con información accesible para todos los usuarios e instituciones. La producción de mapas geoquímicos regionales por cuencas o por hojas cartográficas, permitiría a las instituciones estatales y privadas interesadas en el tema, tener un mejor control y conocimiento de los niveles o concentraciones de elementos químicos presentes en el territorio nacional. Es de suma importancia caracterizar geoquímicamente los suelos, los sedimentos (tanto fluviales como litorales) y las aguas (superficiales y subterráneas), además, de que se podría disponer de un registro geoquímico de consulta a futuro, con valores base, por si se presentara algún evento de contaminación por una actividad posterior.

Los resultados de la investigación son de interés para la Dirección de Geología y Minas (DGM), ya que se generarán datos que alimentarán la base de datos geológicos de la Institución, para la construcción de mapas geoquímicos regionales que acompañen la cartografía geológica regional del país. De ahí que sea importante establecer colaboraciones entre instituciones públicas principalmente, con el fin de llevar a cabo distintos tipos de investigaciones geológicas, donde se trabaje en conjunto y se mantenga una relación de colaboración, como lo es en este caso el estudio de la presente tesis, con la participación de la Universidad de Costa Rica y la Dirección de Geología y Minas del Ministerio de Ambiente y Energía.

Los resultados de esta investigación serán también de gran utilidad para todas aquellas instituciones, tanto públicas como privadas, que requieran información geoquímica acerca de la composición de las aguas subterráneas tendientes a realizar desarrollos comerciales, inmobiliarios, industriales y agropecuarios. A instituciones como el Ministerio de Salud, la identificación de valores extremos (*outliers*), en donde pueden estar incluidos valores anormales o anomalías geoquímicas, de un elemento potencialmente tóxico, tanto en sedimentos fluviales como en aguas, además, se genera un espacio para futuras investigaciones que puedan desarrollar la ecotoxicología y otras investigaciones en torno a la salud pública con profesionales de diversas áreas. Los resultados de estas investigaciones serían de gran valor científico y técnico a todas aquellas instituciones involucradas en la gestión del recurso hídrico en Costa Rica, tales como: Acueductos y Alcantarillados (AyA), Dirección de Agua (DA), el Servicio Nacional de Aguas Subterráneas, Riego y Avenamiento (SENARA) y municipalidades de la zona, las cuales podrían acceder

a la información generada y tomar decisiones en torno al tema de la protección y tratamiento del recurso hídrico.

1.2. Tema de la Investigación

Estudio Geoquímico Ambiental basado en el análisis químico de los elementos mayores, menores y traza, presentes en sedimentos, aguas y rocas de las cuencas de los ríos Machuca, Jesús María y parte del Barranca, provincias de Alajuela y Puntarenas, Costa Rica.

1.3. Objetivos

General:

- Analizar la geoquímica e hidrogeoquímica por medio del muestreo y análisis de sedimentos fluviales, rocas y aguas, con el fin de proponer una línea base para la gestión de aspectos socioeconómicos y ambientales en las cuencas de los ríos Machuca, Jesús María y parte de Barranca, provincias de Alajuela y Puntarenas, Costa Rica.

Específicos:

- Delimitar la existencia de zonas con concentraciones químicas anómalas o valores extremos en sedimentos y aguas aplicando métodos geoquímicos de procesamiento de datos con el fin de identificar e interpretar las posibles fuentes.
- Comparar los resultados anteriores con estándares nacionales del Reglamento de Suelos Contaminados N° 37757-S del Ministerio de Salud y estándares internacionales como el de la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y el de la Organización Mundial de la Salud (OMS) para definir áreas de toxicidad por suficiencia o deficiencia.
- Determinar afinidades entre elementos mediante métodos estadísticos multivariantes de clasificación de datos geoquímicos con el fin de facilitar su interpretación y sus relaciones con las fuentes.

- Analizar datos hidrogeoquímicos de pozos y nacientes localizados en la zona de estudio para determinar el grado de interacción entre el flujo del agua subterránea y la roca.

1.4. Antecedentes

A lo largo del desarrollo de la geoquímica han existido grandes pioneros en este campo, en donde destacan el americano F. W. Clarke, el ruso V. I. Vernadski y el noruego V. M. Goldschmidt quien definió: “La geoquímica moderna estudia la distribución y cantidades de los elementos químicos en minerales, yacimientos, rocas, suelos, aguas y en la atmósfera y la circulación de los elementos en la naturaleza, sobre la base de sus átomos y iones” (Goldschmidt, 1954).

El presente estudio está orientado a analizar la geoquímica inorgánica principalmente de sedimentos fluviales y aguas, esto con el fin de determinar el paisaje geoquímico del área de manera integral analizando su distribución espacial y concentración. El análisis de rocas será de suma importancia para identificar correlaciones respecto a la proveniencia de los elementos y el efecto que tienen las alteraciones en las concentraciones minerales. Se mencionan a continuación los antecedentes de estudios similares que se han hecho en Costa Rica.

Castillo (1977) realizó un estudio de geoquímica ambiental en la Península de Nicoya, este estudio fue pionero en cuanto a propósitos geoambientales, ya que se habían realizado otros estudios, pero con fines mineros. En un área de 3.000 km² se recolectó una muestra cada 25 km² y los suelos se analizaron por métodos de extracción parcial, por lo que se considera un estudio geoagroquímico. Para el procesamiento cartográfico y estadístico de los datos se utilizó el programa G-EXEC que con sus opciones GLPMAP se obtuvieron los mapas de paisaje geoedafquímico con el método de la media-móvil para minimizar y suavizar la variabilidad de los datos y con GSTAT3 se obtuvo la estadística de estos. Dentro de los resultados se obtuvieron, para diferentes zonas, deficiencias de P, K, Zn y Fe disponibles en la solución del suelo, por el contrario, concentraciones muy altas en K, Ca, Cu, Mn y Fe disponibles y pH generalmente bajos < 6,4 producto de la profunda lixiviación de los suelos.

Dentro de la misma línea de estudios como el descrito anteriormente, Castillo (1978) estudió la geoquímica ambiental del mapa básico de Aguas Zarcas, 1: 50 000. En un área de 500 km² se recolectaron 117 muestras de suelo a una densidad de una muestra cada 4 Km². Las muestras se recolectaron en dos horizontes: uno superficial y otro profundo y se analizaron por métodos de extracción parcial; se utilizó el sistema G-EXEC para el manejo de datos, el programa GLPMAP para hacer los mapas y con el programa GSTAT3 se determinaron los parámetros estadísticos. El estudio reveló que para elementos como K, Ca, P, Mg y Cu disponibles hay una relativa alta correlación positiva y baja en pH, Al, Mn, Zn y Fe disponibles. También se encontraron deficiencias en los elementos Ca, P, Mg, Cu, Zn y Mn de acuerdo con los niveles críticos reportados. En dicho estudio, fue observada una tendencia de los elementos a concentrarse en los horizontes superficiales del suelo, en donde los suelos derivados de la Formación Aguacate tienden a presentar una mayor concentración de Cu y Zn, mientras que los suelos derivados de la Formación Buenavista tienen a presentar mayor concentración de los elementos P, Ca, Mg, K, Fe y Mn. Para suelos derivados de ambas formaciones, a mayor profundidad, presentan una tendencia de descenso paulatino en K, Fe, Cu, Zn y Mn a profundidad.

Rojas (1979) efectuó un estudio acerca de la hidrogeoquímica del Acuífero de Barranca con el fin de evaluar la calidad y evolución química del acuífero, se realizaron 66 exámenes fisicoquímicos en tres períodos de muestreo 1972, 1973 y 1978, posteriormente se efectuaron los balances iónicos, índices hidrogeoquímicos para hacer mapas gráficos y tablas, como los diagramas de Piper y Durov y mapas de isoquímicas. El acuífero de Barranca se encuentra en la planicie costera de Puntarenas formada por depósitos aluviales y litorales. Dentro de los resultados que obtuvo el autor en este estudio se encuentra que las aguas de dicho acuífero evolucionan por intercambio iónico de bicarbonatadas cálcicas a bicarbonatadas magnésicas y bicarbonatadas sódico-potásicas y por intrusión salina o cloruradas sódico-potásicas. También se identificó al Fe total como el principal problema en cuanto a contaminación química y se determinó que los factores que alteran la potabilidad el agua son la intrusión marina, la reducción de sulfatos y la contaminación por vertidos superficiales, determina que la calidad del agua para consumo humano es potable en ausencia de fenómenos modificadores con excepción del fluoruro que presenta concentraciones menores a las recomendadas por la O.M.S.

Castillo & Marín (1983) realizaron un estudio relacionado con un proyecto de prospección de uranio en Costa Rica a cargo de la Corporación Costarricense de Desarrollo (CODESA)

y el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). Se realizaron mediciones radiométricas a lo largo de todo el territorio nacional por medio de un espectrómetro GIS-5 y tres escintilómetros BGS-1SL, se mejoró el mapa radiométrico zoneográfico y se generó el primer mapa radiométrico de la hoja de Liberia con curvas de isorradiactividad cada 10 conteos por segundo (Castillo & Marín, 1983). Como parte de los resultados de este estudio se determinó que los valores más altos de radioactividad se distribuyen en la parte central de país (Cordillera y Campo Volcánico Central y estribaciones de la Cordillera de Talamanca), los valores medios se localizan en zonas generalizadas y los bajos las partes sureste, norte y este del territorio nacional.

Marín (1983) realizó un levantamiento geoquímico regional en un área de 1800 km², en la parte central de la provincia de Guanacaste, con base en la recolección de muestras de roca, sedimento fluvial y suelo, con una densidad promedio de una muestra por cada 15 km². Se analizaron los elementos Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Fe, Ag y Pb utilizando una extracción total con ácido nítrico concentrado y para los suelos se utilizó una extracción débil para pH, P, K, Ca, Mg, Al, Fe, Cu, Zn y Mn. Con los resultados de los análisis se realizaron mapas geoquímicos y edafquímicos de cada elemento analizado con el programa GLPMAP de G-EXEC y con el método de Lepeltier (1969) se determinaron zonas anómalas de interés para la exploración minera de detalle; además, se calcularon los parámetros de la estadística básica y se realizó el análisis de la varianza para determinar la variabilidad del muestreo y la analítica de laboratorio. El autor dentro de las conclusiones señala que el método de trabajo relacionado con el muestreo, preparación de muestras, análisis químicos y procesamiento de datos es eficaz y recomendable para extenderlo a la totalidad del país.

Es importante resaltar el estudio efectuado por el Laboratorio Los Álamos (Los Álamos *et al.*, 1987), de los Estados Unidos, con la colaboración de la Escuela Centroamericana de Geología de la Universidad de Costa Rica y el Ministerio de Industria, Energía y Minas, representado por la Dirección de Geología y Minas. Este fue un reconocimiento geoquímico regional de los cuadrángulos San José y Golfito, escala 1:200000, con el propósito de ubicar mineralizaciones auríferas principalmente. Se recolectaron muestras de sedimento fluvial que fueron lavadas en los sitios de muestreo y posteriormente la fracción recuperada -80[#] fue analizada químicamente para determinar 46 elementos químicos. En este estudio se determinaron concentraciones altas de Au, As y Sb en el río Machuca, las altas concentraciones de Au (0,55 ppm), Ag (11 ppm) y As (3175 ppm) podrían ser derivadas como producto de actividades mineras río arriba, también al tipo de lavado y concentrado

de la fracción clástica la cual podría elevar las concentraciones de elementos que no necesariamente reflejan las concentraciones en estado natural.

Vásquez (1989) realizó un estudio titulado “Análisis estadístico de datos geoquímicos de sedimentos fluviales de tres depósitos epitermales de oro, Cordillera de Tilarán-Montes del Aguacate, Costa Rica”. Se utilizaron datos geoquímicos que fueron parte del Proyecto COS/83/T02 de Naciones Unidas, abarcando tres distritos mineros. Se realizaron métodos de análisis exploratorio (EDA), diagramas de caja (*boxplot*) de elementos y métodos multivariados de análisis de factores (*factor analysis*) en la interpretación de los datos. El estudio determinó que el método de muestreo y preparación de las muestras es fundamental para identificar elementos indicadores que pueden tener un límite de detección muy bajo, en donde el As resultó ser un buen indicador de los depósitos epitermales. Las diferencias entre las áreas mineralizadas y no mineralizadas fueron evidenciadas, no se presentaron variaciones regionales importantes debido a la uniformidad geológica, se da un predominio de dispersión por disgregación mecánica de rocas y suelos favorecido por el fuerte relieve sin barreras geoquímicas. Se concluyó que el análisis multivariable referido al análisis de factores resulta un método efectivo para el análisis de datos geoquímicos, y en donde además se determinaron los elementos indicadores Au, As, Ag, Sb, Hg y Pb.

Herrera (1990) realizó un estudio acerca de la geoquímica ambiental y geopedología de los suelos en el Valle Central occidental, con el fin de caracterizarlos y clasificarlos de acuerdo con la litología, mediante la recolección de muestras y análisis posterior de cuatro órdenes de suelos entre los que destacaron: entisoles, inceptisoles, vertisoles, alfisoles, lo cual sirvió de fuente de referencia para la interpretación de la fertilidad de estos, basada en la determinación de las principales variables químicas de fertilidad, dentro del campo de la geoquímica ambiental aplicada a la agricultura. Para la geoquímica ambiental se realizaron mapas de isoconcentración para elementos totales por medio de mapas edafoquímicos suavizados o interpolados con la media móvil ponderada, utilizando el programa G-EXEC. En cuanto al horizonte “B” (1,0+/- 0.05 m) se determinó que los suelos derivados de formaciones sedimentarias presentan altas concentraciones de Al, Ca y K, los de origen volcánico, como los del Grupo Aguacate, muestran altas concentraciones de Cu, Mn, Fe, Mg y Ti, y los de origen piroclástico muestran un comportamiento deficiente en esos elementos.

Castillo (1997) en su libro Recursos Minerales de Costa Rica describe el distrito minero Esparza-Aguacate, presente en la zona de estudio, localizado en el extremo sureste de la

Cordillera Tilarán-Aguacate dentro de las provincias de Puntarenas y Alajuela. Dentro de las minas más importantes en este distrito se encuentran: Santa Clara, Rudín, Cuarenta Leones, Moncada y Buena Suerte dentro del sector de Esparza, en el sector del Aguacate se encuentran: La Unión, Sacra Familia y la Compañía. Estas minas están caracterizadas por brechas, lavas y tobas de composición andesítica, andesítica-basáltica a basáltica del Grupo Aguacate cruzadas por vetas de cuarzo aurífero y estructuras de tipo *stockwork* (Castillo, 1997). Las leyes en las minas del sector de Esparza oscilan entre 2,0-120,0 gAu/t y 10,0-30,0 gAu/t (U.S.G.S, 1987). En el sector del Aguacate las leyes rondan entre los 0,02-1,96 oz/t (OEA,1978).

Ruiz (2004) realizó un estudio acerca del drenaje ácido en minas auríferas en explotación, y además sirvió para efectuar una propuesta de protocolo y evaluación de la generación de drenaje ácido en el sector minero. El drenaje ácido de mina (DAM) se produce cuando los minerales sulfurosos se oxidan al quedar expuestos en el aire y luego son catalizados por procesos biológicos. El DAM es uno de los principales problemas ambientales en el sector minero, pero también puede ser producido por procesos naturales, razón por la cual se le llama drenaje ácido de roca (DAR). La investigación realizó un estudio en las minas “Tres Hermanos” y “El Recio” en el distrito minero de Abangares y la mina “Bellavista” en el distrito minero de Miramar, todas con problemas de drenaje ácido. Hay distintas metodologías para controlar la problemática del DAM, el objetivo de la investigación fue proponer una solución viable en Costa Rica. Dentro de los resultados se determinó que el “Método Estándar” de la EPA “*Field and Laboratory Methods Applicable to Overburden and Minesoils*”, EPA-600/2-78-054, 203 pp (1978) resultó ser la herramienta adecuada para la predicción del drenaje ácido en las minas, es un método rápido, fácil de aplicar, accesible y económicamente rentable.

Mixa *et al.* (2011) estudiaron la génesis de las mineralizaciones de oro en Costa Rica, en la cordillera de Tilarán y, a la vez, efectuaron exploración geoquímica en dicha región. Utilizaron la metodología de muestreo basada en sedimentos fluviales y en el análisis de metales pesados e identificación de minerales, además de obtener información geológica y estructural. Identificaron que las mineralizaciones de oro en vetas de cuarzo forman parte de una gran estructura con dirección NW-SE en correspondencia con la cordillera de Tilarán, estas están relacionadas con fallas y fracturas controladas por estructuras extensionales, principalmente locales, de tipo corte de *Riedel*, en las direcciones NE-SW, N-S a NNW-SSE. Además, identificaron que Ag, Sb, As, Pb y Hg son los elementos que

exhiben correlaciones positivas significativas con el Au; la edad de la mineralización fue estimada entre 6.0 y 2.1 Ma.

Kycl *et al.* (2012) en un informe de los mapas geológicos de Miramar, Juntas y Chapernal, escala 1:50 000, fue suministrada información importante con relación a la geoquímica del área de estudio. La investigación fue realizada con la cooperación técnica del Servicio Geológico de la República Checa y la Dirección de Geología y Minas. En la parte de contaminación ambiental del informe realizado, fueron recolectadas 438 muestras de sedimentos fluviales en la zona de estudio y posteriormente analizadas químicamente para 36 elementos químicos, entre los cuales se seleccionaron Hg, As, Cd y Pb como elementos que poseen un mayor impacto en la calidad del medio ambiente y en la salud humana; además, se colectaron 35 muestras de aguas superficiales y subterráneas. Se encontraron, en la mayoría de las muestras de sedimento fluvial, concentraciones altas de Hg y As, en Hg un valor máximo de 1,99 ppm y As de hasta 3273,6 ppm. Fue determinado que no necesariamente tienen un origen antropogénico, ya que las concentraciones de Hg en vetas de la zona reportaron concentraciones de hasta 2 ppm, en donde el Hg y el As, entre otros elementos, forman parte de la constitución primaria de los minerales que se asocian a las mineralizaciones de Au y se encuentran en la naturaleza en forma natural.

González (2015) realizó un estudio en el río Barranca con el fin de emitir directrices que ayuden a la estabilización y recuperación del cauce en el sector de concesiones mineras tipo Cauce de Dominio Público (CDP). En dicha investigación fue determinado que existe un desarrollo de erosión lateral del cauce, erosión regresiva y descendente, debido a la recarga y a la inexistencia de una profundidad fija a la cual extraer, esto provocó, por consiguiente, la degradación física del río, además de la incisión en profundidad lateral del cauce, desestabilización de taludes, abandono de canales y de llanuras de inundación, exposición del basamento y afectación a la infraestructura. Además, fue propuesto el establecimiento un perfil de equilibrio que permita una regulación estricta de las concesiones vigentes, calcular la recarga potencial y dar seguimiento a los sistemas de tratamiento de aguas residuales.

Aguilar (2017) estudió el drenaje ácido de roca en la Ruta Nacional 27, realizó una caracterización geológica e identificación del drenaje en los kilómetros 37 y 48. Los sitios estudiados presentan evidencias visuales de drenaje ácido tanto en rocas como en suelos, concreto, acero y mallas metálicas expuestos en los cortes de carretera. Se determinó que la presencia de depósitos volcánicos andesíticos está asociada a la Formación Grifo Alto

del Grupo Aguacate, los cuales están atravesados por fallas que podrían estar relacionadas con alteración hidrotermal con depósitos de sulfuros, además de generación de silificación y arcillitización por metasomatismo. Los materiales expuestos a las condiciones de clima tropical y la interacción de sulfatos producto de la alteración hidrotermal con agua y oxígeno generaron las condiciones idóneas para la producción de drenaje ácido de roca y el consecuente impacto en la inestabilidad de los taludes de la carretera.

2. Marco teórico de referencia

2.1. Hipótesis

Tabla 1. Resumen de la hipótesis.

Alteración con mineralización aurífera	Se espera encontrar un enriquecimiento en los siguientes elementos: Au <~0,05 ppm, As > ~2 ppm, Sb >~0,2 ppm, Zn >~70 ppm, Cu >~55 ppm, Pb >~12,5 ppm, Fe >~5,6x10 ⁴ ppm, Hg >~0,08 ppm, S >~260 ppm, Ag >~0,07 ppm.
Alteración silícica	Se espera encontrar un enriquecimiento en los siguientes elementos: Ag >~0,07 ppm, Pb >~12,5 ppm, Cu >~55 ppm, As >2 ppm, Sb >~0,2 ppm, Mo >~1,5 ppm, Bi >~0,17 ppm, Au >~0,05 ppm
Alteración caolinítica, alunitica, argílica y sericítica	Se espera encontrar un enriquecimiento en los siguientes elementos: Ca >~41000 ppm, Na >~24000 ppm, Mg >~23000 ppm, Al >~82000 ppm, K >~21000 ppm, Ba >~425 ppm.
Volcánico sin alteración	Se espera encontrar un enriquecimiento en los siguientes elementos asociadas a rocas volcánicas máficas: Mg >~45000 ppm, Fe >~86000 ppm, Ti >~9000 ppm, Mn >~1500 ppm. Para rocas volcánicas ácidas o félsicas se espera encontrar un enriquecimiento de elementos como Si >~32,3x10 ⁴ ppm, K >~33000 ppm, Na >~28000 ppm, Al >~77000 ppm y P >~700 ppm.
Sedimentario	Se esperaría tener con un enriquecimiento en Ca >~41000 ppm asociado a presencia de calcita en la cementación de las rocas sedimentarias clásticas y presencia de fósiles, por otro lado cuando la cementación es silíceo se espera un enriquecimiento en Si >~ 23,8x10 ⁴ ppm; la presencia de materia orgánica, lutitas y carbón/lignito puede enriquecer concentraciones de elementos como Al >~82000 ppm, Ag >~0,1 ppm, As >~6,6 ppm, Au >~0,05 ppm, Bi >~0,17 ppm, Cd >~0,3 ppm, Mo >~2 ppm, Ni >~95 ppm, Pb >~20 ppm, Sb >~1,5 ppm, V >~130 ppm, Zn >~80 ppm.
Antrópico	Si se encuentran algunas anomalías en zonas cuya estadística y disposición geográfica no se asocian con la geogenia, y a la vez se encuentran en zonas con mayor actividad antrópica como zonas urbanas, industriales y agrícolas, se esperaría tener concentraciones altas de algunos elementos como por ejemplo Hg >~0,5 ppm, Sb >~2 ppm, As >~5 ppm, Ba >~150 ppm, Cd >~1,3 ppm, Co >~25 ppm, Cu >~20 ppm, Cr >~2 ppm, Mo >~30 ppm, Ni >~30 ppm, Ag >~2 ppm, Pb >~72 ppm, Se >~5 ppm, Tl >~0,04 ppm, V >~52 ppm, Zn >~300 ppm.
Se esperaría encontrar valores bajos provenientes de rocas ultramáficas en elementos como Cr <~2000 ppm, Co <~150 ppm y Ni <~2000 ppm, también elementos de tierras raras y otros	

provenientes de rocas volcánicas tanto ígneas como plutónicas, como por ejemplo **B**<~10 ppm, **W**<~1,5 ppm, **U** <~5 ppm, **Th**<~9,6 ppm, **La**<~25 ppm, **Tl**<~0,45 ppm, **Sc**<~22 ppm, **Te**<~0,05 ppm, **Ga**<~0,5 ppm, **Sr**<~375 ppm.

Los valores de concentración utilizados para identificar enriquecimientos de elementos químicos se tomaron de Krauskopf (1967) y Levinson (1974), que establecen los valores promedio de los elementos en la corteza, granitos, basaltos, rocas ultramáficas y rocas sedimentarias; las asociaciones minerales se derivaron de datos de Goldschmidt (1954) y Castillo (1986).

También se utilizaron los valores de prevención del reglamento de suelos contaminados N° 37757-S (2013) del Ministerio de Salud para referirse a las concentraciones antrópicas, ya que no existe en el país un reglamento con valores guía para sedimentos fluviales.

2.2. Ubicación geográfica

El área de interés se encuentra localizada en la región del Pacífico Central, entre las provincias de Puntarenas y Alajuela; comprende las cuencas que forman parte de los ríos Machuca, Jesús María y parte del Río Barranca, desde los alrededores de Bajo Barranca hasta la desembocadura en el golfo de Nicoya. El área de estudio tiene una superficie aproximada de 494 km² delimitando ambas cuencas hidrográficas, Jesús María y parte de Barranca.

En la cuenca del río Jesús María desemboca el río Machuca, localizado al sur de la cuenca, el cual tiene como tributario al río Surubres y otras quebradas tributarias de este. Más al sureste de la cuenca del río Jesús María se extiende el río Cuarros que desemboca en este muy cerca de su desembocadura cerca de Tivives. Al norte de la cuenca del río Jesús María fluye el río Paires, que confluye con la cuenca del río Jesús María a la altura del poblado de Poza Redonda (ver figura 3). En el lado norte del área de estudio discurre el río Barranca hasta su desembocadura con el océano Pacífico, que tiene como tributario, en la parte más elevada de la cuenca, al río Jesús, el cual confluye cerca de Bajo Barranca (ver figura 3).

2.3. Clima

Los datos climáticos de precipitación y temperatura procesados de las estaciones 80002 en San Miguel de Barranca y 82013 en la Trinidad Vieja de Orotina, en un período de 48 años (ver figura 1), muestran un patrón climático de la zona característico de la región Pacífico Central, con una época seca que se extiende desde diciembre hasta marzo-abril, posteriormente a partir de mayo se incrementan las precipitaciones hasta junio, donde se

aprecia una disminución de estas en el mes de Julio probablemente debido al veranillo de San Juan, que en esta zona específica se aprecia levemente. A partir de agosto se evidencia un incremento en la precipitación hasta alcanzar los valores más altos en septiembre y octubre considerados como los meses más lluviosos en el clima pacífico, en el mes de noviembre se observa una disminución considerable en la precipitación hasta el mes de diciembre donde comienza la época seca en el Pacífico.

Los valores de temperatura más altos promedio coinciden con la época seca, con dos picos en marzo y abril (28° C), posteriormente los valores decrecen un poco en la época lluviosa y se mantienen un poco constantes con un leve incremento en agosto. La temperatura mínima promedio presenta una tendencia ligeramente constante, no varía mucho y se mantiene entre 15° C y 20° C.

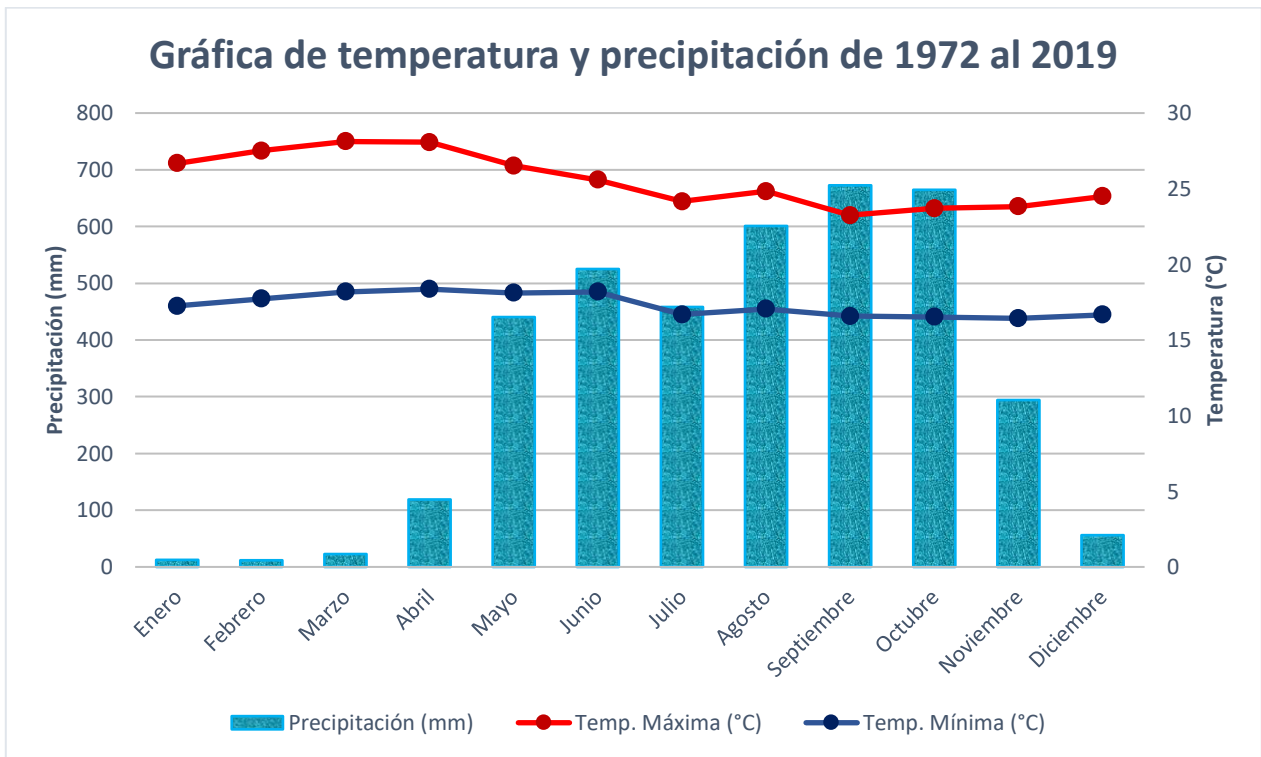


Figura 1. Gráfica de temperatura vs precipitación, con datos de las estaciones meteorológicas 80002 en San Miguel de Barranca y 82013 en la Trinidad Vieja de Orotina, en un período de 48 años.

La tendencia general de la precipitación, ilustrada en la figura 2 con una línea morada, comienza con un leve decrecimiento desde 1971 hasta aproximadamente 1995,

posteriormente se aprecia un crecimiento hasta 2005, donde la tendencia hasta el momento tiende a decrecer, sin embargo, se desconoce si ese comportamiento se va a mantener durante las próximas décadas. Algunos picos inferiores como en 1977, 1982, 1997 y 2015 se asocian con eventos fuertes de El Niño, correspondiente con la fase cálida de la oscilación interanual El Niño Oscilación del Sur (ENOS), el más notorio es el de 2015 el cual presenta el valor más bajo de precipitación anual, y se correlaciona con un evento Niño extraordinario. Lo más relevante que se puede interpretar en la gráfica es que hay una tendencia al decrecimiento, la cual, de acuerdo con los datos obtenidos hasta el momento, se ha mantenido por más de una década, en otras palabras, la precipitación ha venido disminuyendo en la zona de estudio, lo cual puede provocar sequías más prolongadas, disminuir los caudales de los ríos y por ende la erosión hídrica.

**Gráfica de precipitación anual desde 1971 hasta 2018, estación 82001
Guadalupe de Esparza, Pacífico Central, Costa Rica.**

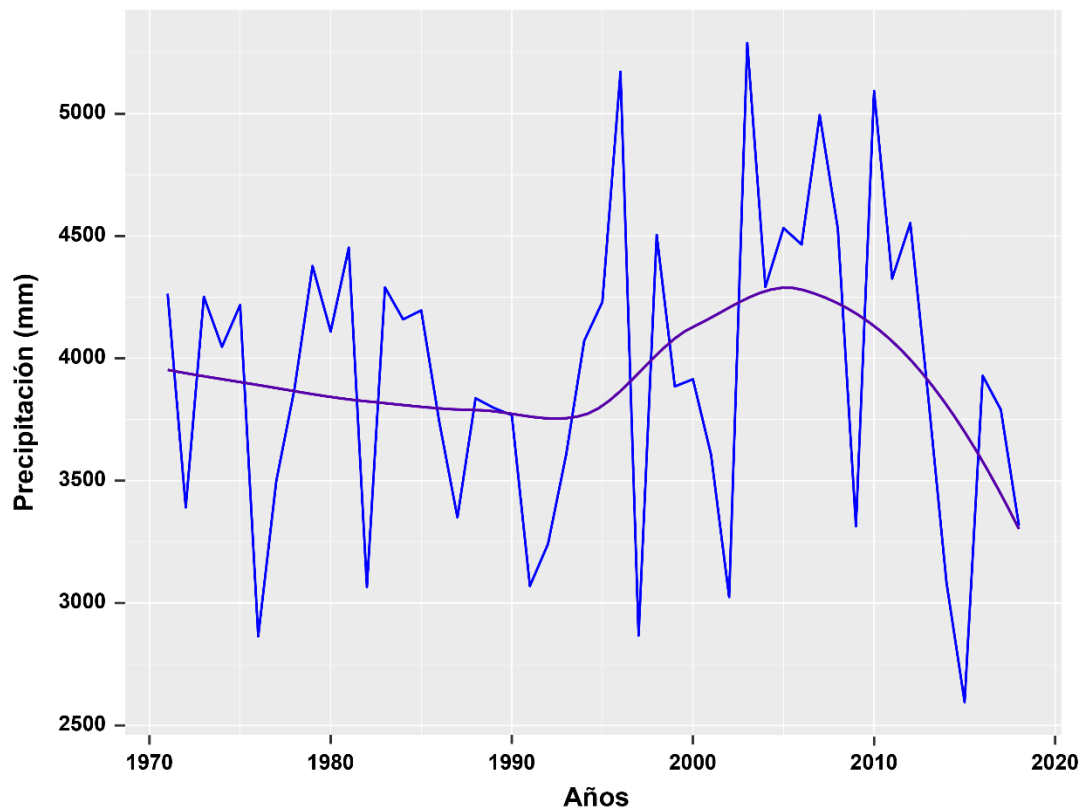


Figura 2. Gráfica de precipitación anual (1971-2018) con datos de la estación 82001 ubicada en Guadalupe de Esparza.

Mann-Kendall es un método no paramétrico el cual se utiliza para procesar una serie de tiempo $Z(t)$ basada en la correlación de rango de Kendall de $Z(t)$ y T , dentro de las variables que se utilizan se encuentran tau (tau estadística de Kendall), p (pvalue o valor de p de dos caras), S (puntuación de Kendall), D (denominador, $\tau=S/D$) y $vars$ (varianza de S) (McLeod, 2011). En general el signo de tau indica la dirección de la tendencia, positivo es creciente y negativo decreciente; el valor de p indica la significancia de la tendencia, donde 0,05 o 5% se establece el nivel de significancia (Ali et al., 2019), el valor menor a este umbral indica que la tendencia es significativa, si es mayor indica que la tendencia no es significativa.

Al aplicar el método de Mann-Kendall con los datos de la figura 2, para determinar si existe una tendencia general de crecimiento o decrecimiento en los datos, se obtuvieron los siguientes valores, $\tau= 0,039$ y $pvalue= 0,702$, el valor de tau nos indica un valor positivo equivalente a una tendencia creciente (aumento de la precipitación con el tiempo), sin embargo, el valor de p es mucho mayor que el nivel de significancia de 0,05 (Ali et al., 2019), por lo tanto, la tendencia no es significativa, es decir no hay un cambio uniforme estadísticamente significativo en la variable durante todo el período de tiempo considerado. Es importante mencionar que para esta población de datos en particular no se obtuvo una tendencia estadísticamente significativa, sin embargo, es posible que no haya suficiente poder estadístico (datos) para identificar esa tendencia.

2.4. Fisiografía e hidrografía

A nivel provincial, el área de estudio se ubica entre las provincias de Alajuela y Puntarenas, a nivel cantonal abarca los cantones de la parte sur de San Ramón, sureste de Puntarenas, noroeste de Garabito y principalmente los cantones de Esparza, San Mateo y Orotina. Del cantón de San Ramón comprende la parte sur del distrito de Piedades Sur, el distrito de Santiago y el de San Rafael. Del cantón de Esparza incluye principalmente los distritos de Macacona, San Rafael, Espíritu Santo, San Juan Grande y parte del distrito de San Jerónimo. Del cantón de Puntarenas abarca parte del distrito de Barranca. Del cantón de San Mateo considera los distritos de Jesús María, San Mateo y Desmonte. Finalmente, del cantón de Orotina abarca los distritos de Ceiba, Coyolar, Mastate, parte de Orotina y de Hacienda Vieja. En la figura 3 se delimita el área de estudio con los ríos y poblados principales que identifican la zona de trabajo.

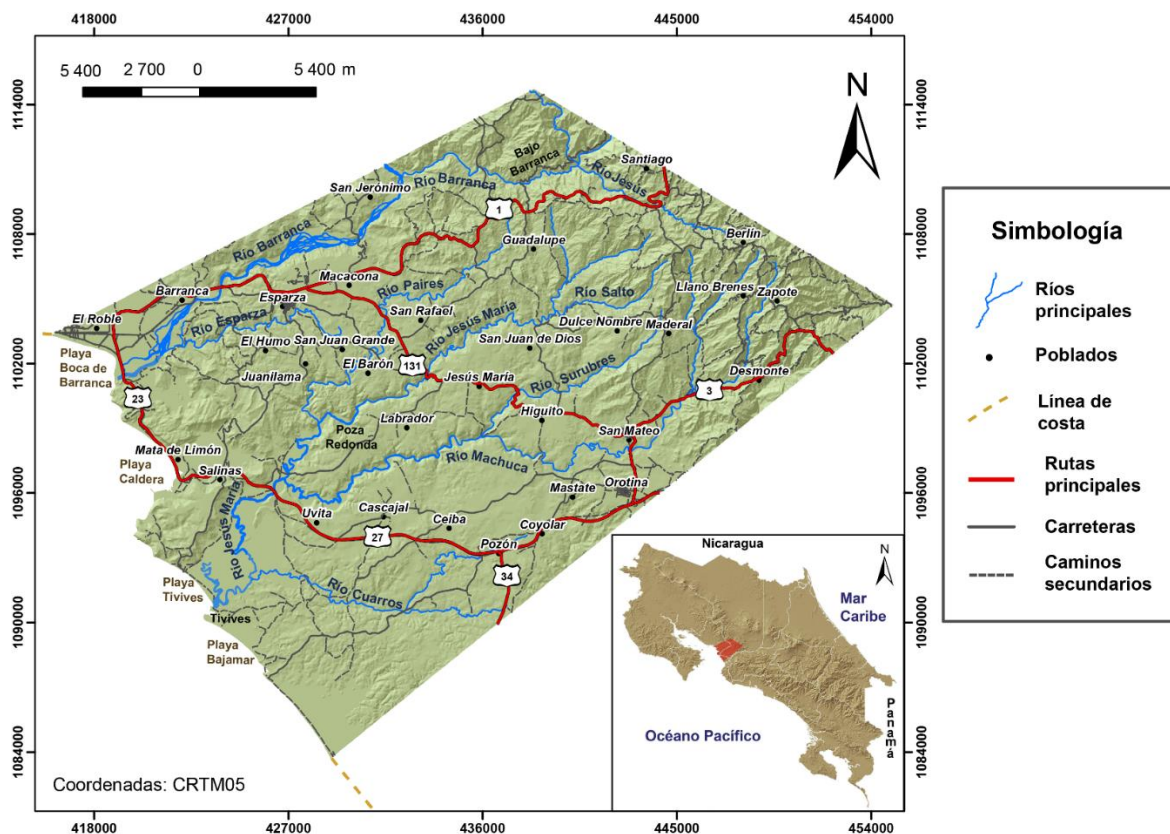


Figura 3. Mapa de ubicación del área de estudio.

Las cuencas de estudio se ubican en la vertiente pacífica y ambas desembocan en el Golfo de Nicoya, en la figura 4 se detalla el mapa con las cuencas y subcuencas identificadas con distintos colores, junto con el muestreo de sedimentos fluviales realizado. La cuenca del río Jesús María cubre una extensión de aproximadamente 343,94 km², los principales cauces de la cuenca corresponden con los ríos Quebrada Honda, Machuca, Surubres, Salto, Agua Agría, Paires, Cuarros y Jesús María. Los valores de sedimentación en la cuenca del río Jesús María varían entre las 10 ton/ha a más de 40 ton/ha, la parte alta de la cuenca presenta los niveles más bajos de sedimentación de 10 ton/ha, en la parte media los valores rondan entre las 10 ton/ha a 40 ton/ha (los valores más altos > 40 ton/ha corresponden con las subcuencas de los ríos Paires, Agua Agría y Salto), finalmente la parte baja los niveles van de 20 a más de 40 ton/ha, considerado un alto grado de sedimentación (Faustino *et al.*, 2011). El río Jesús María tiene una longitud aproximada de 38 km y lo alimentan las quebradas Obispo, Salitre, Vueltas, Salitral, Barón, Cascabel y las siguientes subcuencas:

- Subcuenca del río Quebrada Honda: el río nace en las cercanías del pueblo Zapote, en la hoja topográfica de Río Grande. Tiene una longitud de aproximadamente 6,3 km y entre sus tributarios tiene a las quebradas Robles, Zapote, Honda, Fierro y río Negro.
- Subcuenca del río Machuca: el río Machuca nace en las cercanías del poblado de Berlín en los Montes del Aguacate, en la hoja topográfica de Río Grande, 1:50000. Tiene una longitud de aproximadamente 35,5 km. Entre sus tributarios se encuentran algunas subcuencas como el río Quebrada Honda y el río Surubres, también el río Centeno, lo alimentan las quebradas: Calera, Llano Brenes, Ojochal, San Juan Uno, Granados, Chavarría, Seca, Vargas, López, Pital, Santo Domingo, Cuatro Esquinas, Izarco, Ramadas, Zúñiga, Yizcaíno, Rastro, Guayabal, Zota, Salitral, Ceiba, Grande, Cabuya, Barranquita, Quina, Juliana y Batista.
- Subcuenca del río Surubres: el río Surubres nace cerca del poblado de Dulce Nombre, en la hoja topográfica Barranca, 1:50000. Tiene una longitud de aproximadamente 11,6 km y entre sus tributarios se encuentran el río Surubritos, Queb. Lolo, Queb. Tina, Queb. La Cruz, Queb. Garabito y Queb. Chumical.
- Subcuenca del río Salto: el río Salto nace cerca del cerro La Lana (Tinajita), en la hoja topográfica Miramar, 1:50000. Tiene una longitud de aproximadamente 6,8 km y lo alimentan las quebradas Pizarra, Espavel y Dulce Nombre.
- Subcuenca del río Agua Agria: el río Agua Agria nace aproximadamente a un 1 kilómetro al sur del poblado de Río Jesús, en la hoja topográfica Miramar, 1:50000. Tiene una longitud de aproximadamente 5 km y tiene como tributario a la quebrada La Veta.
- Subcuenca del río Paires: el río Paires nace cerca de Angostura en el mapa topográfico Miramar, 1:50000. Tiene una longitud aproximadamente de 22 km y lo alimentan las quebradas Angostura, San Lucas, Turbina, Acequia, Pairitos y Tablas.
- Subcuenca del río Cuarros: el río Cuarros nace cerca en la parte baja de la cuenca del río Jesús María, cerca de los poblados de Limonal, Santa Rita y Piedras de Fuego, en la hoja topográfica Barranca, 1:50000. Tiene una longitud aproximada de 12 km y entre sus atributos se encuentran las quebradas Chanto, Comarcuabe, Piedras de Fuego, Santa Rita, Mollejones, Chica, Pozón. Diablo y Túnel.

La totalidad de la cuenca del río Barranca originalmente es más grande que la propuesta en este estudio. El área de estudio de la cuenca Barranca cubre aproximadamente 150,03 km² y comprende principalmente la desembocadura principal del río Barranca y el río Jesús. Se delimitó esta cuenca con el objetivo de que funcione como comparación con respecto a la cuenca del río Jesús María. En el área delimitada, el río Barranca tiene una longitud de aproximadamente 29,3 km y lo alimentan el río Jesús, río Las Vueltas, río Potrerillos, río Guatuso, río Esparza, y las quebradas El Chorro, Gata, Guapinol, Llana, Carmen, Esquivel, la Pita, Honda, Barrante, Jiménez, Pinchante, Pastor, Tejar, Monos y Mina.

- Subcuenca del río Jesús: el río Jesús nace cerca del poblado de Berlín en los Montes del Aguacate, en la hoja topográfica Naranjo, 1:50000. Tiene una longitud aproximada de 9,4 km y entre sus atributos se encuentran las quebradas Cruz, Cascada y Conejo.
- Subcuenca del río Esparza: el río Esparza nace cerca del poblado Esparza, en la hoja topográfica Barranca, 1:50000. Tiene una longitud aproximada de 11,8 km y entre sus atributos se encuentran las quebradas Mora, Laguna, Zopilota, Cura, Juanilama, Ajengibral, Honda, San Lucas y Poza.

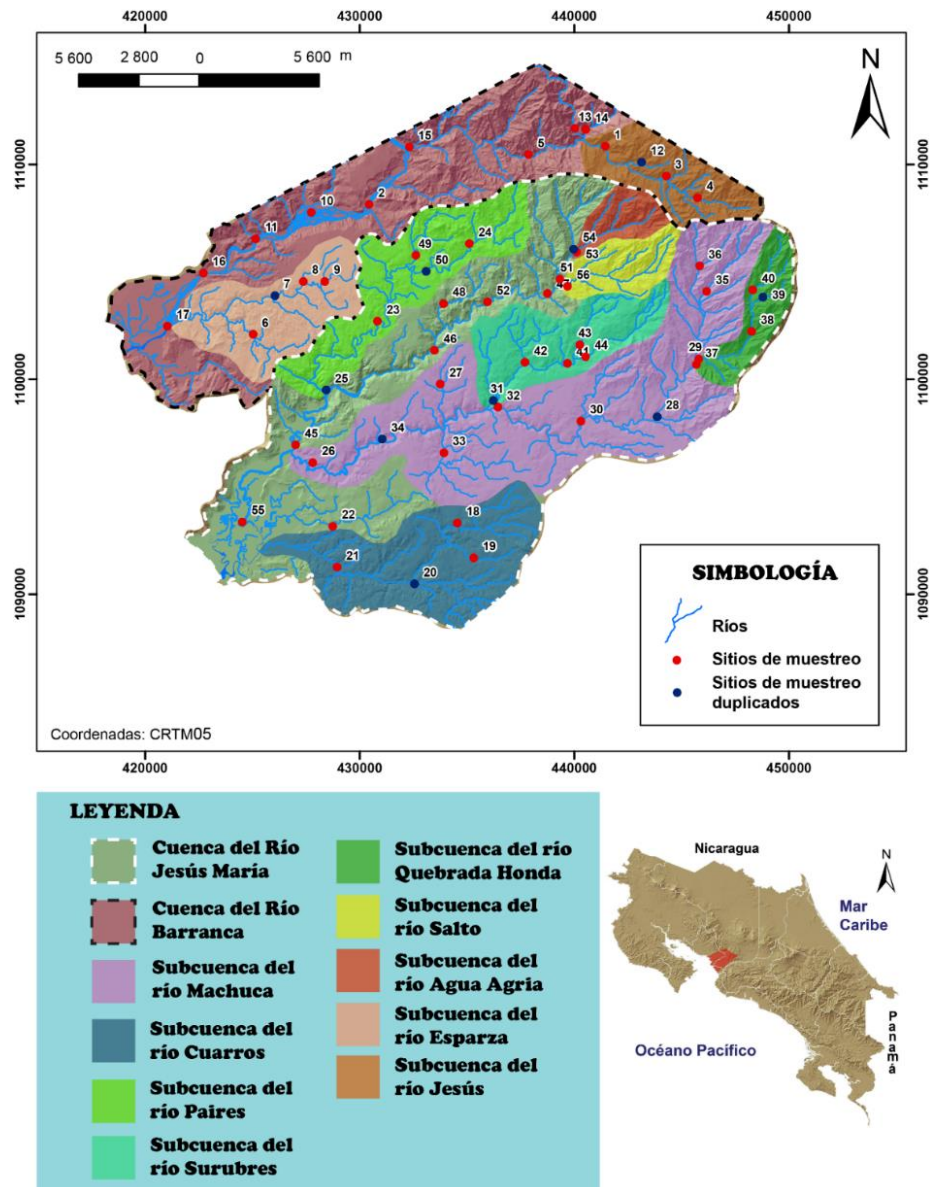


Figura 4. Mapa de cuencas y subcuencas con la distribución del muestreo de sedimentos fluviales.

2.5. Geología regional y local

Desde una perspectiva regional, la geología del área de estudio se compone principalmente de rocas y productos volcánicos derivados del vulcanismo del Mioceno y del Pleistoceno caracterizado por lavas, tefras, *debris avalanches* y *debris flows*. Las unidades sedimentarias que abarcan principalmente el suroeste del área de estudio se componen mayoritariamente de areniscas, lutitas, conglomerados litorales, sublitorales y fluvio-continuales, tobitas y brechas. Localmente la geología se detalla en las siguientes formaciones:

Rocas sedimentarias

Formación Punta Carballo: Attwood (1882) hace las primeras menciones de la formación describiendo la existencia de areniscas calcáreas y areniscas oscuras, Romanes (1912) describe una amplia variedad de sedimentos muy fosilíferos al SE de la desembocadura del río Barranca. MacDonald (1920) la designa como “serie de arenisca caliza de Punta Carballo” describe litológicamente compuesta por areniscas, calizas y conglomerados. Dengo (1961, 1962) describe la litología compuesta por bancos gruesos de areniscas calcáreas con abundancia de moluscos fósiles y capas de conglomerados. Inicialmente fue Madrigal (1970) quien subdividió la Formación Punta Carballo en dos miembros: Miembro Inferior Mata de Limón y Miembro Superior Punta Carballo.

Miembro Icaco: Denyer *et al.* (2003) describen su litología compuesta por intercalaciones de estratos de areniscas (gruesa gris verdoso con mucha presencia de *Thalassinoides* y *Ophiomorpha nodosa*) con gran cantidad de foraminíferos planctónicos y lutitas de color gris y le asigna una edad del Mioceno Inferior a este miembro.

Miembro Mata de Limón: Madrigal (1970) lo describe como una secuencia de sedimentos volcánicos estratificados donde dominan las limonitas y areniscas tobáceas que se estratifican con brechas y conglomerados, Kuijpers (1979) y Sprechman (1984) describen la existencia de conglomerados predominantemente angulares, areniscas verdes constituyen volcaneritas y arcillas rojas. Denyer *et al.* (2003) lo caracteriza como rocas volcaniclasticas incluyendo brechas conglomerádicas, areniscas y limonitas con coloraciones de rojo/morado a verdoso y le asigna una edad Mioceno Inferior.

Miembro Roca Carballo: Kuijpers (1979) describe el Miembro Roca Carballo constituido por elementos volcaniclasticos como volcarenitas y volcaruditas colores grises a verdes y en su base colores rojos, Sprechman (1984) nota una capa constituida por una toba vítrea blanca que hacia su techo pasa gradualmente a volcarenita con una capas de conchas constituidos por sedimentos barrosos con fósiles de bivalvos y gastrópodos, finalmente Denyer *et al.* (2003) le da descripción reconociendo tres facies: Facies Río Paires, Facies Doña Ana y Facies Caldera, las caracteriza como alternancias de areniscas medias a finas color gris verdoso y pardo oscuro alteradas con presencia de foraminíferos, intercalaciones de conglomerados de areniscas finas tobáceas y areniscas muy finas con materia orgánica; secuencia de areniscas volcaniclasticas de grano medio gris verdosas con intercalaciones

de areniscas conglomerádicas y conglomerados con mucha materia orgánica vegetal, además le asigna una edad que varía desde el Mioceno Inferior al Mioceno Medio.

Miembro Paires: intercalaciones de areniscas un poco calcáreas, tobas violáceas, brechas finas con fragmentos volcánicos, presenta laminación cruzada y paralela con icnofósiles, Sobreyace al Miembro Roca Carballo y es sobreyacida de forma discordante por las vulcanitas del Grupo Aguacate (Denyer *et al.*, 2003). Denyer *et al.* (2003) le asigna una edad de Mioceno Superior basado en relaciones estratigráficas.

Formación Tivives: nombrada formalmente como Formación Tivives por Madrigal (1970), Dengo (1961) al igual que Madrigal (1970) lo describen como un lahar. De acuerdo con Denyer *et al.* (2003) lo interpreta como producto de un debris avalanche el cual se transformó en debris Flow y se encuentra constituida por una mesobrecha volcánica de clastos andesíticos, principalmente, flotando en una matriz lítica-cristalina compuesta por detritos volcánicos de tamaño de ceniza con plagioclasas, piríboles, cuarzo, micas, fiammes y pómez. Marshall *et al.* (2003) basado en dataciones radiométricas Ar/Ar, le asigna una edad de 1,7 y 1,12 Ma.

Formación Tigre: compuesta por conglomerados y arenas, con clastos centimétricos de pómez y escorias, en una matriz vidriosa color crema a gris (60%) con plagioclasa, hornblenda, olivinos idingsitizados y líticos volcánicos, presentan laminación paralela, cruzada y ondulada, con canales de erosión (Denyer *et al.*, 2003). Denyer *et al.* (2003) basado en correlaciones estratigráficas y en las dataciones Ar/Ar de Pérez (2000) y Marshall (2000) le asigna una edad similar o más joven que 1,4 Ma.

Formación Esparta: Denyer *et al.* (2003) la describe compuesta por bloques de lavas andesíticas porfiríticas con megacrístales de plagioclasa, piroxenos, lavas vesiculares, cuarzo lechoso y tobas, estos clastos, centimétricos, angulosos a subredondeados, se encuentran en una matriz arcillosa café rojizo, se representan planicies de depositación en proceso de erosión, en estas se ubican las principales poblaciones de la hoja Barranca. Basado en las dataciones radiométricas de Marshall (2000) la formación tiene un rango de edad entre 100 000 y 200 000 años nivel 1 y 60 000 y 125 000 años nivel 2. En la geología del mapa Miramar (Žáček *et al.*, 2012) los depósitos cuaternarios correlacionados con la Formación Esparta han sido divididos de acuerdo con su origen, en el área de estudio afloran las paleoterrazas fluviales de nivel 1 (arenas y gravas altamente laterizadas) estas

se encuentran en los alrededores de Marañonal, Esparza y San Jerónimo, dominan las andesitas porfíricas, dacitas en menor cantidad, ignimbritas y cantos de roca silicificados.

Terrazas fluviales: terrazas con distintos niveles de depositación fluvial, holocenas en los márgenes del río Barranca, con clastos centimétricos a métricos cuya composición es principalmente lavas del Grupo Aguacate (Denyer *et al.*, 2003).

Aluvión y manglar: formadas en las desembocaduras de los ríos Barranca y Jesús María, tienen varios kilómetros de extensión como por ejemplo el de Mata de Limón (Denyer *et al.*, 2003).

Rocas volcánicas

Grupo Aguacate: aflora al noreste y noroeste del área de estudio. Romanes (1912) lo nombra inicialmente como “Complejo Volcánico de los Montes del Aguacate”. Dengo (1962) describe su litología compuesto por basaltos, andesitas, aglomerados y tobas. Castillo (1969) menciona la presencia de brechas volcánicas, tobas soldadas, lavas andesíticas y andesita basálticas, intruídas por diques de basalto. Madrigal (1970) le asigna el rango de grupo. Denyer & Arias (1991) dividió en dos formaciones el Grupo Aguacate, Formación La Cruz como unidad litoestratigráfica inferior y Formación Grifo alto que sobreyace discordantemente a la Formación La Cruz. Formación Grifo alto aflora al noreste de la zona de estudio y está compuesta por rocas volcánicas andesíticas y piroclásticas asignadas al Plioceno (Denyer & Arias, 1991).

El Grupo Aguacate que aflora en la parte superior, de la hoja Barranca, 1:50000 (Denyer *et al.* (2003) está representada por una litología de acuerdo con la composición petrográfica, correspondiente a un vulcanismo de arco con coladas de lava y productos piroclásticos y epiclásticos subordinados y en la cual se diferencian dos lavas y una brecha volcánica, según la siguiente descripción: las lavas corresponden a una andesita clinopiroxénica y a una lava basáltica y brecha volcánica autoclástica; se les asigna una edad del Mioceno tardío hasta el Plioceno. Žáček *et al.* (2012) hizo una clasificación más detallada del Grupo Aguacate en la hoja topográfica de Miramar, 1:50000, el área de estudio cubre la parte sureste de la hoja y dentro de las litologías que cubren la zona y que fueron descritas en el estudio de Žáček *et al.* (2012) se encuentran las siguientes:

Brechas volcánicas del Grupo Aguacate: de composición basáltica hasta basalto-andesítica, tienen espesores variables intercalados con lavas andesíticas y tobas de lapilli, estas brechas contienen clastos angulares y subangulares de tamaños variados que van

desde milimétricos hasta 70 cm, la matriz es basalto-andesítica y presentan alteración hidrotermal (Žáček *et al.*, 2012).

Tobas y/o tobitas: tobas ferrosas color café con hematita y matriz de hematita opaca, además presentan acumulaciones de hematita de hasta 1 cm, acorde con los análisis químicos la toba se compone principalmente de una mezcla de silicatos de aluminio hidratados (caolinita o pirofillita) y hematita con un 36% de SiO₂, 29,5% AL₂O₃, 18,6% Fe₂O₃, el Mg, Ca y Na se encuentran por debajo de 0,2% y más de un 13% de H₂O (Žáček *et al.*, 2012).

Lavas Aguacate: son lavas de composición basáltica hasta andesita-basáltica de color gris negro, tienen textura porfídica de leve a moderada y fenocristales de plagioclasa de 5 mm de longitud (50-60%), clinopiroxenos y ortopiroxenos (20-30%) olivino (5-20%) y titanomagnetita (1-4%). Cuando se encuentran meteorizadas presentan un color de gris claro a rojizo, se observa hornblenda, clorita, biotita y calcita relacionados con alteración hidrotermal (Žáček *et al.*, 2012).

Riolita de grano medio: esta riolita se presenta como cuerpos intrusivos de forma irregular (3x2 km de superficie), de color gris claro, ligeramente porfirítica compuesta por fenocristales de cuarzo y feldespatos, principalmente, muy alterados transformados en minerales secundarios como pirofillita, alunita, caolinita y sericita en una matriz holocristalina compuesta principalmente por cuarzo y minerales secundarios (Žáček *et al.*, 2012).

Žáček *et al.* (2012) distingue distintos tipos de alteración hidrotermal que tienen las rocas volcánicas y cuerpos intrusivos del Grupo Aguacate, se destacan las que se encuentran en la zona de estudio: alteración hidrotermal aurífera con vetas de cuarzo, alteración hidrotermal silícica, caolinítica y alunítica (no aurífera), piritización y laterización. Dentro de los minerales identificados en estas rocas alteradas se encuentran albita, alunita, analcima, anatasa, anhidrita, barita, beidellita, calcita, clorita, clinoptilolita, cuarzo, diáspora, dickita, epidota, feldespato potásico, gibsita, hematita, illita, limonita, huangita, malaquita, montmorillonita, nacrita, natroalunita, piritita, pirofillita, sericita y estilbita, además se encontraron sulfatos supergénicos derivados de la piritita como yeso, pickeringitahalotriquita, aluminocopiapita, jarosita, coquimbita y melanterita.

Ignimbritas: en diversas partes de la zona de estudio afloran ignimbritas, en la parte sureste del área de estudio aflora Avalancha Ardiente y en la parte central ignimbrita Surubres de acuerdo con Denyer *et al.* (2003). Al norte del área de estudio afloran

ignimbritas que Žáček *et al.* (2012) que genéricamente las consideran como depósitos formados por flujos piroclásticos soldados o no soldados; entre estas se encuentran: ignimbrita ácida con biotita y líticos relacionada con la Unidad Alto Palomo en la parte inferior e ignimbritas ácidas de unidad no determinada. Las ignimbritas no determinadas se caracterizan por ser de composición dacítica con fuerte alteración hidrotermal y se ubican entre el poblado de San Jerónimo al norte de Esparza y la planta hidroeléctrica Nagatac (Žáček *et al.*, 2012).

Unidad Alto Palomo: de acuerdo con Žáček *et al.* (2012), la Unidad Alto Palomo, parte inferior, está identificada como una ignimbrita ácida con biotita y líticos, con coloración gris hasta rosa, bien soldada, vidriosa con fragmentos líticos de varios centímetros, blancuzcos y angulares con abundantes fiammes negros. En el área de estudio las rocas de esta unidad afloran a lo largo de la carretera Interamericana en los alrededores de Río Jesús y Constanza, de acuerdo con las descripciones de Žáček *et al.* (2012), las ignimbritas que afloran en este sector se encuentran muy alteradas y meteorizadas.

Ignimbrita Surubres: Flujo piroclástico rico en biotita, con fiammes, fenocistales de biotita, anfíbol y plagioclasas, con fragmentos líticos angulosos en una matriz de vidrio con esquirlas de vidrio (*shards*) y de aspecto tobáceo (Denyer *et al.*, 2003). Se le asigna una edad entre 2 y 1,4 Ma de acuerdo con Alvarado *et al.*, (1992), Pérez (2000), Marshall (2000) & Denyer *et al.* (2003).

Formación Tiribí: Echandi (1981) le asigna el rango de Formación Tiribí, Pérez (2000, en Denyer *et al.*, 2003) describe la formación litológicamente compuestas por gran cantidad de fiammes de obsidiana y líticos lávicos en una matriz de vidrio color gris claro a negro, rica en cristales de plagioclasa y le asigna una edad de 324000 años, basado en dataciones radiométricas. Denyer *et al.* (2003) describe ignimbritas con disyunción columnar con un espesor total de 100 m, con facies ocasionales poco soldadas y compactadas.

Formación Orotina: Pérez (2000) describe la formación como ignimbritas de color gris celeste compuestas por fiammes de obsidiana, bombas escoriáceas negras, pómez amarillentas en una matriz de toba fina que contienen plagioclasa y piroxenos. Marshall (2000) asigna una edad aproximada a los 400 000 años basado en dataciones radiométricas.

Formación Monteverde: ubicada al norte del área de estudio en la hoja topográfica Miramar, 1:50000, conformada por lavas andesíticas hasta andesita-basálticas masivas no

alteradas, de color gris oscuro hasta negras, con textura porfídica con fenocristales de plagioclasa (20%), piroxenos (50%) y olivino (5% serpentinizado) en una matriz fina con estructuras fluidales, estas rocas tienen un contenido de magnetita del 2-4%. Contienen brechas y tobos en menor cantidad, y depósitos de lahares que aparecen en la base de la formación y no tienen estratificación, presentan clastos y bloques subangulares de composición andesítica dispuestos en forma caótica (Žáček *et al.*, 2012). Esta formación es del Pleistoceno Inferior (*Ibid*).

Para efectos del presente estudio la descripción y caracterización de la alteración hidrotermal aurífera es de suma importancia, esta alteración se presenta al norte del área de estudio cerca de Bajo Barranca en las rocas volcánicas del Grupo Aguacate, donde se encuentran las minas Macacona, Rudin, Cuarenta Leones, Moncada y Magallanes. Žáček *et al.* (2012) describe las características principales de la alteración como una variada tonalidad de colores, verde especialmente, con un cambio rápido de la intensidad de la alteración y presencia de vetas/vetillas de cuarzo, en menor cantidad vetas de calcita y zonas de piritización, además describe los minerales asociados a este tipo de alteración. Los minerales asociados al cuarzo son: calcita, clorita, feldespato potásico, albita, barita, epidota, piritita, caolinita, esmectita, zeolitas y sericitita; dentro de los minerales metalíferos primarios de las vetas auríferas se encuentran: piritita y As-piritita, arsenopiritita, calcopiritita, esfalerita, galena, marcasita, acantita, pirargiritita, greenockita, covellita, bornita, casiterita y oro con concentraciones de plata que oscilan 30-42% (Mixa *et al.*, 2011).

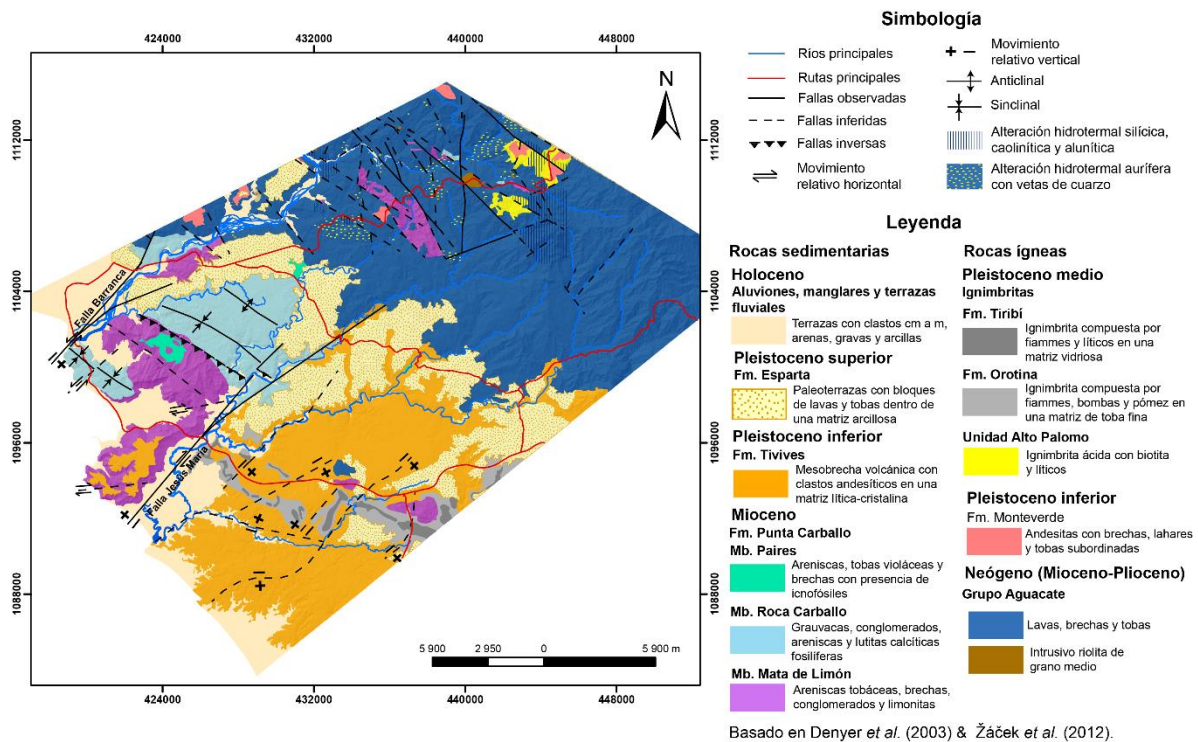


Figura 5. Mapa geológico del área de estudio basado en Denyer *et al.* (2003) & Žáček *et al.* (2012).

2.6. Geología estructural

La tectónica de la región está muy influenciada por la zona de subducción en la costa pacífica de Costa Rica, es una zona muy compleja estructuralmente la cual Marshall (2000) y Marshall *et al.* (2001) han estudiado y descrito a detalle, como se observa en la figura 6. Los autores de este estudio aportaron un mapa estructural que abarca el área de investigación, en el mapa se identifican las fallas y estructuras principales que conforman la zona. Marshall *et al.* (2001) menciona que los valles están controlados por las fallas Barranca, Jesús María y Tárcoles, las cuales forman una serie de bloques estructurales que dividen el área, denominados los bloques de Orotina y Esparza, los cuales son divididos por la falla Jesús María que tiene dirección NE; el bloque de Esparza sube con respecto al bloque de Orotina, el bloque Orotina atravesado por una secuencia de fallas menores (<5 km longitud) con dirección NE; estas son Tivives, Trinidad, Diablo, Pozón y Coyote, deformación que ha generado un sistema de *horts* y *grabens* que exponen sedimentos del Mioceno y depósitos de lahar del Plio-Pleistoceno. La zona formada por el bloque de Orotina, donde se encuentran las fallas menores, en este estudio se identificará como el graben de Tivives.

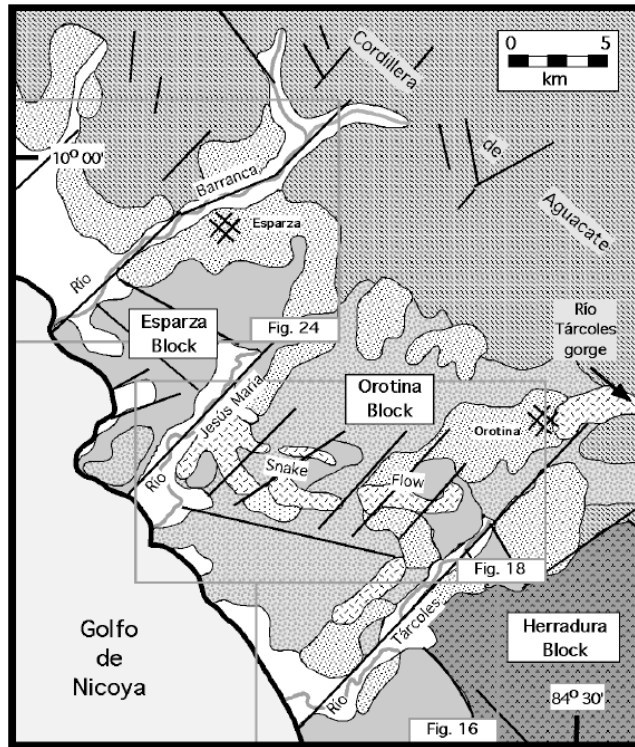


Figura 6. Mapa geológico y estructural del abanico piroclástico de Orotina, tomado de Marshall (2000).

Para efectos de esta investigación se mencionan las fallas más importantes presentes en el área de estudio, en la figura 5, se puede observar la ubicación de estas fallas, las fallas trazadas en el sector noreste del área de estudio, en el río Machuca, fueron inferidas utilizando el modelo de sombras, realizado con las curvas 1:25 000 de la zona, la trayectoria de los ríos y con información de la presencia de travertino, cartografiado durante las giras de campo.

Falla Jesús María: compuesta de dos trazas con rumbo N 45° E y N 60° E, tiene un movimiento dextral con componente vertical donde el bloque SE baja con respecto al NE y es una falla Cuaternaria (Denyer *et al.*, 2003).

Falla Barranca: la falla se descompone en dos ramificaciones con rumbo N 40° E y N 70° E, tiene un movimiento sinistral y es una falla Cuaternaria (Denyer *et al.*, 2003).

Falla Río Jesús: tienen un rumbo N-S con una probable componente dextral (Žáček *et al.*, 2012).

Falla río Barranquilla: forma parte del sistema de fallas con rumbo N-S con componente dextral (Žáček *et al.*, 2012).

Zona de Fallas Cambronero: es una zona de fallas con rumbo N 30 - 45° O, corresponden con fallas normales o transversales con componente dextral, tienen una relación genética con las fallas de rumbo N-S hasta NNO-SSE y se relaciona con una paleoextensión de rumbo ENE-OSO hasta O-E (Žáček *et al.*, 2012).

2.7. Aspectos socioeconómicos

En la zona existió una importante actividad minera de oro que fue desarrollada durante el siglo XX, cuando estuvieron en operación varias e importantes minas en los alrededores de Santiago, en la parte sur del cantón de San Ramón, como las minas Buena Suerte, Cuarenta Leones y Moncada, en Macacona de Esparza y en Desmonte de San Mateo con las Minas del Aguacate, las más importantes en producción aurífera, como las minas: La Unión, Sacrafamilia y La Compañía (Castillo, 1997).

En la zona costera se desarrolla una actividad principalmente pesquera, con la presencia de un puerto (Puerto de Caldera) muy importante para el comercio en el Pacífico. Hay una importante zona franca llamada Zona libre de Puntarenas, ubicada en Barranca, donde se desarrolla el sector industrial. En Caldera se ubica otra zona franca importante llamada Condal. En los alrededores de playa Caldera se encuentran distintas actividades comerciales, principalmente restaurantes, algunos hoteles y cabinas, y pequeños puestos de comida. Los cantones de Esparza, Orotina y el sector sureste de Puntarenas (Barranca) son los más urbanizados y presentan un mayor desarrollo comercial, seguido por el cantón de San Mateo. En el cauce principal del río Barranca se desarrolla principalmente extracción de material de río, por el contrario, en las planicies del río Jesús María, cerca de la desembocadura, se encuentran extensiones considerables de cultivos como melón y sandía, estos se cultivan en temporada seca principalmente. Dentro del sector agrícola se encuentran cultivos aislados de café, principalmente en las zonas altas de Berlín, Zapote y Desmonte, además de tierras de pastoreo para ganado en las planicies del río Jesús María, en la zona de Higuito de San Mateo, las partes altas de la cuenca del río Jesús María en los alrededores de Guadalupe de Esparza, y en la cuenca del Barranca en los alrededores de San Jerónimo de Esparza.

3. Métodos de Trabajo

3.1.1. Recolección de muestras

3.1.1.1. Sedimentos fluviales

En un área total de 494 km² (delimitando ambas cuencas hidrográficas) se colectaron 56 muestras de sedimentos fluviales, con una densidad aproximada de una muestra cada 8,82 km², en los cauces activos de los diferentes ríos que conforman las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca (ver figura 7 y tabla 2). Se contó con un plan de muestreo preliminar donde se definieron sitios de interés en los principales cauces de las cuencas fluviales por criterio geológico (relacionado con las unidades litológicas y alteraciones), geoquímico (influencia de las posibles fuentes de aporte elemental, tanto naturales como posibles impactos antrópicos) y accesibilidad. Se utilizó la técnica empleada para exploración geoquímica de muestreo de sedimentos de arroyo o fluviales, donde se ubican muestras en ciertos puntos de la red de. De las 56 muestras 10 (~ 18 %) fueron duplicadas y el resto colectadas como un muestreo simple. El muestreo se llevó a cabo desde el 23 de julio del 2018 y el 9 de mayo del 2019, las muestras fueron colectadas tanto en época lluviosa como en época seca.

Tabla 2. Ubicación del muestreo de sedimentos fluviales en las distintas cuencas y subcuencas del área de estudio.

Código	Coordenadas CRTM05		Cuenca/subcuenca
	Este	Norte	
SD.1	441391	1110751	Río Jesús
SD.2	430394	1108040	Barranca
SD.3	444232	1109361	Río Jesús
SD.4	445686	1108354	Río Jesús
SD.5	437821	1110368	Barranca
SD.6	424974	1102000	Río Esparza
SD.7	425989	1103802	Río Esparza
SD.8	427312	1104460	Río Esparza
SD.9	428317	1104468	Río Esparza
SD.10	427687	1107670	Barranca
SD.11	425113	1106442	Barranca
SD.12	443091	1110011	Río Jesús
SD.13	439964	1111586	Barranca
SD.14	440493	1111528	Barranca
SD.15	432259	1110718	Barranca

SD.16	422664	1104855	Barranca
SD.17	420984	1102379	Barranca
SD.18	434509	1093216	Cuarros
SD.19	435271	1091591	Cuarros
SD.20	432511	1090385	Cuarros
SD.21	428900	1091167	Cuarros
SD.22	428695	1093060	Jesús María
SD.23	430778	1102609	Paires
SD.24	435067	1106208	Paires
SD.25	428382	1099401	Jesús María
SD.26	427760	1096032	Río Machuca
SD.27	433709	1099680	Río Machuca
SD.28	443800	1098162	Río Machuca
SD.29	445733	1100858	Río Machuca
SD.30	440258	1097966	Río Machuca
SD.31	436180	1098932	Río Surubres
SD.32	436393	1098612	Río Machuca
SD.33	433866	1096484	Río Machuca
SD.34	430993	1097123	Río Machuca
SD.35	446111	1103996	Río Machuca
SD.36	445781	1105187	Río Machuca
SD.37	445634	1100589	Río Quebrada Honda
SD.38	448212	1102133	Río Quebrada Honda
SD.39	448746	1103717	Río Quebrada Honda
SD.40	448264	1104072	Río Quebrada Honda
SD.41	439624	1100658	Río Surubres
SD.42	437658	1100696	Río Surubres
SD.43	440207	1101513	Río Surubres
SD.44	440486	1100956	Río Surubres
SD.45	426968	1096852	Río Jesús María
SD.46	433445	1101250	Río Jesús María
SD.47	438703	1103904	Río Jesús María
SD.48	433858	1103432	Río Jesús María
SD.49	432564	1105678	Río Jesús María
SD.50	433047	1104931	Río Jesús María
SD.51	439270	1104579	Río Jesús María
SD.52	435914	1103507	Río Jesús María
SD.53	440057	1105824	Río Agua Agría
SD.54	439916	1105970	Río Jesús María
SD.55	424476	1093266	Río Jesús María
SD.56	439643	1104227	Río Salto

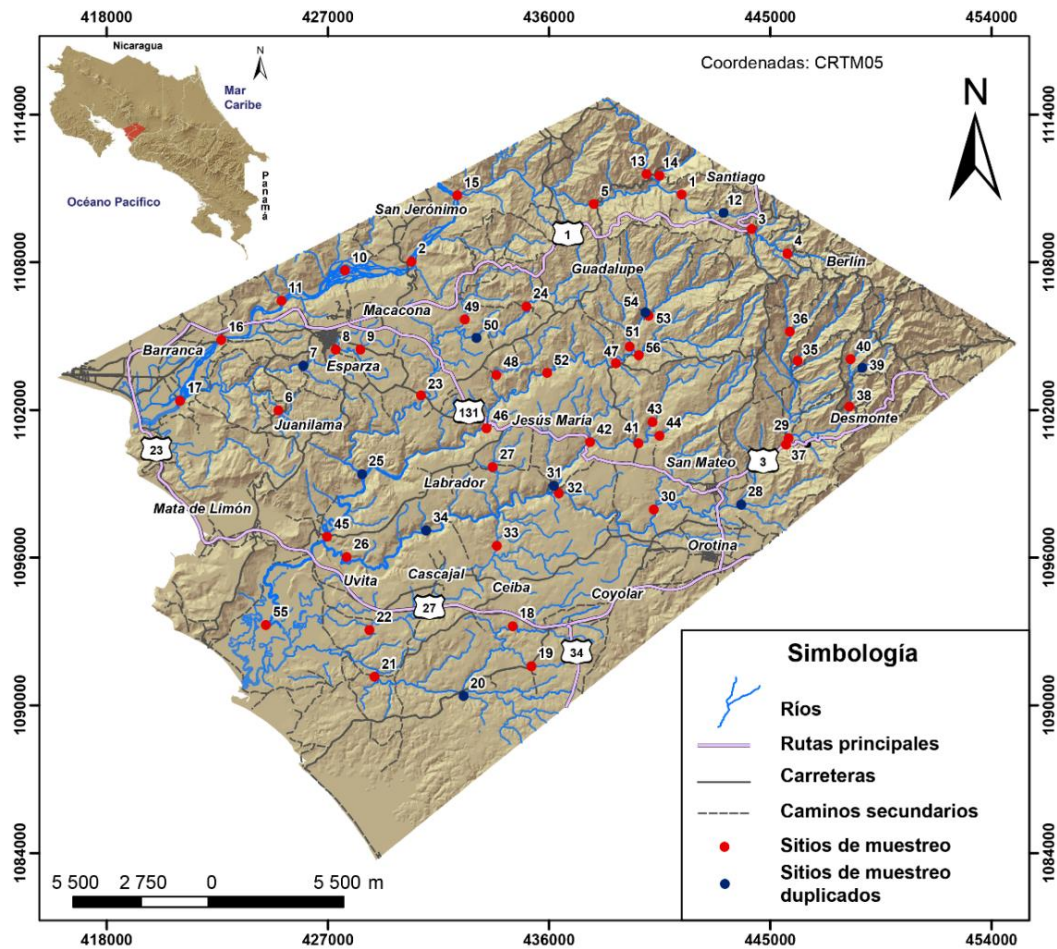


Figura 7. Mapa de ubicación del muestreo de sedimentos fluviales.

Cada una de las muestras fueron ubicadas con GPS en cada sitio de muestreo, junto con una descripción del medioambiente, la geología y las características del sedimento fluvial como color, textura mineralogía y mediciones de pH, conductividad eléctrica y temperatura. (ver figura 8). Fueron colectados aproximadamente 700-300 gramos de muestra, la cual posteriormente fue secada al sol, envasada y enviada al laboratorio para su respectivo análisis. Es importante coleccionar una cantidad suficiente de sedimento fluvial para dejar testigos de todas las muestras colectadas, previendo situaciones donde sea necesario repetir análisis químicos. En el muestreo duplicado fueron obtenidas dos muestras en el mismo sitio, con una separación entre sí de aproximadamente 2 a 4 metros.



Figura 8. Muestreo de sedimento fluvial (izquierda). Medición de parámetros de campo (derecha).

3.1.1.2. Rocas

Se colectaron 42 muestras de roca de las cuales 21 muestras corresponden con sitios de afloramiento y 21 muestras de núcleos de perforación. En la figura 9 se observan los sitios de recolección de rocas tanto de afloramiento como de núcleos de perforación, en la tabla 3 se describe información geográfica de los sitios de muestreo de rocas de afloramientos. Dentro de las 21 rocas de afloramiento se colectaron 15 muestras del Grupo Aguacate, de las cuales 5 muestras se encontraron relativamente en buen estado original, con poca alteración metasomática mientras que los 10 restantes mostraron evidencia de un alto grado de alteración. Se colectaron 4 muestras de la Fm. Punta Carballo, de las cuales una muestra pertenece al miembro Mata de Limón y 3 muestras pertenecen al miembro Roca Carballo. Se colectó una muestra de ignimbrita de la formación Orotina y una muestra de travertino. Con respecto a los núcleos de perforación, se colectaron un total de 21 muestras en 5 piezómetros distintos, esta información se resume en la tabla 4.

Tabla 3. Ubicación e información del muestreo de rocas de afloramientos.

Código	Coordenadas CRTM05		Tipo de roca	Formación geológica	Localidad
	Este	Norte			
1	445781	1105187	Travertino	-	Río Machuca, cerca del poblado de Llano Brenes
2	444272	1109340	Lava	Grupo Aguacate	Cerca del poblado de Río Jesús
3	437799	1110402	Lava	Grupo Aguacate	Alrededores de Bajo Barranca

4	438505	1110935	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de Bajo Barranca
5	443001	1098112	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Cerca del poblado de San Mateo
6	448212	1102133	Lava	Grupo Aguacate	Alrededores de Desmonte
7	438703	1103904	Lava	Grupo Aguacate	Cerca del poblado de San Juan de Dios
8	433858	1103432	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de San Rafael de Esparza
9	448746	1103717	Lava	Grupo Aguacate	Alrededores de Desmonte
10	444233	1105315	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores del poblado de Llano Brenes
11	445492	1107467	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de Berlín
12	444880	1106132	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de Berlín
13	446030	1109790	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de Río Jesús
14	445794	1108327	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de Río Jesús
15	432531	1106786	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores de Macacona de Esparza
16	430740	1102610	Arenisca fosilífera	Fm. Punta Carballo Mb. Roca Carballo	Alrededores de Barón de Esparza
17	418902	1101126	Arenisca fosilífera	Fm. Punta Carballo Mb. Roca Carballo	Playa Doña Ana
18	425026	1096662	Arenisca	Fm. Punta Carballo Mb. Mata de Limón	Alrededores del cerro Coyolar, Mata de Limón
19	420849	1099346	Arenisca fosilífera	Fm. Punta Carballo Mb. Roca Carballo	Cerca de Caldera
20	434533	1093060	Ignimbrita	Fm. Orotina	Cerca de Quebrada Pozón, Pozón de Orotina
21	446154	1109520	Roca volcánica alterada hidrotermalmente	Grupo Aguacate	Alrededores del río Jesús

Tabla 4. Muestras de núcleos de perforación de piezómetros y su ubicación en la zona de estudio, fuente AyA.

Piezómetro	Coordenadas CRTM05		Cantidad de muestras
	Este	Norte	
San Mateo 1 (SM.1)	445 634	1101208	5
San Mateo 2 (SM.2)	437 628	1100722	4
San Juan Chiquito (SJCh)	429 605	1104129	6
Ceiba (Ce)	432 458	1094986	3
Uvita (Uv)	428 514	1095584	3

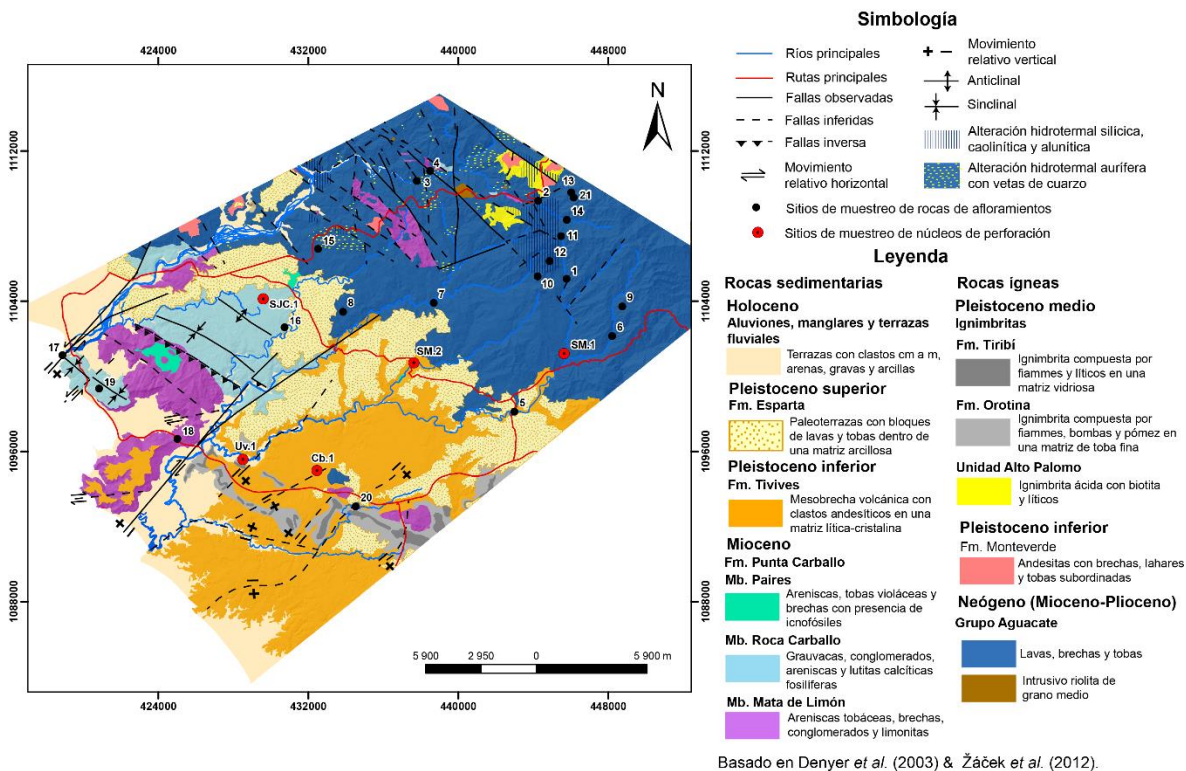


Figura 9. Mapa geológico con los sitios de muestreo de rocas.

3.1.1.3. Aguas subterráneas

Previo al muestreo de las aguas subterráneas se analizaron, de la base de datos del SENARA y del AyA, los reportes de perforación de pozos que se encuentran en el área de estudio, los sitios de muestreo fueron seleccionados para aquellos pozos que presentaban tanto el perfil litológico como el armado del pozo (ubicación de la rejilla), también que en su diseño tuvieran la posibilidad de tomar una muestra en el campo y finalmente solicitar los

respectivos permisos del propietario. Tomando en cuenta la información anterior, se procuró realizar un muestreo que estuviera espacialmente bien distribuido en toda el área de estudio. Se colectaron un total de 21 muestras de agua de pozos y 4 muestras de manantiales distribuidas en el área de estudio (ver figura 10 y tabla 5), se tomaron dos muestras de agua subterránea una para el análisis de elementos traza y la otra para iones mayores. Las muestras de agua subterránea fueron colectadas en botellas de poliuretano de alta densidad, cada una fue etiquetada con su respectivo código y análisis, y en una bitácora se anotaron características y parámetros de cada sitio de muestreo como código, coordenadas, pH, Eh, temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, alcalinidad, sólidos disueltos totales (TDS) y parámetros redox (Fe^{2+} / Fe^{3+} , NO_3^-/NO_2^-) (ver figura 11). El muestreo se llevó a cabo desde el 4 de junio hasta el 7 de julio del 2019.

Tabla 5. Ubicación del muestreo de aguas subterráneas en el área de estudio.

Código	Coordenadas CRTM05		Localidad
	Este	Norte	
C1	439963	1109961	Guadalupe de Esparza
C2	429915	1106228	Macacona de Esparza
C3	430670	1098642	Labrador de San Mateo
C4	438990	1095147	Alrededores de Mastate de Orotina
C5	434403	1094889	Ceiba de Orotina
C6	425288	1096061	Salinas de Esparza
C7	427929	1093658	Uvita de Orotina
C8	431345	1095048	Cascajal de Orotina
C9	435971	1101065	Jesús María de San Mateo
C10	430352	1107995	San Jerónimo de Esparza
C11	427691	1107300	Marañonal de Esparza
C12	423938	1101104	Artieda de Esparza
C13	428227	1103189	Comunidad Bamboo de Esparza
C14	429061	1104242	Comunidad Esparzol de Esparza
C15	429121	1102276	San Juan Grande de Esparza
C16	430372	1102753	San Juan Grande de Esparza
C17	448025	1100290	Desmonte de San Mateo
C18	425745	1099853	Juanilama de Esparza
C19	427592	1102633	Juanilama de Esparza

C20	432357	1101760	El Barón de Esparza
C21	433072	1103686	San Rafael de Esparza
C22	450169	1105751	Zapote de San Mateo
C23	448660	1108690	Berlín de San Ramón
C24	444232	1105314	Dulce Nombre
C25	436805	1102614	Jesús María de San Mateo

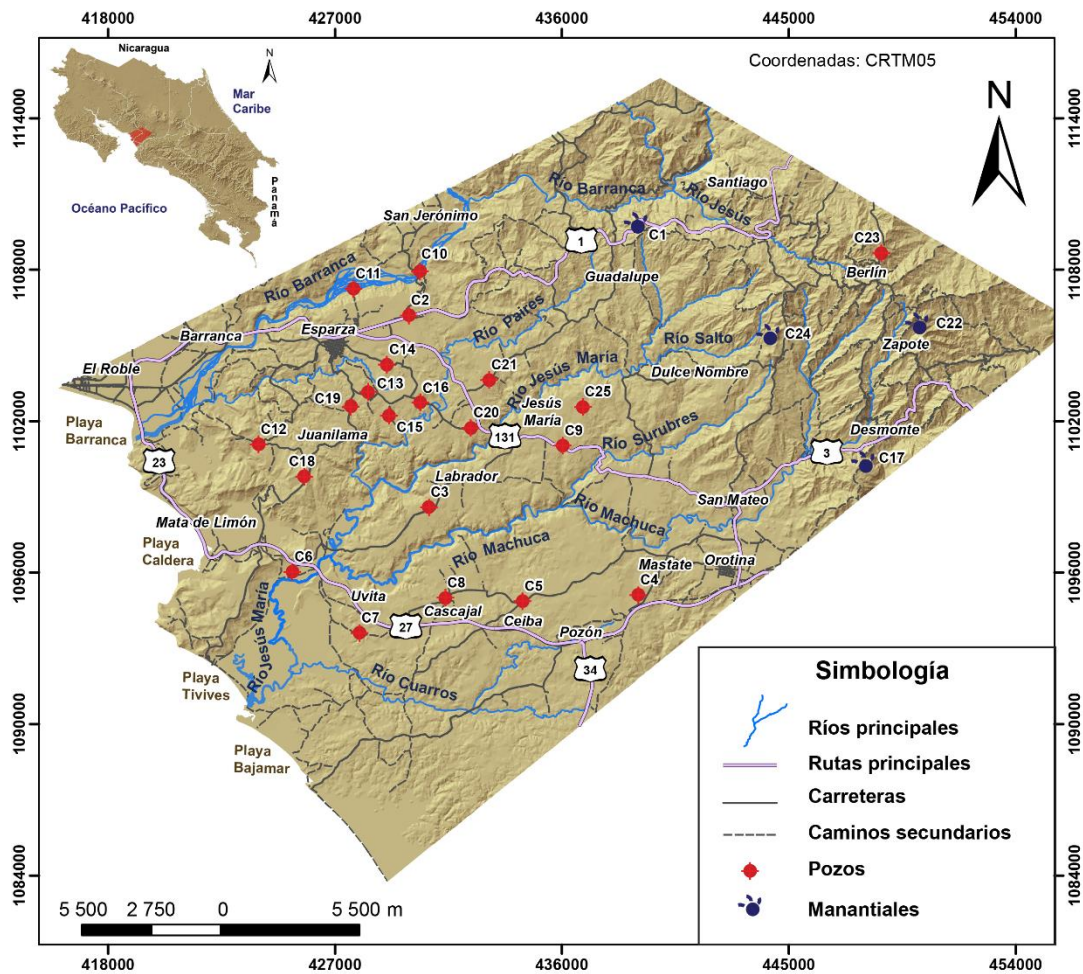


Figura 10. Mapa de ubicación del muestreo de aguas subterráneas.



Figura 11. Recolección de muestras de agua subterránea. La imagen izquierda muestra el envase y etiquetado de las muestras, la imagen derecha muestra la filtración de las muestras y medición de parámetros de campo.

3.1.2. Preparación de las muestras

3.1.2.1. Sedimentos fluviales

Una vez colectadas las muestras de sedimentos fluviales fueron secadas al sol y posteriormente envasadas con una cantidad aproximada de 30 g por muestra, cada envase fue debidamente etiquetado. Estas muestras fueron enviadas al laboratorio en Canadá donde el sedimento fluvial fue tamizado utilizando la malla 80[#] para recuperar la fracción - 80[#] (ver figura 12).



Figura 12. Preparación de las muestras de sedimento fluvial. Imagen izquierda muestra el secado de las muestras al sol, la imagen derecha muestra el almacenamiento de las muestras de sedimento fluvial para enviarlas al laboratorio.

3.1.2.2. Rocas

Las muestras de rocas fueron enviadas en bruto, sin tamizar, al laboratorio de Vancouver con su respectivo código de muestra, en el laboratorio se encargaron de la preparación y tamizaje de estas, las cuales fueron posteriormente tamizadas para obtener la fracción que pasa por la malla 200 para el análisis químico.

3.1.2.3. Aguas subterráneas

En el campo se colectaron dos muestras por separado en envases de poliuretano de alta densidad con capacidad aproximada para 60 ml, una de ellas para el análisis de elementos trazas y la otra para iones mayores. Las muestras de agua subterránea fueron filtradas utilizando un filtro de 45 micrómetros para realizar la prueba de alcalinidad *in situ*. Las muestras para el análisis de elementos traza fueron acidificadas con ácido nítrico ultra puro a una concentración del 70%, las muestras para el análisis de iones mayores no fueron acidificadas. Posteriormente ambas muestras fueron refrigeradas a una temperatura aproximada de 3 - 4 °C y enviadas al laboratorio en una hielera de estereofón, como se observa en la figura 13.



Figura 13. Preparación de las muestras de agua subterránea. La imagen izquierda muestra el filtrado de las muestras en el campo, la imagen derecha indica el almacenamiento de las muestras en la hielera de estereofón para ser enviadas al laboratorio.

3.1.3. Metodología de análisis químicos

3.1.3.1. Sedimentos fluviales

Los análisis químicos de sedimentos fluviales fueron efectuados en el laboratorio ACME lab de Bureau Veritas, en Vancouver Canadá. Las muestras fueron analizadas mediante el método de espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente, con sus siglas en inglés ICP-MS, se analizaron 37 elementos (ver apéndice 1) utilizando una extracción modificada de agua regia (1:1:1 HNO₃: HCl: H₂O) diseñada para determinar niveles bajos a ultra bajos de elementos químicos, se utilizaron 0,5 g de muestra para el análisis químico. Los análisis químicos de las muestras de sedimentos fluviales fueron financiados por dos instituciones estatales, 15 muestras por parte de la Dirección de Geología y Minas, y 51 muestras por parte de la Universidad de Costa Rica mediante el proyecto de investigación 113-b5-169 de la profesora Ingrid Vargas Azofeifa..

La variación analítica representada por el coeficiente de variación (CV) del laboratorio, de acuerdo con los análisis químicos de las muestras estándar (*standards*) STD DS11 y STD OREAS262, utilizadas se incluyen en la tabla 6.

Tabla 6. Variación analítica del laboratorio Bureau Veritas Laboratory, Canadá, en los análisis de los standards para las muestras de sedimento fluvial.

Elemento	CV	Elemento	CV	Elemento	CV
Ag	4,2	Ga	2,0	S	2,9
Al	4,3	Hg	12,3	Sb	24,1
As	2,7	K	2,1	Sc	3,9
Au	13,7	La	6,9	Se	11,8
Ba	0,9	Mg	0,7	Sr	2
Bi	4,3	Mn	0,8	Te	2,2
Ca	2,2	Mo	10,2	Th	6,3
Co	6,6	Na	1,3	Ti	1,3
Cr	5,2	Ni	7	Tl	1,5
Cu	5,2	P	4	U	5,7
Fe	0,9	Pb	5,9	V	3,5

3.1.3.2. Rocas

Los análisis químicos de rocas fueron realizados en el mismo laboratorio ACME lab en Vancouver Canadá. Las muestras fueron analizadas mediante el método de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, con sus siglas en inglés ICP-MS, se utilizó la misma extracción (1:1:1 HNO₃: HCl: H₂O) y se analizaron los mismos elementos tanto en rocas como en sedimentos fluviales (ver apéndice 1). La variación analítica representada por el coeficiente de variación (CV) del laboratorio, de acuerdo con los análisis químicos de las muestras estándar STD DS11 y STD OREAS262, utilizadas por el laboratorio se incluyen en la tabla 7. Los análisis de rocas fueron financiados por la Universidad de Costa Rica mediante el proyecto de investigación 113-b5-169 de la profesora Ingrid Vargas Azofeifa.

Tabla 7. Variación analítica del laboratorio *Bureau Veritas Laboratory*, Canadá, en el análisis de los standards para las muestras de rocas.

Elemento	CV	Elemento	CV	Elemento	CV
Ag	1,2	Ga	5,7	S	1,2
Al	1,9	Hg	6,2	Sb	5,6
As	3	K	2,5	Se	8,1
Au	2,8	La	4	Sr	2
Ba	2,1	Mg	1	Te	3,7
Bi	9,3	Mn	4	Th	3,3
Ca	3,5	Mo	11,3	Ti	2,4
Co	2,2	Na	5,7	Tl	0,4
Cr	2,6	Ni	0,2	U	0,6
Cu	3,2	P	3,4	V	0,7
Cd	3,6	Pb	3,2	Zn	2,3
Fe	1,6	Sc	3,2		

3.1.3.3. Aguas subterráneas

Con las muestras de agua subterránea se realizaron varios tipos de análisis, uno utilizando espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente el cual determina límites de detección bajos para cationes en aguas naturales y permite detectar valores de fondo y

anómalos para 70 elementos (ver apéndice 2), además se analizaron por aparte los iones mayores (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_2^- , NO_3^- y F^-), estos análisis fueron realizados en el laboratorio Acme lab y Maxxam en Vancouver, Canadá, ambos de Bureau Veritas. Además, en el laboratorio de geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología se analizaron otros parámetros en aguas como pH, conductividad eléctrica, temperatura, alcalinidad, sólidos totales disueltos, salinidad, resistividad y porcentaje de saturación. Los análisis de aguas subterráneas fueron financiados por la Universidad de Costa Rica mediante el proyecto de investigación 113-b5-169 de la profesora Ingrid Vargas Azofeifa. La variación analítica representada por el coeficiente de variación (CV) del laboratorio, de acuerdo con los análisis químicos de la muestra estándar STD TMDA-70.2, utilizada por el laboratorio se incluyen en la tabla 8.

Tabla 8. Variación analítica del laboratorio *Bureau Veritas Laboratory*, Canadá, en el análisis del *standard* para las muestras de aguas subterráneas.

Elemento	CV	Elemento	CV
Ag	6,5	Li	3,6
Al	0,5	Mg	1,4
As	0,7	Mn	4,5
Ba	3,1	Mo	0,7
Bi	12,3	Na	2,2
Ca	2,1	Ni	3,7
Cd	3,7	Pb	0,5
Cl	16,6	Rb	4,2
Co	3,3	S	19,8
Cr	0,7	Sb	6,3
Cu	2,1	Se	2,5
Fe	3,5	Si	3,2
K	1,4	Sr	0,9

3.1.4. Procesamiento de datos

Los resultados analíticos de los sitios de muestreo fueron procesados utilizando el programa *Arcmap* de *Arcgis* para generar los mapas de muestreo final, al igual que los mapas de interpolación. El procesamiento estadístico de los datos junto con los mapas de

diagrama de caja o *boxplot*, se realizaron con el programa *RStudio*, el programa *Adobe Ilustrador CC* fue utilizado para efectos de diseño y formato final de los mapas y figuras. Se utilizaron otros programas para el procesamiento de los datos hidrogeoquímicos como *Diagrammes*, *Phreeqc* y *The Geochemist's Workbench Student Edition*. En los datos de sedimentos fluviales y aguas subterráneas, los valores bajo el límite de detección fueron divididos entre 2 (Reimann *et al.*, 2008), para efectos del procesamiento de los datos y los mapas, tomando en cuenta que muy pocos datos presentaron esta condición. En el caso de las rocas, como son pocos datos, se mantuvo el umbral del límite de detección proporcionado por el laboratorio.

Tanto para los datos de sedimentos fluviales como de aguas subterráneas, se realizó un resumen estadístico descriptivo, el cual incluye el histograma, la curva de probabilidad acumulada y el diagrama de caja o "*boxplot*", junto con su respectivo resumen (tamaño de muestra, media, desviación estándar, límite inferior de los valores transicionales inferiores, límite inferior del fondo, mediana, límite superior del fondo, límite superior de los valores transicionales superiores, máximo, desviación de la mediana absoluta o MAD, coeficiente de variación robusto CVR y valores extremos superiores e inferiores). Estos diagramas y la información estadística de cada elemento químico, tanto en los sedimentos fluviales como en las aguas subterráneas, se encuentran en los anexos (secciones 6.5 y 6.6). Las concentraciones elementales obtenidas en los sedimentos fluviales fueron comparadas con los valores de concentración promedio globales de cada elemento químico en la corteza, acuerdo con las estimaciones de Krauskopf (1987) y Levinson (1974).

De acuerdo con Reimann *et al.* (2008), el histograma es uno de los diagramas más frecuentes utilizados para representar una distribución de datos mediante la representación de barras, dentro de una barra cada valor de los datos está representado por una cantidad igual de área, y este permite visualizar si la distribución estadística de los datos es simétrica o asimétrica. La curva de probabilidad acumulada es una función de paso discreto que salta con cada valor de datos en $1/n$, donde n es el número de puntos de datos, a medida que n se vuelve cada vez más grande, hasta el infinito, esta función se aproximará a la función de distribución subyacente; la gráfica muestra los valores de las variables a lo largo del eje X, y en el eje Y muestra las probabilidades de la función de distribución acumulativa empírica entre 0 y 1 (Reimann *et al.*, 2008). La explicación de las variables descritas en el resumen estadístico se puede encontrar en Reimann *et al.* (2008).

3.1.4.1. Sedimentos fluviales

Los datos analíticos de sedimentos fluviales fueron procesados con el programa *RStudio*, con el fin de obtener los parámetros estadísticos de cada población como la media, mediana, desviación estándar, valor máximo, valor mínimo y coeficiente de variación robusto. Además, se aplicó el análisis de la varianza utilizando el método ANOVA del paquete “*rg*” (Garrett, 2018) para las muestras duplicadas, y de esta forma determinar el coeficiente de variación de las variables analizadas y sus respectivos porcentajes “*entre*” (*between*) y “*dentro*” (*within*) de los sitios de muestreo para determinar la reproducibilidad de los mapas geoquímicos. El ANOVA aplicado es de efectos aleatorios, junto con las estimaciones de los componentes de la varianza, además, los datos fueron tratados mediante un modelo bidireccional siguiendo el procedimiento de Bolviken y Sinding-Larsen (1973) (Garrett, 2018).

De acuerdo con Garrett (1983) en los levantamientos geoquímicos de campo, el muestreo combinado con muestras duplicadas, la variabilidad analítica combinada es más importante que la variabilidad analítica sola, pues si la variabilidad “*dentro*” del sitio de muestreo no es significativamente menor que la variabilidad “*entre*” sitios duplicados de muestreo, no se puede afirmar que existan patrones espaciales estadísticamente significativos en los datos, y es probable que no sea apropiado para el mapeo.

En la tabla 9 se observan los resultados del análisis de la variancia (ANOVA) con los datos duplicados de sedimentos fluviales, en donde se presenta la variación estadística “*entre*” (*between*) y “*dentro*” (*within*) de los sitios de muestreo, con el fin de determinar la reproducibilidad de la cartografía geoquímica de cada elemento químico estudiado. En general la mayoría los elementos analizados tienen porcentajes de variabilidad mayores “*entre*” los sitios, que “*dentro*” de los sitios, lo cual los hace confiables y reproducibles en la distribución espacial de estos, excepto los elementos Cd y Zn que no alcanzaron valores aceptables de reproducibilidad y, por lo tanto, no pueden ser incluidos en la cartografía geoquímica.

Algunos elementos tienen porcentajes de variabilidad “*dentro*” de los sitios más elevados que otros, por ejemplo, los elementos Au, Fe, Ga y V, tienen porcentajes mayores al 30%, pero mantienen una variabilidad mayor “*entre*” los sitios. La variabilidad “*dentro*” de los sitios podría ser afectada por el efecto pepita en algunos elementos, por ejemplo, con el oro (Au), sin embargo, para determinar que otros factores podrían afectar la variabilidad “*dentro*” de

los sitios en un análisis ANOVA, es necesario realizar un estudio más detallado con este enfoque geoquímico y estadístico.

Tabla 9. Resultados de ANOVA de los datos duplicados de sedimentos fluviales para determinar la reproducibilidad de los mapas geoquímicos.

Elemento	Porcentaje (%) de variabilidad entre sitios (n=10)	Porcentaje (%) de variabilidad dentro de sitios (n=10)
Ag	99,5	0,5
Al	95,2	4,8
As	98,0	2,0
Au	68,6	31,4
Ba	87,5	12,5
Bi	79,9	20,1
Ca	91,9	8,1
Cd	-2,4	102,4
Co	77,0	23,0
Cr	73,2	26,8
Cu	94,5	5,5
Fe	65,2	34,8
Ga	60,7	39,3
Hg	95,4	4,6
K	91,6	8,4
La	98,7	1,3
Mg	99,1	0,9
Mn	84,2	15,8
Mo	74,0	26,0
Na	80,0	20,0
Ni	80,2	19,8
P	93,3	6,7
Pb	96,4	3,6
S	91,2	8,8
Sb	95,8	4,2
Sc	83,2	16,8
Se	89,3	10,7
Sr	98,5	1,5
Te	90,9	9,1
Th	90,4	9,6
Ti	77,8	22,2
Tl	90,4	9,6
U	94,5	5,5
V	63,7	36,3
Zn	48,4	51,6

La variación analítica representada por el coeficiente de variación (CV) en las muestras de sedimentos fluviales, fue calculada con base en las muestras duplicadas colectadas al azar en las diferentes cuencas hidrográficas y los resultados se incluyen en la tabla 10. El alto porcentaje del coeficiente de variación (CV) del elemento Au, podría estar relacionado con el efecto pepita característico de este metal precioso.

Tabla 10. Coeficiente de variación (CV) de las muestras duplicadas de sedimento fluvial.

Elemento	CV	Elemento	CV	Elemento	CV
Ag	10,2	Ga	12,7	S	33,3
Al	4,9	Hg	29,9	Sb	28,3
As	11,6	K	6,5	Sc	8,9
Au	126,7	La	5,8	Se	32,9
Ba	13,9	Mg	3,7	Sr	5,8
Bi	20,7	Mn	14,2	Te	26,6
Ca	8,9	Mo	23,1	Th	16,8
Co	16,4	Na	31,8	Ti	35,6
Cr	26,9	Ni	18,3	Tl	17,2
Cu	4,6	P	9,0	U	9,5
Fe	14,6	Pb	8,1	V	27,2

3.1.4.1.1. Interpolación espacial

Se realizaron mapas de paisaje geoquímico con los datos de sedimentos fluviales utilizando métodos de interpolación con el programa *ArcMap* de *ArcGis*. La interpolación espacial es un término utilizado para estimar el valor de una variable de datos de un sitio no muestreado a partir de mediciones realizadas muy cerca o dentro de un rango de datos disponibles. Esta técnica se basa en la Primera Ley de Geografía de Tobler la cual establece que los puntos cercanos en el espacio tienen más probabilidades de tener valores similares que los puntos más lejanos (Bajjali, 2018).

Se utilizaron dos métodos de interpolación, Kriging y Distancia Inversa Ponderada (IDW), la elección de cada método de interpolación se basó en el análisis del semivariograma de cada elemento y variable, con el fin de determinar la dependencia espacial de cada

población de datos. Como se observa en la figura 14, si los datos presentan una correlación espacial en el semivariograma (ver figura 14.a) se procede a utilizar el método de Kriging ordinario; por el contrario, si los datos no presentan una correlación espacial (ver figura 14.b) no se puede interpolar con el método Kriging, por tanto, se procede a utilizar la metodología de IDW en estos casos particulares. Del total de los 36 elementos químicos analizados, solo dos de ellos (Bi y Mo) se realizaron utilizando el método IDW, el resto fueron elaborados utilizando el método Kriging.

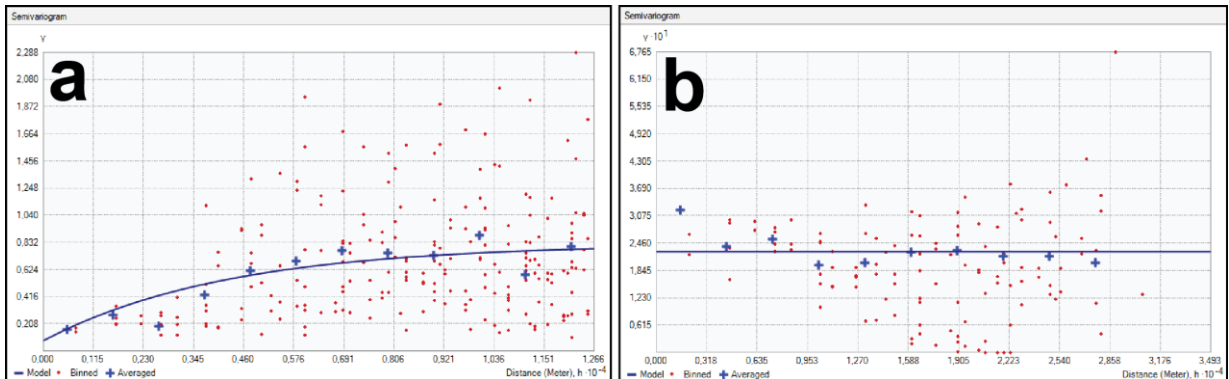


Figura 14. Ejemplos de semivariogramas, con correlación espacial (a) y sin correlación espacial (b).

3.1.4.1.2. Método kriging

El Kriging es una técnica de interpolación geoestadística avanzada, utilizada para el modelaje de superficies de predicción, basada en la teoría de variables regionalizadas y es realizada colocando una cuadrícula espaciada uniformemente sobre el área en la cual tenemos valores conocidos y podemos obtener una superficie estimada. De acuerdo con Bajjali (2018) la idea básica de la interpolación de Kriging es que cada punto desconocido se puede estimar mediante la suma ponderada de los puntos conocidos dentro de un cierto radio. Esta estimación utiliza valores conocidos y un semivariograma para determinar valores desconocidos, en función del semivariograma utilizado, se asignan pesos óptimos a los valores desconocidos para calcular los desconocidos. Dado que el variograma cambia con la distancia, los pesos dependen de la distribución de la muestra conocida. La ecuación básica utilizada en el Kriging ordinario es la siguiente:

$$K(d) = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n (Z(x_i) - Z(x_i + d))^2$$

Donde **d** es la distancia entre puntos conocidos, **n** es el número de pares de muestras separados por **d**; **Z** es el valor del atributo (elevación de puntos conocidos). La ecuación indica que se espera que la semivarianza aumente a medida que aumenta **d** (Bajjali, 2018).

En este estudio se utilizó el método Kriging ordinario, los datos fueron transformados a **log** natural y la única variable que se modificó fue el ajuste del modelo del semivariograma, el resto de las variables que conforman el semivariograma como el *nugget* o pepita, el rango y la meseta (ver figura 15) fueron ajustados automáticamente por el programa utilizando la herramienta de análisis geoespacial de ArcMap. De acuerdo con Reimann *et al.* (2008) el modelo de ajuste para el semivariograma debe ser basado en la inspección visual del modelo, en este estudio para todas las variables se utilizó el modelo exponencial, ya que este presentaba un mejor ajuste de los datos.

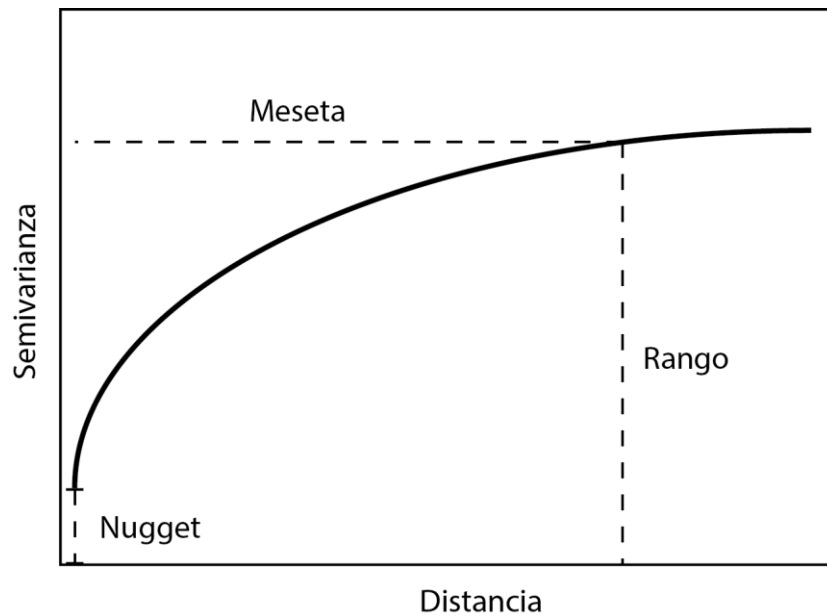


Figura 15. Componentes de un semivariograma.

3.1.4.1.3. Método IDW

La Distancia Inversa Ponderada (IDW) es una técnica muy popular en SIG y se considera uno de los métodos de interpolación más simples (Bajjali, 2018). El método IDW se basa en que cada punto o variable medida tiene una influencia local que disminuye con el aumento de la distancia y da mayor peso a los puntos o variables más cercanos a los puntos

de predicción; los pesos disminuyen en función de la distancia, a mayor distancia del punto de medición menor peso, a menor distancia del punto de medición mayor peso, debido a esta característica el método ha recibido el nombre de distancia inversa ponderada (Castillo, 2019).

De acuerdo con el modelo de Bajjali (2018) la fórmula simplificada de IDW es la siguiente:

$$V_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{V_i}{D_i} \right)}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{D_i} \right)}$$

donde V_0 es el valor predecible en el punto 0, V_i es el valor V en el punto de control o medido i , D_i es la distancia entre el punto de control i y 0, y n es el número de valores conocidos o medidos utilizados en la evaluación. Los pesos son una función decreciente de la distancia y el usuario tiene control sobre la forma matemática de la función de ponderación. El tamaño de la vecindad se puede expresar como un radio o un número de puntos (Bajjali, 2018). Para este estudio, las interpolaciones realizadas con IDW se realizaron con un peso $p=2$, el cual el programa lo tiene por *default*, no se encontraron criterios para cambiar este valor.

3.1.4.1.4. Presentación de los mapas

Para la presentación de los valores de concentración en la leyenda de los mapas geoquímicos interpolados, fue utilizado un suavizamiento gradual de tonalidades de color tipo continuo, con una escala de colores de concentración indicando el valor mínimo (azul), el medio (beige) y el máximo (rojo). La interpolación de los datos geoquímicos fue efectuada con base en la distribución estadística normal y aquellos valores que quedaban fuera de dicha distribución, fueron considerados anormales y fueron representados en cada uno de los mapas por medio de una estrella amarilla en los mapas interpolados.

3.1.4.1.5. Presentación de los mapas geoquímicos con diagrama de caja o *boxplot*

El diagrama de caja es un tipo de gráfico, creado por John Tukey, el cual tuvo una representación popular y fue introducido en 1977; este diagrama permite visualizar los datos clasificados en cuatro partes iguales (25% cada uno) o cuartiles (Potter, 2006) y ha sido utilizado para definir adecuadamente el rango de datos de fondo (*background*) (fondo

geoquímico en este caso) y para determinar valores extremos (*outliers*) ya sean superiores o inferiores (Reimann et al., 2005).

En la figura 16, se describe gráficamente el diagrama de caja, en donde el fondo geoquímico está delimitado por los cuartiles Q1 (25%) y Q3 (75%), la línea que divide el fondo corresponde con el cuartil Q2 (aproximadamente 50%) conocido como la mediana (MED). Los datos que conforman cada cuartil están identificados con una simbología y color específico con el fin de visualizar cada valor en un mapa bidimensional donde se muestre la distribución espacial de cada cuartil. En algunos casos, cuando hay muchos valores bajos, el primer cuartil (Q1) no se representa como un rango sino como un valor que coincide con el fondo geoquímico inferior, por ejemplo, lo que ocurre con los elementos S y Se en este estudio. Para algunos elementos traza generalmente con concentraciones bajas en la mayoría de su población estadística y valores extremos muy altos, como Au y Ag en esta investigación, el fondo geoquímico se puede visualizar como una simple línea o una caja muy estrecha, debido a las diferencias entre las escalas de los datos.

En este estudio se realizó un mapa para cada elemento químico generado a partir del diagrama de caja, esto con el fin de mostrar la distribución espacial de cada uno de los cuartiles identificados. Esta metodología es de suma importancia para determinar el rango de valores de fondo geoquímico para cada elemento, además de los valores extremos, tanto superiores como inferiores, cuyos orígenes pueden diferir con respecto a los valores de fondo geoquímico.

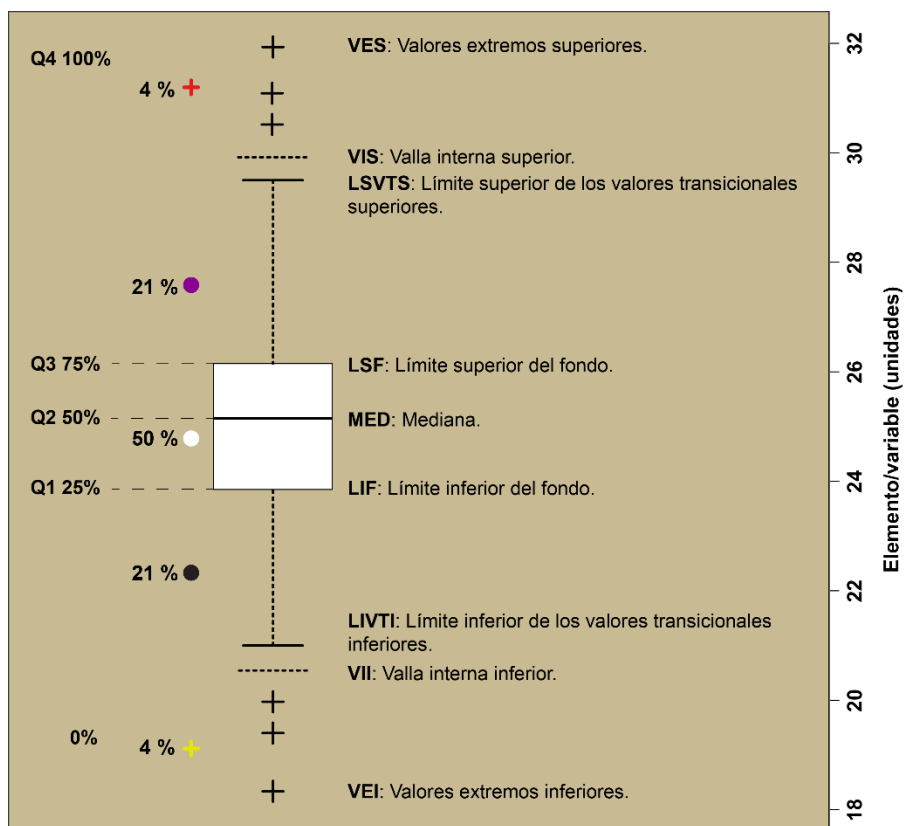


Figura 16. Ilustración y explicación gráfica del diagrama de caja o "boxplot".

3.1.4.1.6. Matriz de correlación

Con el fin de determinar las relaciones geoquímicas de los elementos químicos cartografiados en el área de estudio, fue calculada una matriz de correlación con 33 elementos químicos en sedimentos fluviales utilizando el programa *RStudio* con el paquete *corrgram*, además, se generaron matrices de correlación con ciertas agrupaciones de elementos con correlaciones significativas tanto con los datos de sedimentos fluviales como de aguas subterráneas. Fue aplicado el coeficiente de correlación de Pearson que opera con puntuaciones tipificadas que miden el grado de covariación entre distintas variables relacionadas linealmente y oscila entre -1 a +1, donde +1 corresponde con la máxima similitud o correlación, -1 con la máxima disimilitud o no correlación y 0 no hay correlación (Castillo, 1986).

3.1.4.1.7. Análisis de grupos o conglomerados o "cluster analysis"

El análisis de grupos, o "cluster analysis" en inglés, es una técnica estadística multivariable cuya función es agrupar individuos o variables en conglomerados o agrupaciones, de modo

que las variables dentro del mismo grupo sean más similares entre sí que con las de otros grupos. Se trata de maximizar la homogeneidad de las variables dentro de un mismo grupo y, al mismo tiempo, maximizar la heterogeneidad entre las agrupaciones (Hair *et al.*, 2010).

De acuerdo con Härdle & Simar (2015) existen dos tipos de métodos de agrupación: algoritmos jerárquicos y algoritmos de partición. Los algoritmos jerárquicos se pueden dividir en procedimientos de aglomeración y división. El primer tipo de agrupamiento jerárquico comienza desde la partición más fina posible en donde cada observación forma un grupo. El segundo tipo comienza con la partición más gruesa posible de un grupo único, de tal forma que un grupo contiene todas las observaciones y continúa dividiendo el grupo único en grupos de menor tamaño. Los algoritmos de partición comienzan a partir de una definición de grupo dada y continúan intercambiando elementos entre grupos hasta que se optimiza una determinada puntuación. La principal diferencia entre las dos técnicas de agrupamiento es que en el agrupamiento jerárquico una vez que se encuentran los grupos y se asignan elementos a los grupos, esta asignación no se puede cambiar, y en las técnicas de partición, por otro lado, la asignación de objetos en grupos puede cambiar durante la aplicación del algoritmo (Härdle & Simar, 2015).

En este estudio se probaron ambos métodos de agrupación, tanto el jerárquico como el de partición, sin embargo, se obtuvieron mejores resultados utilizando el método de partición, ya que con los métodos jerárquicos no se observaron agrupaciones claras en el conjunto de datos. Se utilizó un algoritmo de partición conocido como K-media, pues según Reinman *et al.* (2008), este algoritmo intenta minimizar el promedio de las distancias al cuadrado entre las observaciones y sus centros de agrupaciones o centroides. Por lo general, esto solo se puede aproximar a través de un algoritmo iterativo que conduce a un óptimo local en lugar de global. A partir de **k** dados los centroides del grupo inicial, el algoritmo asigna las observaciones a sus centroides más cercanos (utilizando distancias euclidianas), vuelve a calcular los centroides del grupo y reasigna iterativamente los puntos de datos al centroide más cercano (Reimann *et al.*, 2008).

La cantidad de agrupaciones fue elegida dependiendo de la congruencia de los resultados obtenidos en el mapa con respecto a las asociaciones espaciales encontradas en los mapas interpolados; al final fueron elegidos cuatro agrupaciones, ya que estos mostraron resultados comparables con las correlaciones espaciales encontradas en los sedimentos fluviales. Adicionalmente, los datos fueron estandarizados con un comando en el programa *RStudio*, y convertidos a logaritmo natural, además, fueron eliminados cuatro sitios de

muestreo de sedimentos fluviales (SD.9, SD.30, SD.48 y SD.49), los cuales corresponden con valores de influencia ya que, de acuerdo con Reinman *et al.* (2008), los valores extremos pueden tener una gran influencia en el análisis de grupos, debido a que estos pueden afectar las medidas de distancia y distorsionar la verdadera estructura de datos subyacentes. Lo anterior fue comprobado, ya que cuando se eliminaron los valores extremos mencionados anteriormente, se obtuvieron mejores resultados con agrupaciones claramente diferenciadas y congruentes con las correlaciones espaciales encontradas en los elementos. Todo el procesamiento del análisis de grupos fue realizado con el programa *RStudio*.

3.1.4.2. Rocas

Con respecto a las muestras de roca colectadas en afloramientos, fue elaborado una tabla con un resumen de las principales variables estadísticas relativas a las unidades litoestratigráficas que caracterizan el área de estudio; esta tabla incluye números de muestra, media, mediana, rango y la desviación estándar de cada elemento químico analizado; esto para las unidades litoestratigráficas que tienen más de una muestra. El mismo procedimiento fue efectuado con los datos de los núcleos de perforación, y otra tabla fue elaborada con la estadística básica de cada elemento por cada piezómetro.

3.1.4.3. Aguas subterráneas

Un mapa de red de flujo del agua subterránea fue elaborado con información de niveles tomada de los reportes de perforación de la base de datos del SENARA y del AyA. Los datos se procesaron en ArcMap y se utilizó el método *Spline* para la interpolación. Para la confección de los diagramas de iones mayores, se realizó el cálculo del balance iónico (ver anexos sección 6.2) en el cual fue incluido el catión Al^{+3} , debido a que fue encontrado en concentraciones elevadas en una muestra (C24), y alteraba el resultado final. Se incluyó el catión Al^{+3} para el resto de las muestras, aunque la concentración de este no tuvo mucho peso en el resultado del resto de los sitios de muestreo, debido a que la mayoría de las muestras tienen concentraciones muy bajas. Como resultado del balance iónico, fue decidido no utilizar las muestras con porcentajes mayores al $\pm 20\%$ en los diagramas de Piper y Stiff, estas muestras fueron la C3 y C4. Se elaboraron diagramas triangulares tipo Piper (ver figura 17) utilizando el programa Diagrammes, estos diagramas permiten clasificar geoquímicamente las aguas utilizando los aniones $CO_3H^- + (CO_3^{=})$, SO_4^- , $Cl^- +$

(NO_3^-) y los cationes $\text{Na}^+ + (\text{K}^+)$, Ca^{++} y Mg^{++} , son gráficos cualitativos que permiten identificar mezcla de aguas, precipitaciones, disoluciones y modificaciones (Custodio & Llamas, 1983).

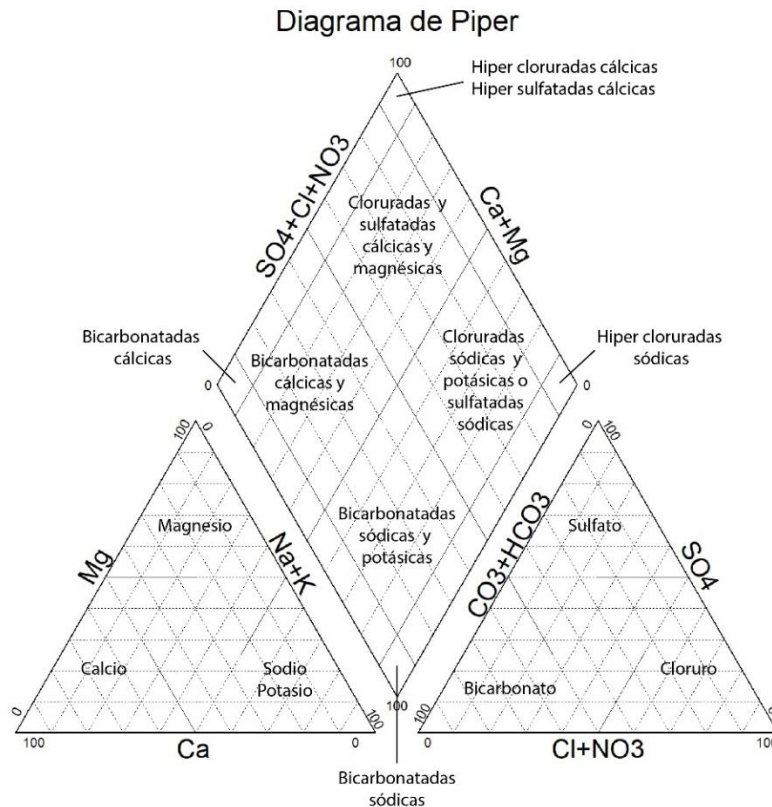


Figura 17. Explicación gráfica del diagrama de Piper.

Además, se realizaron diagramas poligonales paralelos conocidos como Stiff (ver figura 18), estos gráficos tienen cuatro rectas paralelas igualmente espaciadas cortadas por un normal resultando así en cuatro semirrectas izquierdas (campo de cationes) y cuatro semirrectas derechas (campo de aniones), sobre cada recta se toma un segmento proporcional a los meq/L del ion correspondiente y se unen los extremos dando un polígono representativo (Custodio & Llamas, 1983). De igual manera se utilizó el programa Diagrammes para realizar este tipo de gráficos.

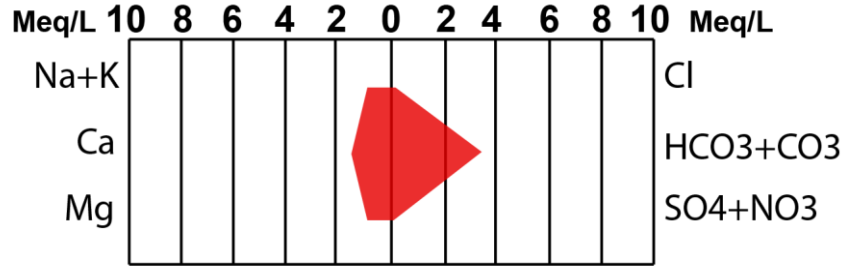


Figura 18. Ejemplo del diagrama de Stiff.

Al igual que en sedimentos fluviales, se realizaron matrices de correlación de los iones analizados utilizando el programa *RStudio* con el paquete *corrgram*, utilizando el método de correlación de Pearson; adicionalmente, se utilizó el método de análisis de grupos/conglomerados o “*cluster analysis*” con los datos hidrogeoquímicos, ambos métodos se describen en la sección 5.1.4.1. Se elaboraron mapas de concentración de puntos con los datos hidrogeoquímicos, estos mapas utilizan una escala de colores definida cuya concentración ascendente utiliza los colores azul-celeste-verde-amarillo-rojo para mostrar las concentraciones de los iones y variables analizadas con su respectiva ubicación en el mapa. Adicionalmente, se describe la estadística básica de cada ión y variable, tanto en los mapas como en las tablas de resumen, incluyendo el número de muestras, la media, desviación estándar, valor mínimo, primer cuartil (Q1), mediana, tercer cuartil (Q3) y valor máximo.

En la sección de interacción agua-roca, se utilizó el programa *Phreeqc* para calcular los índices de saturación con los datos hidrogeoquímicos de cada sitio de muestreo. El índice de saturación toma un valor cero para las aguas en equilibrio, las aguas supersaturadas con respecto al mineral presentan índices positivos, y las aguas subsaturadas presentan índices negativos (Vallejos *et al.*, 1995).

Posteriormente, se elaboraron los diagramas de Eh-pH o “*Pourbaix*” mediante el programa *The Geochemist’s Workbench Student Edition*, para cada especie mineral identificada sobresaturada en los sitios de muestreo, de acuerdo con el modelo hidrogeoquímico de los índices de saturación generados con el programa *Phreeqc*. Estos diagramas muestran la movilidad y la estabilidad termodinámica de un elemento o mineral dado utilizando las variables de Eh (en el eje y) y pH (en el eje x); son basados utilizando la ecuación de *Nernst* que relaciona el Eh, E° y las actividades de los reactivos y productos de las semiceldas (Garrels, 1960).

$$Eh = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[D]^d [E]^e}{[B]^b [C]^c}$$

Donde Eh es el potencial de la semicelda con respecto al electrodo de hidrógeno, **n** es el número de electrones, D, E, B y C son las actividades de los productos y reactivos (Garrels, 1960). La aplicación *Act2* del programa *The Geochemist's Workbench Student Edition*, genera automáticamente los diagramas seleccionando la especie, el medio (acuoso o mineral), el solvente (agua), los valores de temperatura, presión, y adición de alguna otra especie. En el caso de la actividad molar, se utilizó el orden de magnitud de 1×10^{-6} , para procesar una especie en medio acuoso; y se utilizó la actividad 1 para especies minerales en estado sólido (Garrels, 1960).

4. Desarrollo

4.1. Sedimentos fluviales

4.1.1. Cartografía geoquímica de sedimentos fluviales

En esta sección, para cada elemento químico en los sedimentos fluviales se describen espacialmente los patrones geoquímicos de los mapas interpolados, y la clasificación estadística de los mapas de diagrama de caja o *boxplot*. Adicionalmente, para cada elemento se da una pequeña descripción de los resultados analíticos en las muestras de roca de afloramientos, y su posible asociación con los patrones geoquímicos en sedimentos fluviales, en caso de que esta exista. Es importante resaltar que algunas unidades litoestratigráficas no tienen mucho poder estadístico (datos), de modo que las descripciones mencionadas en este estudio son realizadas estrictamente con los datos obtenidos, y siempre se plantea como una posibilidad y además se recomienda realizar estudios más detallados que permitan coleccionar y analizar más muestras, para tener un set de datos más representativo de cada formación geológica.

4.1.1.1. Plata (Ag)

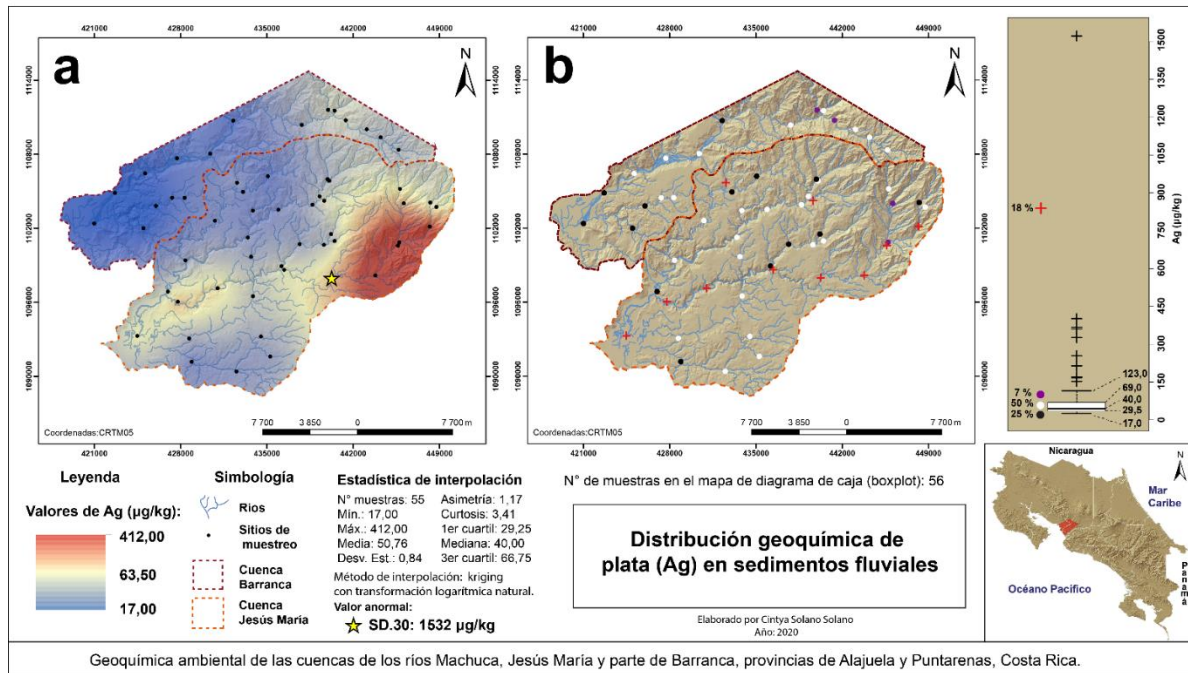


Figura 19. Mapa geoquímico interpolado de Ag (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Ag (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de Ag observados en el mapa interpolado de la figura 19.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 412,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ubicado en la parte alta de la cuenca del río Jesús María, en el sector noreste en los alrededores de Desmonte donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. La muestra SD.30 (440258 E/ 1097966 N), identificada con una estrella amarilla en el mapa interpolado, tiene una concentración de 1532 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y corresponde con un valor anormal ubicado en el río Machuca cerca del poblado de San Mateo. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores cercanos a los 63,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, se ubican en los márgenes del patrón de concentración elevada, cerca de la desembocadura del río Jesús María incluyendo parte del río Machuca, y una zona con concentraciones menores a 63,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ubicada en la parte alta de la cuenca del río Barranca, específicamente en la confluencia de los ríos Jesús, Vueltas y Barranca, este patrón se extiende hacia el sur en la parte alta de la cuenca del río Jesús María y el río Agua Agria. Finalmente, los patrones de concentración baja de tonalidad azulada con valores cercanos a los 17,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, se ubican en la subcuenca del río Cuarros en la parte media de la cuenca del río Jesús María, incluyendo el río Paires, y en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 19.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Ag con un rango de 29,5 – 69,0 µg/kg y una mediana de 40,0 µg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 29,5 µg/kg hasta el valor mínimo de 17,0 µg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 69,0 µg/kg hasta llegar a 123,0 µg/kg. Los valores extremos sobrepasan el umbral de 123,0 µg/kg, seis valores extremos se ubican a lo largo del río Machuca, un valor en las quebradas Vueltas (afluente del río Machuca) y Turbina (afluente del río Paires), un valor en los ríos Quebrada Honda, Salto y Jesús María (cerca de la desembocadura).

De acuerdo con los resultados de rocas de afloramientos de la tabla 16, las concentraciones más elevadas de Ag fueron detectadas en rocas sanas del Grupo Aguacate y en el Mb. Mata de Limón, con valores promedio de 87 y 76 µg/kg, respectivamente. Concentraciones menores fueron detectadas en el resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas, rocas alteradas del Grupo Aguacate, Mb. Roca Carballo, Fm. Orotina y el travertino, con valores promedio que oscilan en el rango de <2 – 28 µg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de Ag en sedimentos se distribuyen principalmente en rocas del Grupo Aguacate, estas concentraciones pueden provenir tanto de rocas sanas, como posiblemente rocas alteradas asociadas a vetas auríferas.

4.1.1.2. Aluminio (Al)

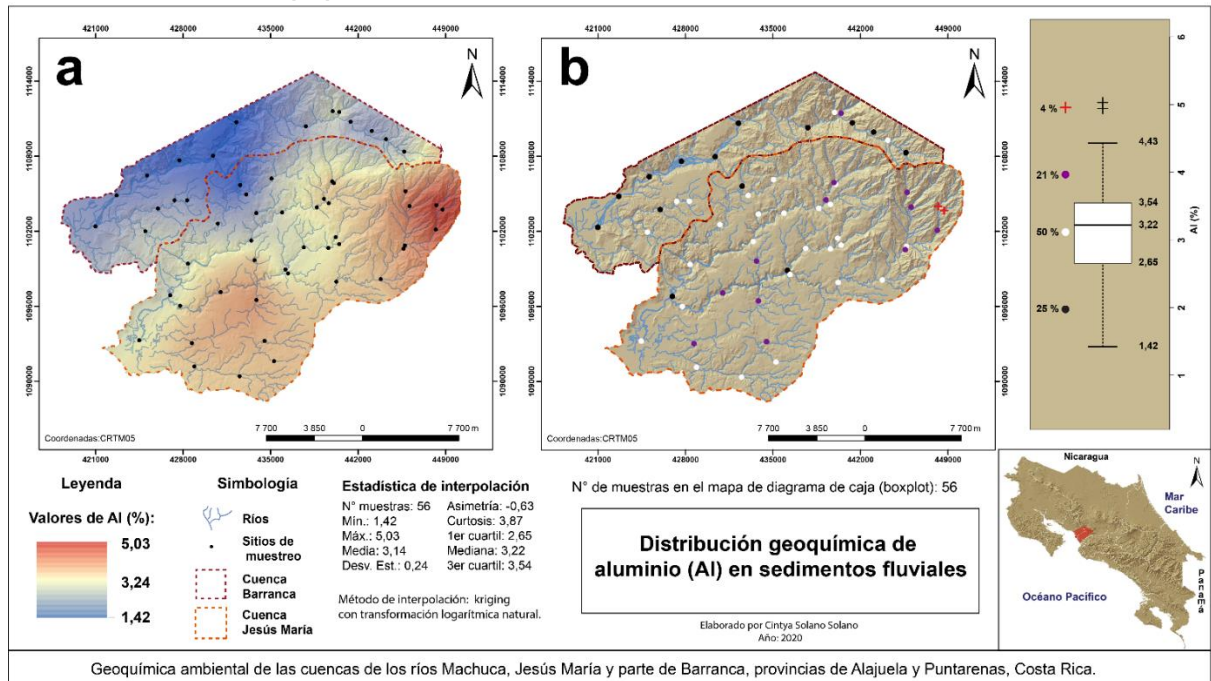


Figura 20. Mapa geoquímico interpolado de Al (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Al (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de Al observados en el mapa interpolado de la figura 20.a, muestran zonas de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 5,03 %, ubicados en la parte oriental de la cuenca del río Jesús María, específicamente en el río Quebrada Honda donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Patrones de concentración menor que el anterior de tonalidad rosada con valores menores a 5,03 % y superiores a 3,24 %, se ubican en el sector sur de la parte baja de la cuenca del río Jesús María en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca) y en la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María), otros sectores donde se distribuyen estos patrones se ubican en la parte alta del río Machuca degradando hacia el sur y al oeste hacia el río Surubres. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores cercanos a los 3,24 %, se ubican en los márgenes de los patrones de mayor concentración, en la parte baja del río Paires y el río Jesús María, en la parte alta del río Jesús María y el río Agua Agria, y cerca de la confluencia entre los ríos Jesús, Vueltas y Barranca en la cuenca del río a Barranca. Los patrones de baja concentración de tonalidad azulada y celeste con valores menores a los 3,24 % y cercanos a 1,42 %, se ubican en la parte media de los ríos Paires y Jesús María, en el río Jesús y en la parte media y baja del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 20.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Al con un rango de 2,65 – 3,54 % y una mediana de 3,22 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 2,65 % hasta llegar al valor mínimo de 1,42 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 3,54 % hasta llegar a 4,43 %. Los valores extremos superan el umbral de 4,43 % y estos corresponden con dos valores ubicados en el río Quebrada Honda.

De acuerdo con los resultados de rocas de afloramientos de la tabla 17, las concentraciones más elevadas de Al fueron encontradas en rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo, con un valor promedio de 4,34 %, valores de concentración menor fueron encontrados en rocas sanas y alteradas (hidrotermalmente) del Grupo Aguacate, en el Mb. Mata de Limón y en la Fm. Orotina, con valores que rondan (1,03-3,78 %) en promedio. La muestra de travertino obtuvo en valor más bajo con 0,07%. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Al en sedimentos fluviales se encuentran ampliamente distribuidos en el sector de la cuenca del río Jesús María, sus orígenes pueden ser muy diversos, ya que es un elemento mayormente distribuido en las rocas analizadas, no obstante, los patrones geoquímicos elevados en sedimentos fluviales ubicados en el sector noreste de la cuenca del río Jesús María, probablemente se encuentren asociados con rocas volcánicas del Grupo Aguacate en condiciones más sanas.

4.1.1.3. Arsénico (As)

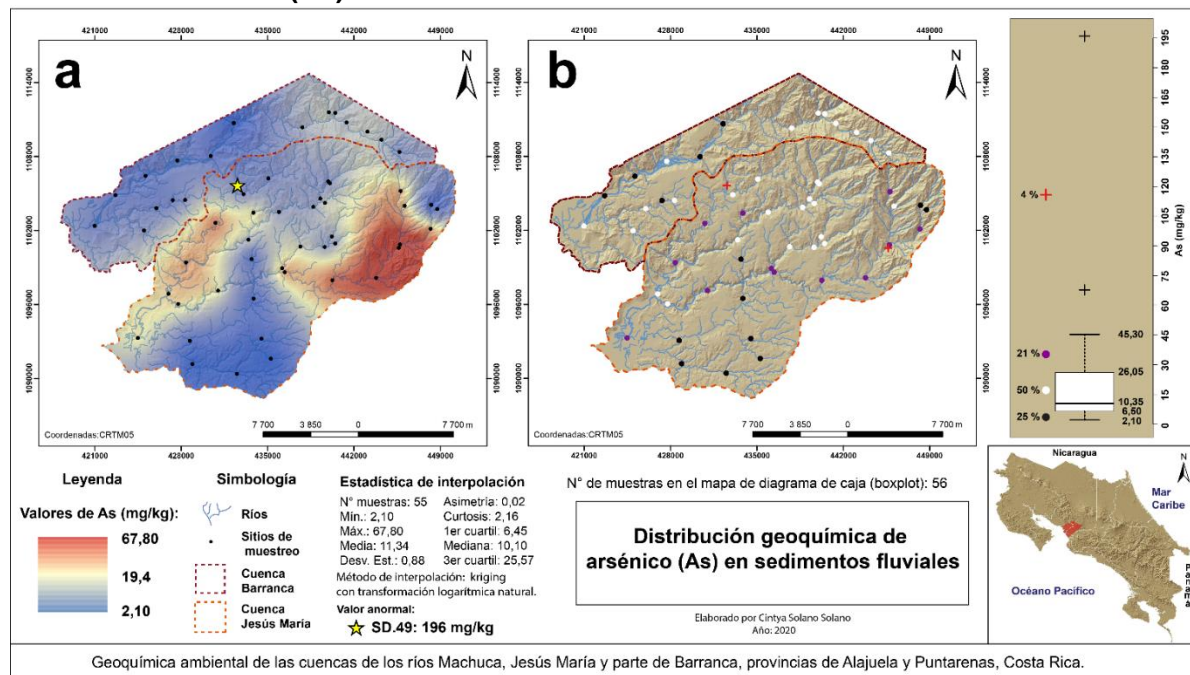


Figura 21. Mapa geoquímico interpolado de As (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de As (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de As observados en el mapa interpolado de la figura 21.a, muestran dos sectores con concentraciones elevadas con valores superiores a los 19,4 hasta los 67,80 mg/kg de tonalidad rojiza, estos patrones se ubican en la cuenca del río Jesús María, el patrón más elevado y de mayor extensión se ubica en la zona de Desmonte en los alrededores de San Mateo donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate; el otro patrón con una concentración más baja que el anterior se ubica en el río Paires con una degradación hacia el suroeste en dirección a la desembocadura del río Jesús María, en donde afloran principalmente rocas sedimentarias de la Fm. Punta Carballo. Se detectó un valor anormal de As el cual corresponde con la muestra SD.49 (432564 E/ 1105678 N) y tiene una concentración de 196 mg/kg, ubicado en la quebrada Turbina (afluente del río Paires). Las zonas de concentración intermedia con valores cercanos a los 19,4 mg/kg de tonalidad beige, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración descritos con anterioridad, en el sector norte del área de estudio abarcando las partes altas de los ríos Jesús María y Agua Agria, un patrón de tonalidad beige azulada con valores menores a 19,4 mg/kg se ubica en las partes altas de los ríos Barranca y Jesús. Las zonas de menor concentración de tonalidad azulada, con valores menores a 19,4 hasta 2,10 mg/kg, se ubican en la parte alta, media y baja de la cuenca del río Jesús María, en los ríos Quebrada Honda, Paires, Cuarros, la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) y en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca).

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 21.b, se obtuvo un fondo geoquímico de As con un rango de 6,50 – 26,05 mg/kg y una mediana de 10,35 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 6,50 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 2,10 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 26,05 mg/kg hasta llegar a 45,30 mg/kg. Los valores extremos sobrepasan el umbral de 45,30 mg/kg, y estos corresponden con dos valores que se ubican en la quebrada Turbina (afluente del río Paires) y en el río Machuca.

Las concentraciones de As en las rocas analizadas son generalmente bajas (<26,4 mg/kg) en la mayoría de las muestras de las unidades litoestratigráficas colectadas (ver tabla 16), rocas sanas y alteradas (hidrotermalmente) del Grupo Aguacate, Mb. Roca Carballo, Mb. Mata de Limón y la Fm. Orotina. Las concentraciones más elevadas se encontraron en la muestra de travertino con un contenido de 107,8 mg/kg, y dos muestras alteradas del Grupo Aguacate (4 = 635,1 mg/kg y 12= 149,1 mg/kg). La elevada concentración de As en el

travertino puede estar asociada con la formación en un contexto volcánico hidrotermal enriquecido de As, de igual manera en las rocas volcánicas alteradas por hidrotermalismo. Los patrones de concentración elevada de As en sedimentos fluviales posiblemente se encuentren asociados con alteraciones hidrotermales en las rocas del Grupo Aguacate, ya que este patrón se encuentra distribuido en rocas de este Grupo que afloran cerca de Desmonte, y se encuentra correlacionado con elementos como Au y Ag.

4.1.1.4. Oro (Au)

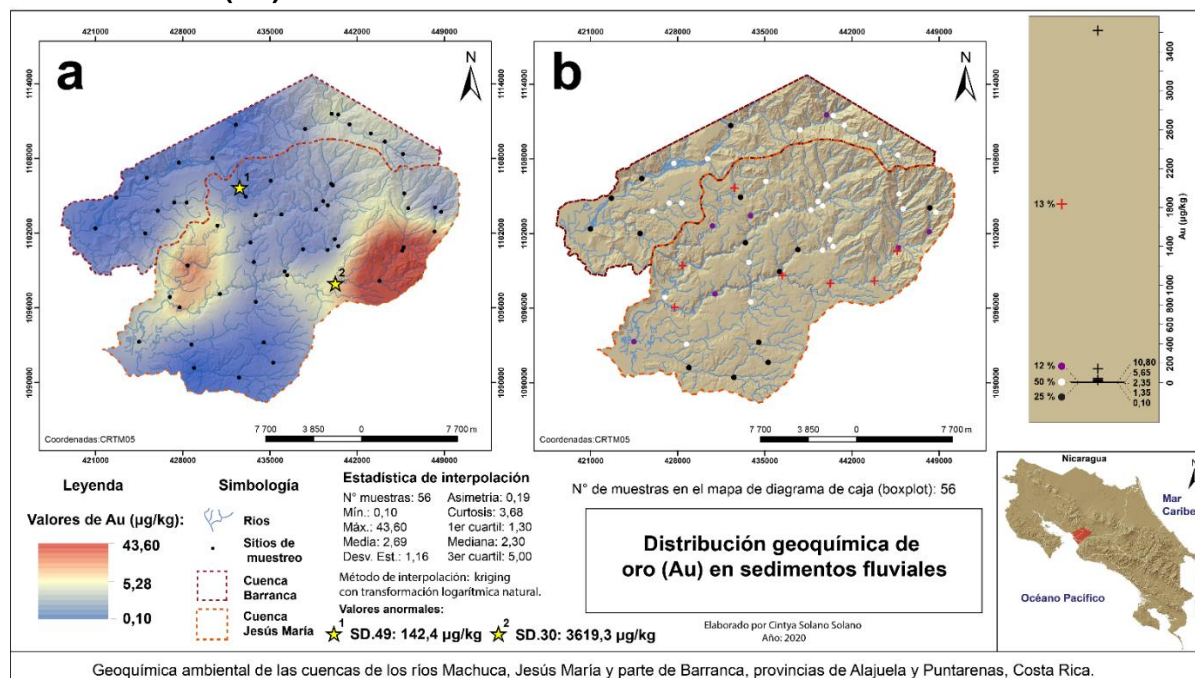


Figura 22. Mapa geoquímico interpolado de Au (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Au (b).

Los patrones geoquímicos de Au observados en el mapa interpolado de la figura 22.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 43,60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ubicado en la parte noreste de la cuenca del río Jesús María, específicamente en los alrededores de Desmonte donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Un patrón geoquímico de menor concentración que el anterior se ubica en la intersección entre los ríos Paires, Jesús María y Machuca, en esta zona afloran principalmente dos unidades litológicas, rocas sedimentarias de la Fm. Punta Carballo y la Fm. Tivives. Se detectaron dos valores anormales de Au, la muestra SD.49 (432564 E / 1105678 N) con un valor de 142,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ubicada en la quebrada Turbina (afluente del río Paires) y la muestra SD.30 (440258 E / 1097966 N) con una concentración de 3619,3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ubicada en el río Machuca cerca del pueblo de San Mateo.

Los valores de concentración intermedia de tonalidad beige con valores cercanos a los 5,28 $\mu\text{g}/\text{kg}$, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración abarcando los ríos Machuca, las partes altas del río Surubres, las partes bajas de los ríos Jesús María y Paires; otra zona con concentraciones intermedias está ubicada en la parte norte del área de estudio, específicamente en las partes altas de los ríos Jesús María, Agua Agria, Salto, Barranca y Jesús. Los patrones de menor concentración de tonalidades azuladas con valores menores a 5,28 hasta 0,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, se ubican en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca, en la parte media y baja de la cuenca del río Jesús María, principalmente en las partes altas de los ríos Paires (exceptuando la quebrada Turbina) y en las partes bajas (subcuenca del río Cuarros) de la cuenca, también en las partes altas de los ríos Quebrada Honda y Machuca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 22.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Au con un rango de 1,35 – 5,65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y una mediana de 2,35 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 1,35 $\mu\text{g}/\text{kg}$ hasta llegar al valor mínimo de 0,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 5,65 $\mu\text{g}/\text{kg}$ hasta llegar a 10,80 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Los valores extremos sobrepasan el umbral de 10,80 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cinco de estos valores extremos se ubican a lo largo del río Machuca, un valor en la quebrada Turbina (afluente del río Paires) y otro se ubica cerca de la confluencia entre los ríos Jesús María y Paires.

Las concentraciones de Au encontradas en las muestras de roca analizadas son muy bajas, por debajo de 8,6 $\mu\text{g}/\text{kg}$, y en general la mayoría de las muestras tienen concentraciones menores a 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ver tabla 16). Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Au en sedimentos fluviales, muy probablemente se encuentren asociados con mineralizaciones auríferas en rocas del Grupo Aguacate, como vetas o diseminaciones del elemento en las rocas encajantes, producto de la alteración hidrotermal, ya que los patrones elevados se extienden en rocas de este Grupo

4.1.1.5. Bario (Ba)

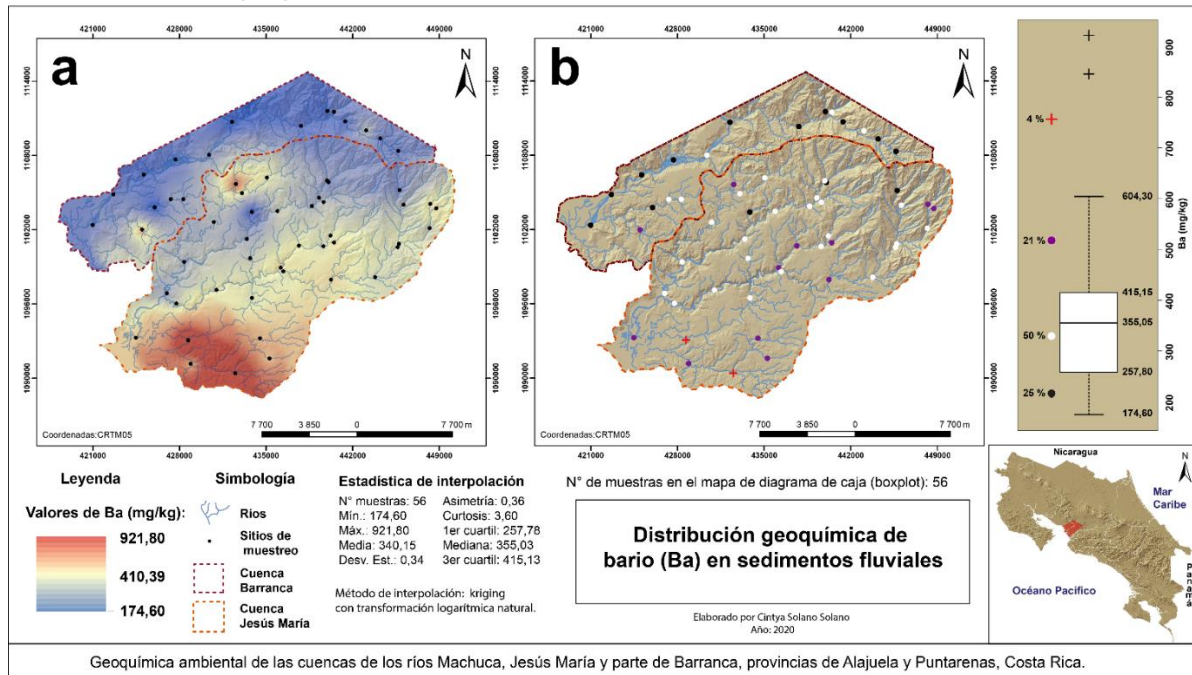


Figura 23. Mapa geoquímico interpolado de Ba (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Ba (b).

Los patrones geoquímicos de Ba observados en el mapa interpolado de la figura 23.a, muestran los patrones de concentración elevada de tonalidades rojizas con valores cercanos a los 921,80 mg/kg, ubicados al sur de la cuenca del río Jesús María en los alrededores del río Cuarros, en la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María), y un valor puntual aislado ubicado en la quebrada Turbina (afluente del río Paires), en las zonas donde se distribuyen los patrones elevados de mayor extensión afloran las formaciones Tivives, Orotina, y Tiribí en menor proporción. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores cercanos a los 410,39 mg/kg, se encuentran dispersos en la parte alta, media y baja, sector este, de la cuenca del río Jesús María, y al oeste del área de estudio se ubican unos patrones de menor extensión en los ríos Paires y Esparza. Los patrones de menor concentración, de tonalidad azulada con valores menores de 410,39 hasta 174,60 mg/kg, se ubican principalmente en la parte alta de los ríos Jesús María, Agua Agria, Machuca, en el río Paires y en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 23.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Ba con un rango de 257,80 – 415,15 mg/kg y una mediana de 355,05 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 257,80 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 174,60 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 415,15 mg/kg hasta llegar a 604,30 mg/kg. Los valores extremos

superan el umbral de 604,30 mg/kg, estos se encuentran uno en el río Cuarros y el otro en la quebrada Trinidad (afluente del río Machuca).

De acuerdo con los resultados de rocas de la tabla 17, los contenidos más altos de Ba fueron encontrados en rocas sanas del Grupo Aguacate y en rocas del Mb. Roca Carballo, con valores promedio de 500,1 y 491,9 mg/kg, respectivamente. El resto de las rocas analizadas de las unidades litoestratigráficas indicaron valores menores (44,5 – 300,6 mg/kg) en promedio. A pesar de que las concentraciones más elevadas de Ba en rocas fueron encontradas en las muestras sanas del Grupo Aguacate y en rocas del Mb. Roca Carballo, los patrones geoquímicos elevados en sedimentos fluviales se ubican en el sector sur de la cuenca del río Jesús María, donde afloran principalmente las formaciones Tivives, Orotina y Tiribí, de las cuales solo se cuenta con una muestra de la Fm. Orotina, cuya concentración de Ba es alrededor de los 300 mg/kg. Es recomendable estudiar más en detalle esta zona para identificar si las rocas piroclásticas puedan contener concentraciones aún más elevadas de Ba que puedan correlacionarse con los sedimentos, o si intervienen otros factores del ambiente geoquímico secundario en las aguas superficiales.

4.1.1.6. Bismuto (Bi)

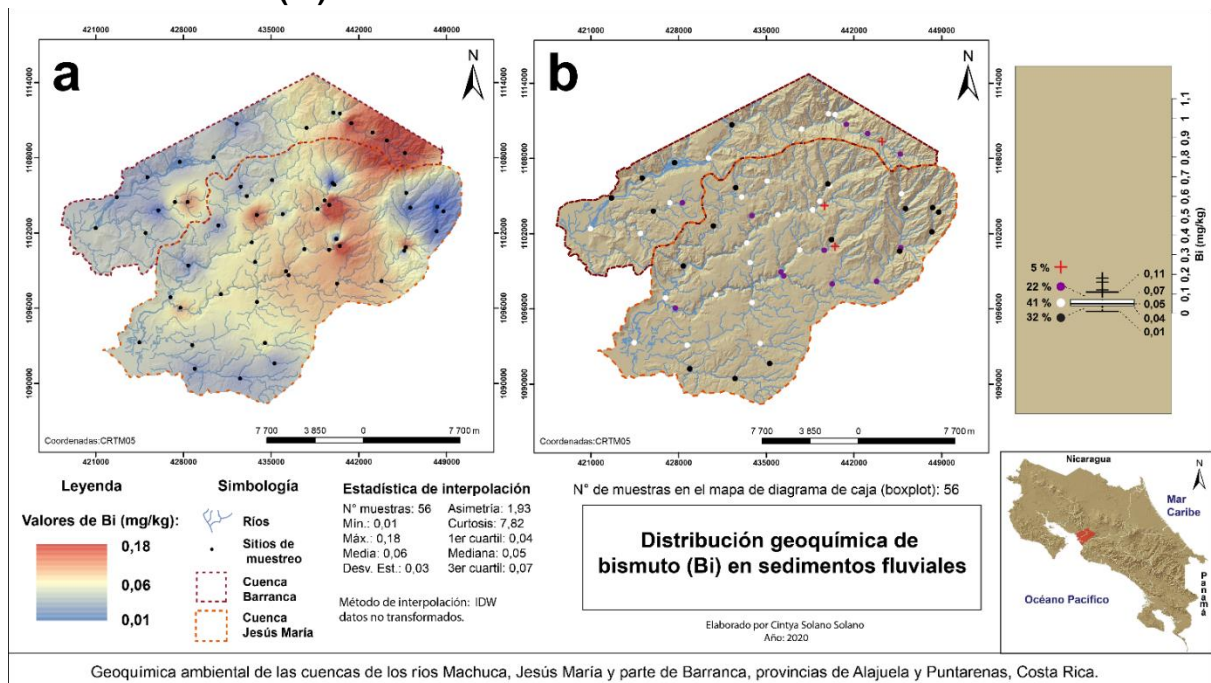


Figura 24. Mapa geoquímico interpolado de Bi (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Bi (b).

Los patrones geoquímicos de Bi observados en el mapa interpolado de la figura 24.a, muestran los patrones de concentración más elevados de tonalidad rojiza con valores

cercanos a los 0,18 mg/kg, ubicados principalmente en la parte norte de la cuenca del río Barranca en los alrededores de río Jesús, con algunos puntos aislados en la cuenca del río Jesús María principalmente en los ríos Salto, Surubres, Machuca y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María), estos patrones se distribuyen principalmente en rocas volcánicas del Grupo Aguacate. En la parte baja de la cuenca del río Barranca se encuentra un valor puntual elevado aislado en el río Esparza, en este sector afloran rocas sedimentarias de la Fm. Punta Carballo y la Fm. Esparta. Los patrones de concentración intermedios de tonalidades rosada-beige con valores menores a 0,18 y cercanos 0,06 mg/kg, se ubican en la parte alta y media de la cuenca del río Jesús María, en los ríos Machuca, Salto, Agua Agria y Jesús María, principalmente en los márgenes de los patrones de elevada concentración descritos anteriormente. Los valores de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 0,06 hasta 0,01 mg/kg, se ubican en la parte alta de la cuenca del río Jesús María, en los ríos Machuca y Quebrada Honda, al este en el río Paires y al sur en el río Cuarros, también en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca. Valores puntuales de menor concentración se ubican en la confluencia de los ríos Jesús María y Agua Agria, y en la parte alta del río Surubres.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 24.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Bi con un rango de 0,04 – 0,07 mg/kg y una mediana de 0,05 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,04 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 0,01 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,07 mg/kg hasta llegar a 0,11 mg/kg. Se identificaron tres valores extremos que sobrepasan el umbral de 0,11 mg/kg y estos se ubican en los ríos Jesús, Surubres y Salto.

De acuerdo con los datos de la tabla 16, los valores más elevados de Bi fueron encontrados en rocas alteradas del Grupo Aguacate, con un valor promedio de 0,16 mg/Kg, en el resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas se detectaron valores menores con un rango de 0,02-0,04 mg/kg en promedio. Los patrones geoquímicos elevados de Bi en sedimentos fluviales se extienden principalmente en rocas del Grupo Aguacate, estas concentraciones se pueden correlacionar con rocas volcánicas hidrotermalmente alteradas las cuales presentaron las concentraciones más elevadas de Bi, que de acuerdo con los patrones geoquímicos elevados en sedimentos fluviales, se concentran en la parte norte del área de estudio.

4.1.1.7. Calcio (Ca)

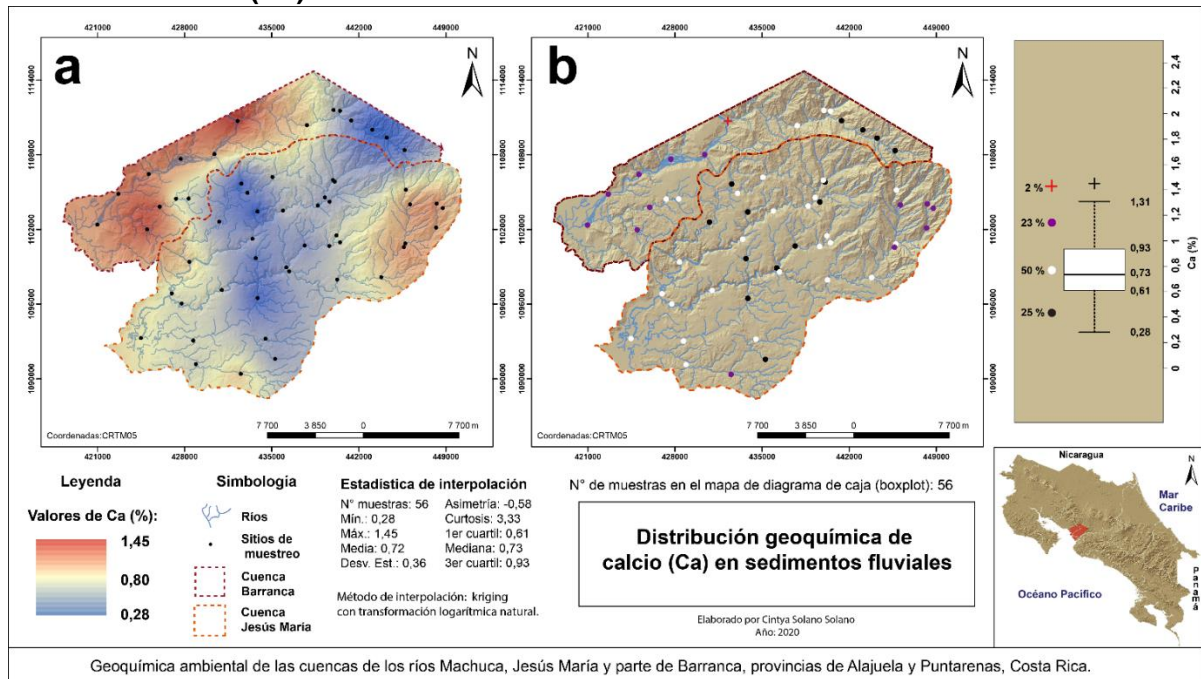


Figura 25. Mapa geoquímico interpolado de Ca (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Ca (b).

Los patrones geoquímicos de Ca observados en el mapa interpolado de la figura 25.a, muestran los patrones de elevada concentración de tonalidades rojizas con valores superiores a 0,80 hasta 1,45 %, ubicados en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, rocas sedimentarias de la Fm. Punta Carballo y la Fm. Esparta, también en el sector noreste de la parte alta de la cuenca del río Jesús María, en los ríos Machuca y Quebrada Honda donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores cercanos a los 0,80 %, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración y en la parte baja de la cuenca del río Jesús María. Los patrones de menor concentración, de tonalidad azulada con valores menores a 0,80 hasta 0,28 %, se ubican en la parte alta de la cuenca del río Barranca en el río Jesús, y en las partes altas y medias de la cuenca del río Jesús María.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 25.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Ca con un rango de 0,61 – 0,93 % y una mediana de 0,73 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,61 % hasta llegar al valor mínimo de 0,28 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,93 % hasta llegar a 1,31 %. Se detectó un solo valor extremo que supera el umbral de 1,31 %, este se encuentra en el río Barranca cerca del poblado de San Jerónimo de Esparza.

Las concentraciones más elevadas de Ca, de acuerdo con los datos de la figura 6, fueron encontrados en la muestra de travertino con un valor de 38,71 %, seguido por las rocas en condiciones más sanas del Grupo Aguacate y por el Mb. Roca Carballo, con valores promedio de 4,32 % y 3,68 %, respectivamente. El resto de las unidades litoestratigráficas como las rocas alteradas (hidrotermalmente) del Grupo Aguacate, el Mb. Mata de Limón y la Fm. Orotina, poseen concentraciones menores las cuales en promedio rondan los 0,08-0,13 %. Las concentraciones altas de Ca en el travertino son correlacionables, ya que es una roca formada por precipitación química de CaCO_3 . El calcio en las rocas volcánicas sanas del Grupo Aguacate puede provenir de minerales y posible presencia de vetillas de calcita, en cuanto a las rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo, estas son caracterizadas por ser carbonatadas y tener presencia de fósiles. El origen de los patrones geoquímicos elevados de Ca en sedimentos fluviales puede ser muy diverso, podría correlacionarse tanto con rocas volcánicas del Grupo Aguacate como de las sedimentarias del Mb. Roca Carballo, ya que los patrones geoquímicos elevados se distribuyen principalmente en esas unidades litoestratigráficas.

4.1.1.8. Cobalto (Co)

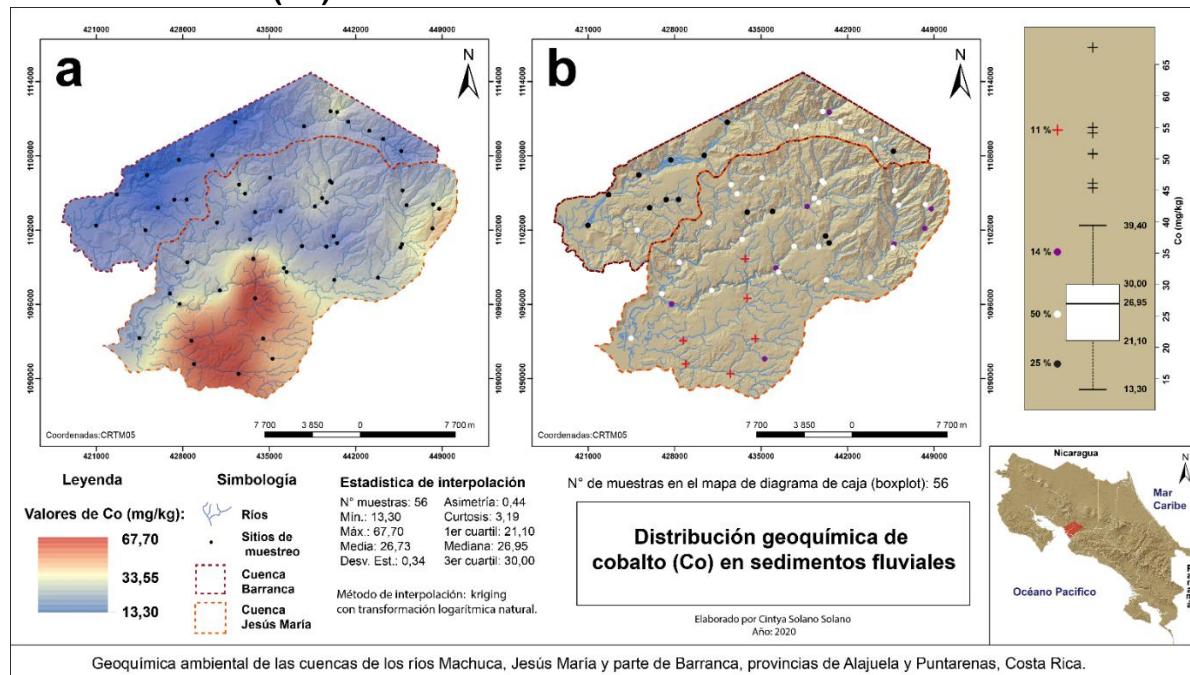


Figura 26. Mapa geoquímico interpolado de Co (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Co (b).

Los patrones geoquímicos de Co observados en el mapa interpolado de la figura 26.a, muestran una zona de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 67,70 mg/kg, ubicada en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, específicamente

en la subcuenca del río Cuarros y en las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María), Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), en esta área afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina, también la Fm. Tiribi en menor extensión. Los patrones de concentración intermedios de tonalidad beige con valores alrededor de los 33,55 mg/kg, se encuentran principalmente en los márgenes del patrón de elevada concentración descrito anteriormente, patrones de menor extensión se ubican en la parte alta de la cuenca del río Jesús María, en los ríos Quebrada Honda y en la confluencia de los ríos Salto, Jesús María y Agua Agria, también en el río Paires y en la cuenca del río Barranca en la confluencia entre los ríos Vueltas, Jesús y Barranca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a los 33,55 hasta 13,30 mg/kg, se encuentran en la parte alta, media y baja (cerca de la desembocadura) de la cuenca del río Jesús María, y en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 26.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Co con un rango de 21,10 – 30,00 mg/kg y una mediana de 26,95 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 21,10 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 13,30 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 30,00 mg/kg hasta llegar a 39,40 mg/kg. Se identificaron 6 valores extremos que sobrepasan el umbral de 39,40 mg/kg, tres valores extremos se ubican en la subcuenca del río Cuarros, el resto se ubican en las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María), Grande y Ceiba (afluentes del río Machuca).

Las concentraciones de Co en las rocas muestreadas de afloramientos suelen ser más elevadas en las muestras sanas del Grupo Aguacate con valores en promedio de 26,6 mg/kg, y principalmente en la muestra 18 del Mb. Mata de Limón, la cual tiene las concentraciones más elevadas de Co con 41,3 mg/kg. Concentraciones menores fueron encontradas en las rocas del resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas, cuyos valores en promedio rondan los 1,1 – 11,4 mg/kg (ver tabla 16). El Co es un elemento comúnmente asociado a rocas máficas-ultramáficas, la presencia significativa de este elemento en rocas del Mb. Mata de Limón podría ser un indicio de un posible origen en una cuenca de sedimentación, alimentada por un basamento antiguo emergido constituido por rocas ígneas máficas. De acuerdo con los datos obtenidos en rocas y la ubicación de los patrones geoquímicos elevados de Co en sedimentos fluviales, no se observa una correlación con alguna unidad litoestratigráfica estudiada en esta investigación, para esto se requieren estudios más detallados.

4.1.1.9. Cromo (Cr)

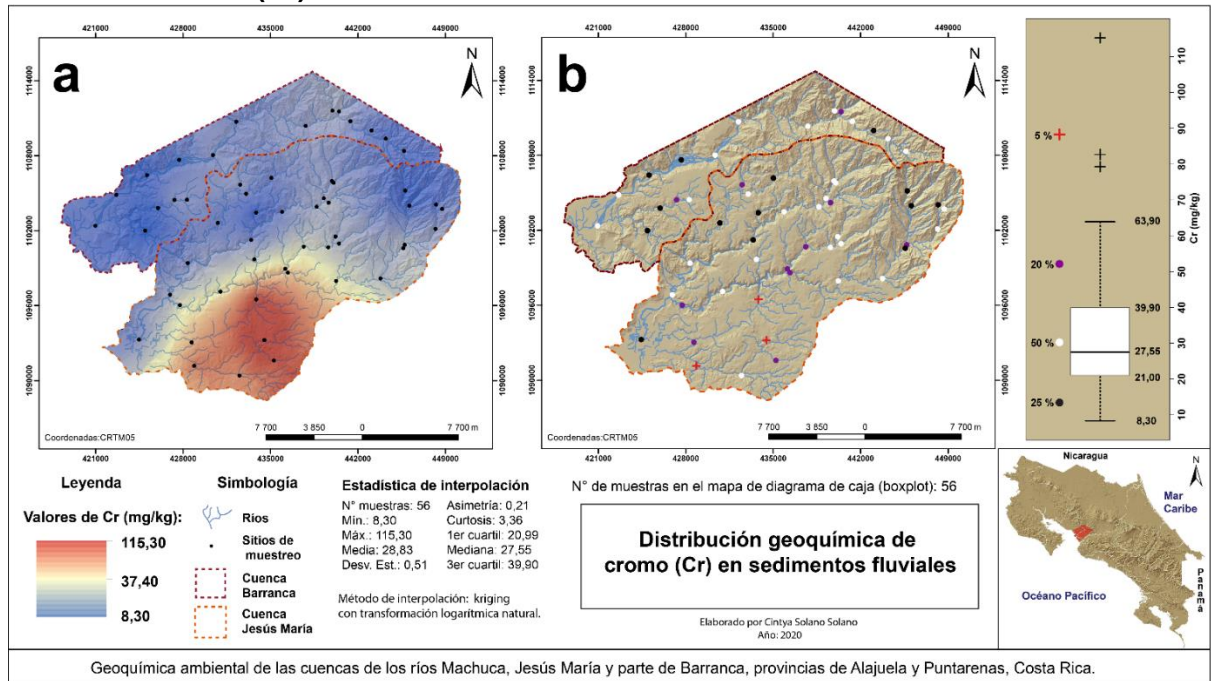


Figura 27. Mapa geoquímico interpolado de Cr (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Cr (b).

Los patrones geoquímicos de Cr observados en el mapa interpolado de la figura 27.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 115,30 mg/kg, ubicado en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, principalmente en el río Cuarros, y en las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María, Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), zona donde afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 37,40 mg/kg, se ubican en los márgenes del patrón de elevada concentración descrito anteriormente. Los patrones de concentración menor, de tonalidad azulada con valores menores a los 37,40 hasta 8,30 mg/kg, se encuentran en la cuenca del río Barranca, también en las partes altas de la cuenca del río Jesús María, y en menor extensión en las partes medias y bajas (sector oeste) de la misma cuenca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 27.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Cr con un rango de 21,00 – 39,90 mg/kg y una mediana de 27,55 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 21,00 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 8,30 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 39,90 mg/kg hasta llegar a 63,90 mg/kg. Se identificaron tres valores extremos que superan el umbral de 63,90 mg/kg, estos se ubican en el río Cuarros y un valor en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca).

De acuerdo con los datos de la tabla 17, las concentraciones de Cr más elevadas fueron encontradas en rocas sanas del Grupo Aguacate, las cuales en promedio tienen concentraciones de 25,8 mg/kg. Concentraciones menores fueron detectadas en rocas del resto de las unidades litoestratigráficas, cuyos valores en promedio rondan los 0,5 – 11,6 mg/kg. Al igual que el Co, el Cr es un elemento asociado a rocas volcánicas máficas-ultramáficas. De acuerdo con los datos obtenidos en rocas y la ubicación de los patrones geoquímicos elevados de Cr en sedimentos fluviales, no se observa una correlación con alguna unidad litoestratigráfica estudiada en esta investigación, para esto se requieren estudios más detallados.

4.1.1.10. Cobre (Cu)

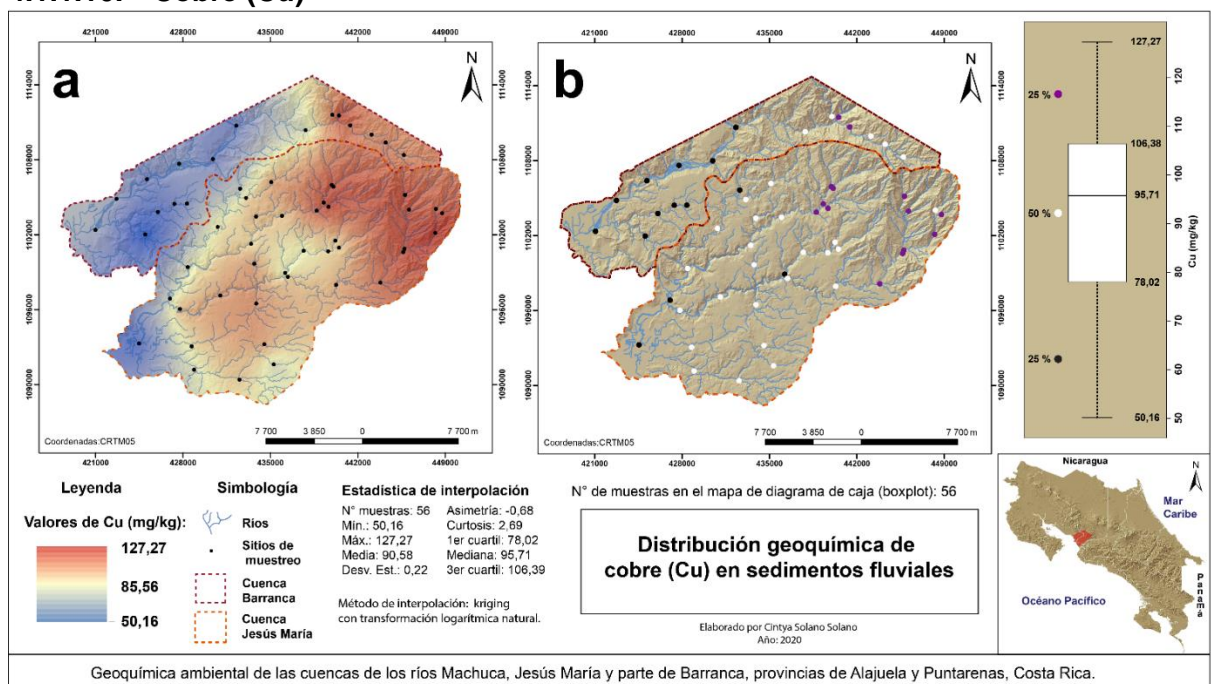


Figura 28. Mapa geoquímico interpolado de Cu (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Cu (b).

Los patrones geoquímicos de Cu observados en el mapa interpolado de la figura 28.a, muestran patrones con elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a los 85,56 hasta los 127,27 mg/kg, ubicados al norte del área de estudio, en la cuenca del río Barranca en los alrededores del río Jesús, y toda la parte norte y noreste de la cuenca del río Jesús María, estos patrones se distribuyen principalmente en rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Este patrón de elevada concentración presenta una degradación hacia el suroeste tendiendo a concentraciones menores hasta llegar a la parte baja de la cuenca del río Jesús María, concentraciones intermedias de tonalidad beige con valores alrededor de los 85,56 mg/kg, se ubican en los márgenes de los patrones elevados, principalmente en la

parte media y baja de la cuenca del río Jesús María. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a los 85,56 hasta los 50,16 mg/kg, se ubican principalmente en la desembocadura del río Jesús María, en el sector oeste del río Paires y en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 28.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Cu con un rango de 78,02 – 106,38 mg/kg y una mediana de 95,71 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 78,02 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 50,16 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 106,38 mg/kg hasta llegar a 127,27 mg/kg. No se detectaron valores extremos para este elemento.

Con respecto a la tabla 16, los valores promedio más altos de Cu (167,64 y 183,15 mg/kg, respectivamente) se presentan en rocas sanas del Grupo Aguacate y en el Mb. Mata de Limón, mientras que, en las rocas del Grupo Aguacate alteradas hidrotermalmente, Mb. Roca Carballo, Fm. Orotina y el Travertino los valores son más bajos, que varían entre 47,39 y 2,92 mg/kg. La presencia de los valores más elevados en las rocas señaladas con anterioridad, son debidas posiblemente a la influencia de las rocas volcánicas que aportaron este enriquecimiento de cobre a la cuenca de sedimentación del Mb. Mata de Limón, de acuerdo con Krauskopf (1967) el contenido de cobre en rocas volcánicas basálticas es de alrededor de 100 mg/kg, valores más altos presentan en promedio las rocas sanas del Grupo Aguacate, posiblemente asociados con alteraciones de menor grado de ciertos minerales. Los patrones de concentración elevados de Cu en sedimentos fluviales se distribuyen principalmente en rocas del Grupo Aguacate, con concentraciones dentro del rango de los valores detectados en las rocas del Grupo Aguacate de 55,41 – 357,62 mg/kg y 2,78 – 156,80 mg/kg.

4.1.1.11. Hierro (Fe)

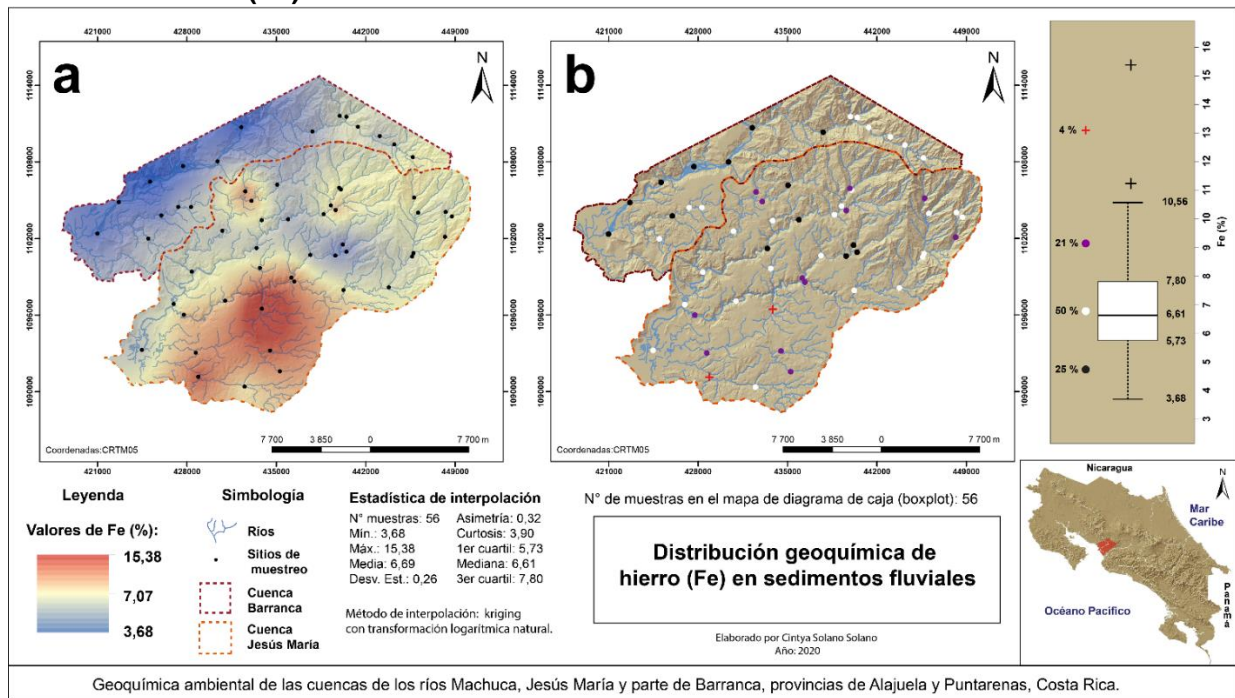


Figura 29. Mapa geoquímico interpolado de Fe (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Fe (b).

Los patrones geoquímicos de Fe observados en el mapa interpolado de la figura 29.a, muestran los patrones de elevada concentración de tonalidad rojiza y valores alrededor de 15,38 y por encima de 7,07 %, el patrón más extenso se ubica en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, principalmente en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca) y en el río Cuarros donde afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina; además, se identifica un patrón muy puntual aislado en el río Paires y en la quebrada Turbina (afluente del mismo río). Los patrones de concentración intermedios de tonalidad beige y valores alrededor de los 7,07 %, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración, en la parte alta de la cuenca del río Jesús María y en la parte alta de la cuenca del río Barranca en los alrededores de río Jesús. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada y valores menores a 7,07 hasta 3,68 %, se ubican en el resto del área de estudio, los valores más bajos se encuentran en la parte media y baja del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 29.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Fe con un rango de 5,73 – 7,80 % y una mediana de 6,61 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 5,73 % hasta llegar al valor mínimo de 3,68 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 7,80 % hasta llegar a 10,56 %. Se identificaron dos valores extremos que sobrepasan el umbral

de 10,56 %, estos se ubican en el río Cuarros y en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca).

De acuerdo con los datos de la tabla 16, las concentraciones más elevadas de Fe fueron detectadas en el Mb. Mata de Limón con un valor de 9,04%, seguido por las rocas sanas del Grupo Aguacate, las cuales en promedio tienen 5,52% de concentración de Fe. El resto de las rocas analizadas tanto de las rocas alteradas (hidrotermalmente) del Grupo Aguacate, el Mb. Roca Carballo, Fm. Orotina y el travertino, tienen concentraciones menores, las cuales en promedio varían en el rango de 0,52-3,78 %. La presencia elevada de Fe en las rocas sedimentarias del Mb. Mata de Limón se suman a un posible origen de aporte volcánico de sedimentos máficos en la cuenca de sedimentación. Los patrones geoquímicos de concentración elevados de Fe en sedimentos fluviales se ubican principalmente en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, como no se tienen muchos datos analíticos de las unidades litoestratigráficas que afloran en esa área, no es posible correlacionar estos patrones con alguna formación en particular.

4.1.1.12. Galio (Ga)

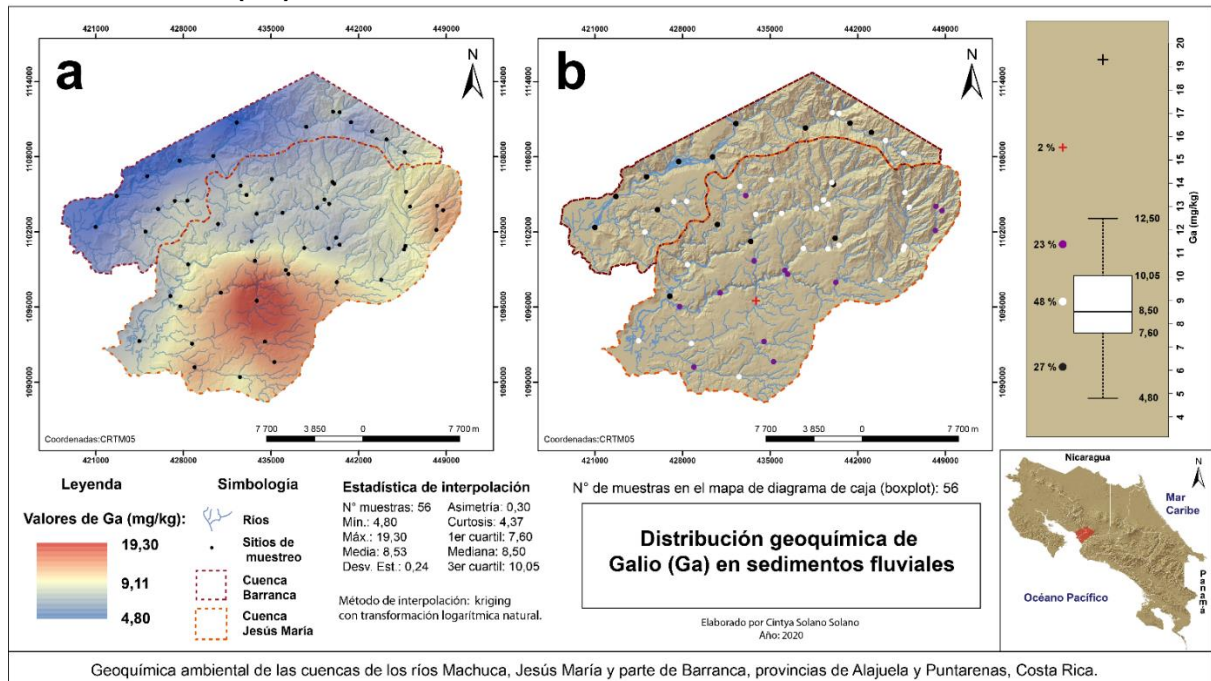


Figura 30. Mapa geoquímico interpolado de Ga (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Ga (b).

Los patrones geoquímicos de Ga observados en el mapa interpolado de la figura 30.a, muestran los sectores de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a los 9,11 hasta los 19,30 mg/kg, ubicados en la parte sur de la cuenca del río Jesús María

donde afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina, estos valores elevados se ubican principalmente en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca), además, se observan otros patrones de menor extensión en los alrededores del río Cuarros, en la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) y en el río Quebrada Honda. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 9,11 mg/kg, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración, también en el sector noreste de la parte alta de la cuenca del río Jesús María (ríos Machuca y Quebrada Honda), algunos patrones con concentraciones más leves se ubican en la subcuenca del río Esparza, en la parte alta, media y baja de la cuenca del río Jesús María y en la parte alta de la cuenca del río Barranca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores cercanos a los 4,80%, se ubican en la parte media y baja del río Barranca, principalmente.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 30.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Ga con un rango de 7,60 – 10,05 mg/kg y una mediana de 8,50 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 7,60 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 4,80 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 10,05 mg/kg hasta llegar a 12,50 mg/kg. Se detectó un valor extremo que supera el umbral de 12,50 mg/kg y este se encuentra en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca).

De acuerdo con los datos de rocas (ver tabla 17), las concentraciones más elevadas de Ga fueron encontradas en rocas sanas del Grupo Aguacate, y en los miembros Mata de Limón y Roca Carballo, cuyas muestras tienen en promedio concentraciones de 9,3 mg/kg, 11,6 mg/kg y 8,9 mg/kg, respectivamente. Concentraciones menores fueron obtenidas en rocas del resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas, rocas alteradas (hidrotermalmente) del Grupo Aguacate, Fm. Orotina y el travertino, cuyos valores en promedio tienen concentraciones que varían de 0,2 mg/kg a 5,5 mg/kg.

4.1.1.13. Mercurio (Hg)

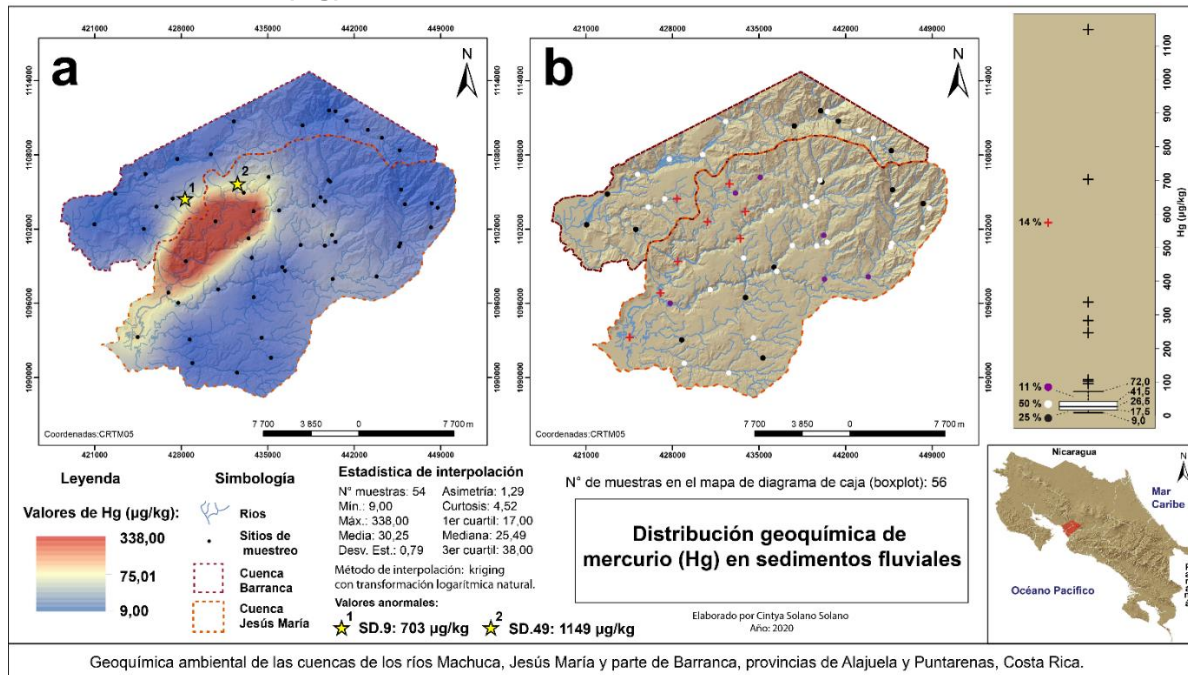


Figura 31. Mapa geoquímico interpolado de Hg (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Hg (b).

Los patrones geoquímicos de Hg observados en el mapa interpolado de la figura 31.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 338,00 µg/kg, ubicado entre la zona del río Paires y la parte media del río Jesús María, además, se detectaron dos valores anormales, uno es la muestra SD.9 (428317 E/ 1104468 N) con un valor de 703 µg/kg ubicado en el río Esparza, y el otro valor corresponde con la muestra SD.49 (432564 E/ 1105678 N) con un valor de 1149 µg/kg ubicado en la subcuenca del río Paires, específicamente en la quebrada Turbina, estas concentraciones elevadas se distribuyen principalmente en unidades sedimentarias de la Fm. Punta Carballo y en la Fm. Esparta. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 75,01 µg/kg, se encuentran en los márgenes del patrón de elevada concentración y en la parte baja del río Jesús María, muy cerca de la desembocadura. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada-celeste con valores inferiores a los 75,01 µg/kg hasta los 9,00 µg/kg, se encuentran en el resto del área de estudio y son los patrones que cubren mayor extensión.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 31.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Hg con un rango de 17,5 – 41,5 µg/kg y una mediana de 26,5 µg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 17,5 µg/kg hasta llegar al valor mínimo de 9,0 µg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima

del umbral de 41,5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ hasta llegar a 72,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Se detectaron ocho valores extremos que superan el umbral de 72,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, cuatro valores se ubican en la parte baja del río Jesús María, un valor en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María), un valor en el río Esparza y dos valores en el río Paires (uno de ellos en la quebrada Turbina).

Las concentraciones de Hg en las rocas analizadas son relativamente bajas, las concentraciones más elevadas fueron encontradas en rocas alteradas (hidrotermalmente) del Grupo Aguacate con un valor promedio de 384 $\mu\text{g}/\text{kg}$, principalmente la muestra 4 colectada en los alrededores de Nagatac, la cual tiene un valor de 3629 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de Hg. Concentraciones menores fueron encontradas en el resto de las unidades litoestratigráficas estudiadas, cuyos valores en promedio varían entre $<5 - 73 \mu\text{g}/\text{kg}$ (ver tabla 17). Los patrones geoquímicos elevados de Hg en sedimentos fluviales podrían estar asociados con alteraciones hidrotermales presentes en rocas volcánicas del Grupo Aguacate, o por una eventual influencia antrópica debido a actividades de explotación previas o actuales.

4.1.1.14. Potasio (K)

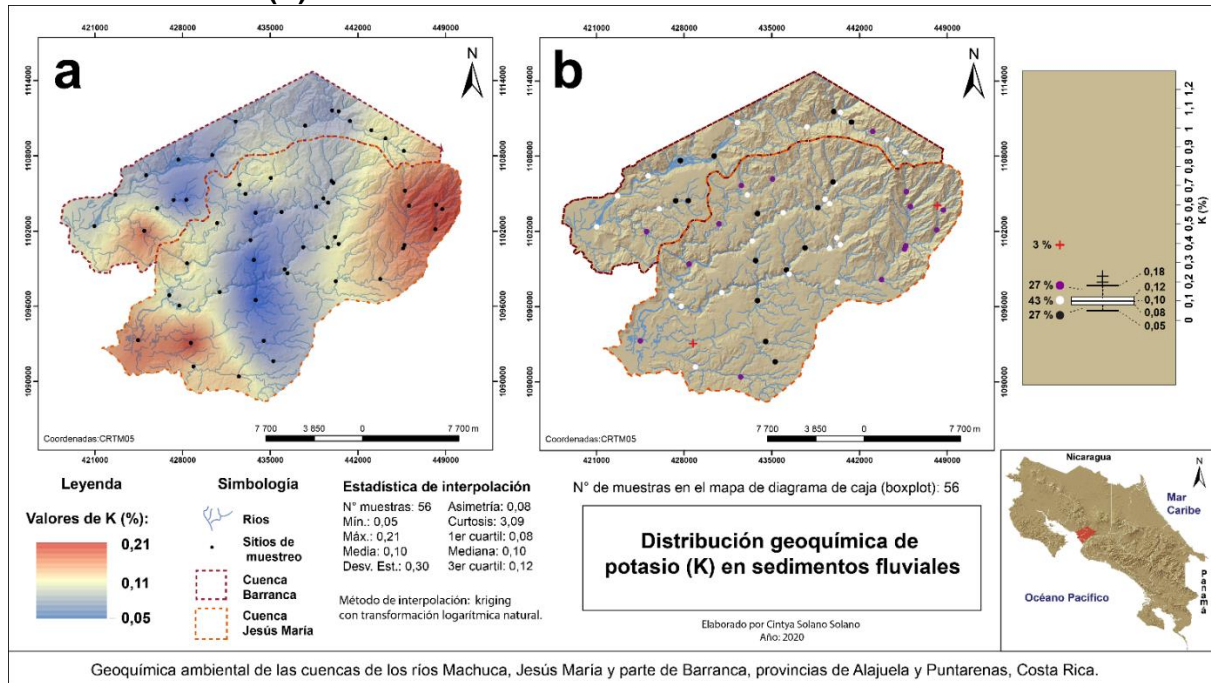


Figura 32. Mapa geoquímico interpolado de K (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de K (b).

Los patrones geoquímicos de K observados en el mapa interpolado de la figura 32.a, muestran las concentraciones elevadas de tonalidad rojiza con valores superiores a 0,11 hasta 0,21%, ubicados en tres sectores, el más extenso se encuentra en la parte alta sector noreste de la cuenca del río Jesús María, en los ríos Quebrada Honda y Machuca donde

afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, las otras dos zonas se ubican en la parte baja de ambas cuencas, cerca de la desembocadura del río Jesús María y en la quebrada Trinidad (afluente del mismo), y en la parte baja del río Esparza en la cuenca del río Barranca, zonas donde afloran principalmente depósitos aluviales, rocas sedimentarias y terrazas de la Fm. Esparta. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 0,11 %, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración, en la parte alta y baja del río Paires, en el río Cuarros, en el río Jesús y cerca de la desembocadura del río Barranca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores inferiores a 0,11 hasta 0,05 %, se ubican principalmente en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca y en la parte alta y media de la cuenca del río Jesús María, los valores de menor concentración se ubican en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca).

De acuerdo con el diagrama de caja en la figura 32.b, se obtuvo un fondo geoquímico de K con un rango de 0,08 – 0,12 % y una mediana de 0,10 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,08 % hasta llegar al valor mínimo de 0,05 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,12 % hasta llegar a 0,18 %. Se detectaron dos valores extremos que supera el umbral de 0,18 %, estos se ubican en la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) y en el río Quebrada Honda.

De acuerdo con los datos de la tabla 17, las concentraciones más elevadas de K fueron encontradas en rocas del Mb. Roca Carballo y en la Fm. Orotina, con valores en promedio de 0,34 % y 0,23 %, respectivamente. Concentraciones menores fueron encontradas en el resto de las distintas unidades litoestratigráficas muestreadas, estos valores varían en un rango de 0,02 – 0,10 %. Las rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo, pueden estar asociadas a una cuenca de sedimentación con aporte K, el cual podría provenir del agua marina. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de K en sedimentos fluviales pueden estar asociados con rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo, principalmente en el sector cerca de Esparza. El patrón ubicado en la parte noreste de la cuenca del río Jesús María podría estar asociado alguna roca volcánica intrusiva o piroclástica del Grupo Aguacate, considerando que, de acuerdo con Žáček *et al.* (2012), las ignimbritas ubicadas en la hoja topográfica Miramar son generalmente de composición riolítica, no obstante, para ello es necesario hacer un mapeo geológico más detallado en ese sector. El patrón geoquímico elevado cerca de la desembocadura del río Jesús María, podría estar asociado

con la presencia de ignimbritas, sin embargo, no se tienen suficientes datos analíticos de rocas volcánicas piroclásticas en este sector, puede haber variaciones dentro de la misma formación geológica.

4.1.1.15. Lantano (La)

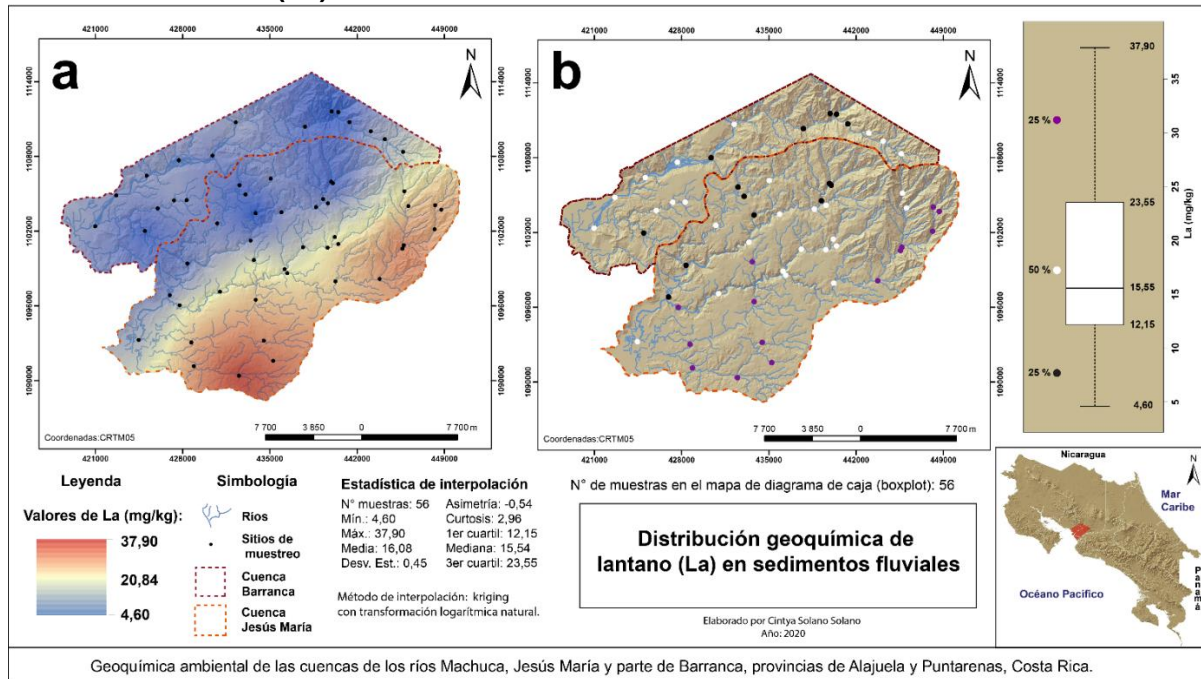


Figura 33. Mapa geoquímico interpolado de La (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de La (b).

Los patrones geoquímicos de La observados en el mapa interpolado de la figura 33.a, muestran los patrones de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a los 20,84 hasta los 37,90 mg/kg, estos patrones se ubican en la parte oriental de la cuenca del río Jesús María, principalmente en el sector noreste en la parte alta de los ríos Machuca y Quebrada Honda donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, y al sur en los alrededores del río Cuarros y la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) donde afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 20,84 mg/kg, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración principalmente con una degradación hacia el noroeste. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores de 20,84 hasta 4,60 mg/kg, se ubican en la parte occidental de la cuenca del río Jesús María y en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 33.b, se obtuvo un fondo geoquímico de La con un rango de 12,15 – 23,55 mg/kg y una mediana de 15,55 mg/kg. Los valores

transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 12,15 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 4,60 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 23,55 mg/kg hasta llegar a 37,90 mg/kg.

De acuerdo con los datos de la tabla 17, las concentraciones de La en rocas son muy variables, las rocas sanas del Grupo Aguacate y la ignimbrita de la formación Orotina tienen contenidos más elevados de La con respecto a las demás unidades litoestratigráficas, con valores en promedio de 27,2 mg/kg y 49,7 mg/kg, respectivamente. En el resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas se detectaron concentraciones menores de La, cuyos valores en promedio varían entre <0,5 – 10,8 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de La en sedimentos fluviales podrían estar asociados con rocas volcánicas del Grupo Aguacate y con rocas piroclásticas como las ignimbritas de la Fm. Orotina.

4.1.1.16. Magnesio (Mg)

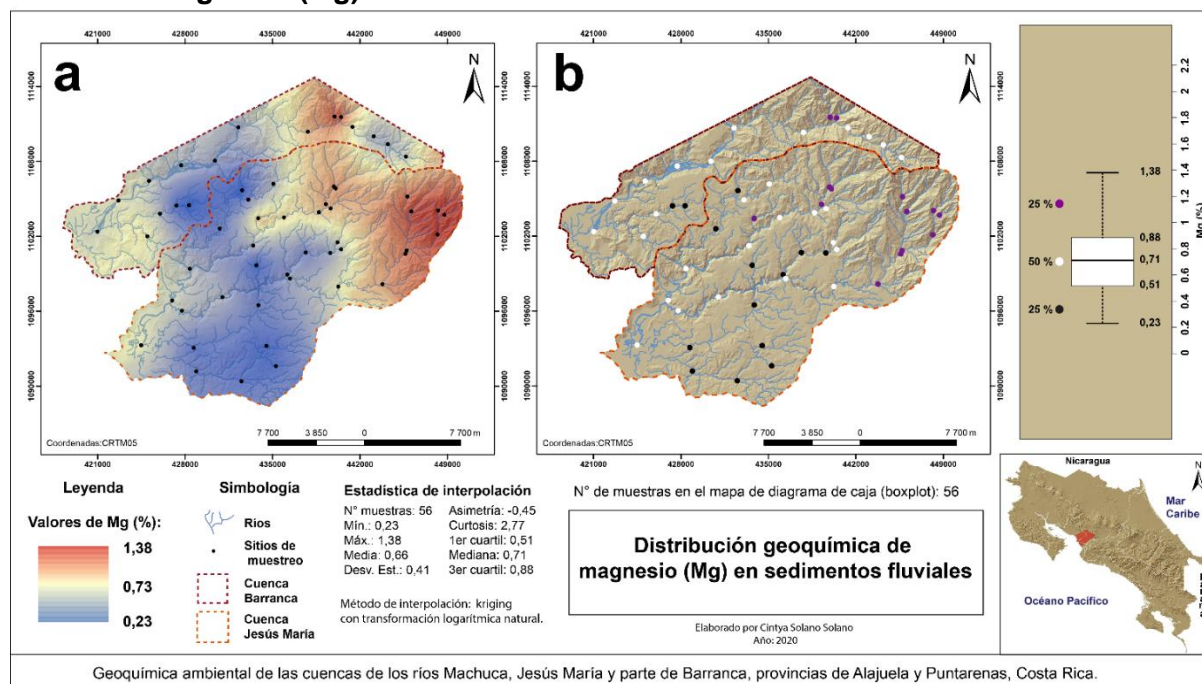


Figura 34. Mapa geoquímico interpolado de Mg (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Mg (b).

Los patrones geoquímicos de Mg observados en el mapa interpolado de la figura 34.a, muestran una zona con elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a los 0,73 y cercanos a 1,38%, ubicados en la parte norte y noreste del área de estudio, este patrón se extiende desde la parte alta de la cuenca del río Jesús María, sector noreste en los ríos Machuca y Quebrada Honda, y sector norte en las partes altas del río Jesús María, Agua Agria y Salto, el patrón se extiende hacia la cuenca del río Barranca en la confluencia

de los ríos Jesús, Vueltas y Barranca, estos patrones elevados se distribuyen en rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de 0,73%, se encuentran en los márgenes de las zonas con elevada concentración, cerca de la desembocadura de los ríos Jesús María y Barranca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 0,73 y cercanos a 0,23 %, se ubican en la parte media de la cuenca del río Barranca y al norte en el río Jesús, también, en la parte media y baja de la cuenca del río Jesús María.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 34.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Mg con un rango de 0,51 – 0,88 % y una mediana de 0,71 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,51 % hasta llegar al valor mínimo de 0,23 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,88 % hasta llegar a 1,38 %.

Con respecto a los datos de la tabla 17, las concentraciones más elevadas de Mg fueron encontradas principalmente en rocas sanas del Grupo Aguacate con valores en promedio de 1,71 %, junto con las rocas sedimentarias de los miembros Mata de Limón y Roca de Carballo, con concentraciones en promedio de 1,35 % y 1,37 %, respectivamente. Concentraciones menores se encontraron en el resto de las unidades litoestratigráficas, travertino (0,07 %), rocas alteradas del Grupo Aguacate (0,09%) y Fm. Orotina (0,18%). Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Mg en sedimentos fluviales se distribuyen principalmente en rocas del Grupo Aguacate, que, de acuerdo con las rocas analizadas de este grupo, son las que tienen valores más elevados de Mg.

4.1.1.17. Manganeso (Mn)

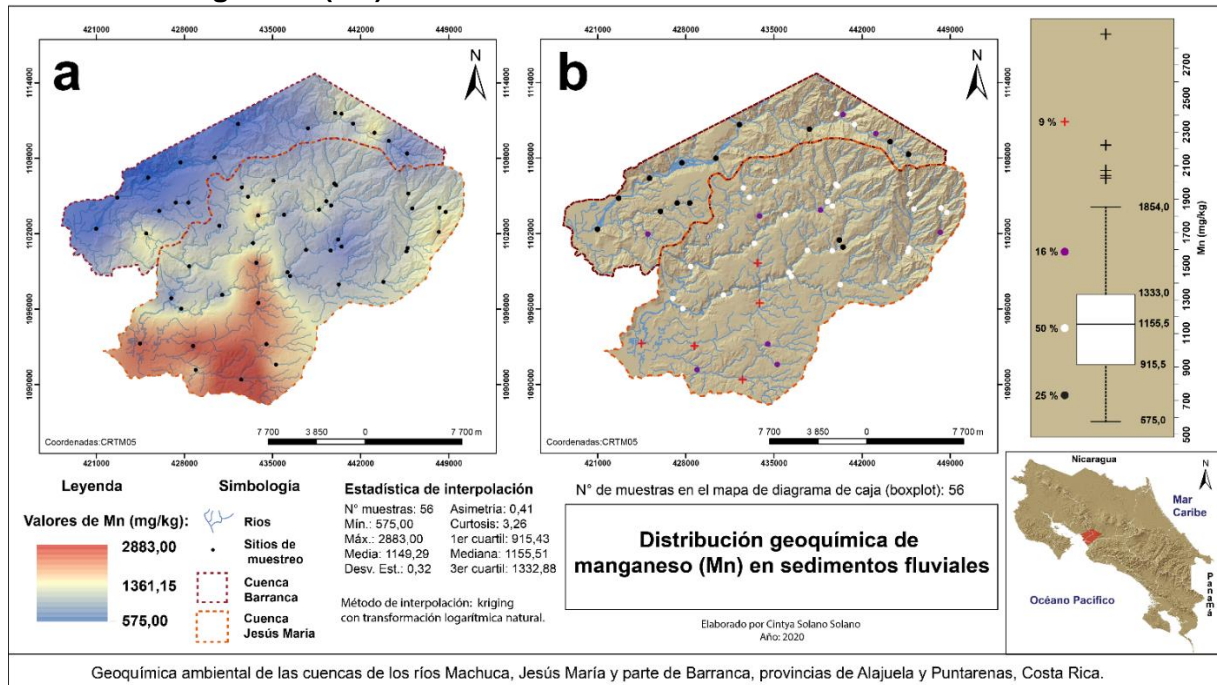


Figura 35. Mapa geoquímico interpolado de Mn (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Mn (b).

Los patrones geoquímicos de Mn observados en el mapa interpolado de la figura 35.a, muestran una zona con elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 2883,00 mg/kg, ubicada en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, principalmente en los alrededores del río Cuarros, en la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María), en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca) y en la desembocadura del río Jesús María, estos patrones elevados se encuentran en un área donde afloran principalmente las formaciones Tivives, Orotina, Tiribí y Esparta. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 1361,15 mg/kg, se encuentran en la margen norte del patrón de elevada concentración descrito anteriormente, también en el río Quebrada Honda, en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María), en el río Jesús y en el río Esparza. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 1361,15 hasta 575,00 mg/kg, se ubican en la parte alta, media y baja de la cuenca del río Barranca, y en las partes altas y medias de la cuenca del río Jesús María.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 35.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Mn con un rango de 915,5 – 1333,0 mg/kg y una mediana de 1155,5 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 915,5 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 575,0 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por

encima del umbral de 1333,0 mg/kg hasta llegar a 1854,0 mg/kg. Se detectaron cinco valores extremos que sobrepasan el umbral de 1854,0 mg/kg, tres de estos valores se encuentran en las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María), Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), un valor en el río Cuarros y otro en el río Jesús María cerca de la desembocadura.

Las concentraciones más elevadas de Mn en rocas (ver tabla 16) fueron encontradas principalmente en el Mb. Mata de Limón con una concentración de 3650 mg/kg, seguido por la muestra de travertino con 2472 mg/kg, y en las rocas sanas del Grupo Aguacate, las cuales en promedio tienen 1546 mg/kg. Concentraciones menores fueron encontradas en el resto de las unidades litoestratigráficas, Mb. Roca Carballo (835 mg/kg), rocas alteradas del Grupo Aguacate (175 mg/kg) y Fm. Orotina (95 mg/kg). Los patrones geoquímicos elevados de Mn en sedimentos fluviales tienen concentraciones más elevadas que las encontradas en las rocas analizadas, con los datos obtenidos no se observa una correlación con alguna unidad litoestratigráfica en ese sector.

4.1.1.18. Molibdeno (Mo)

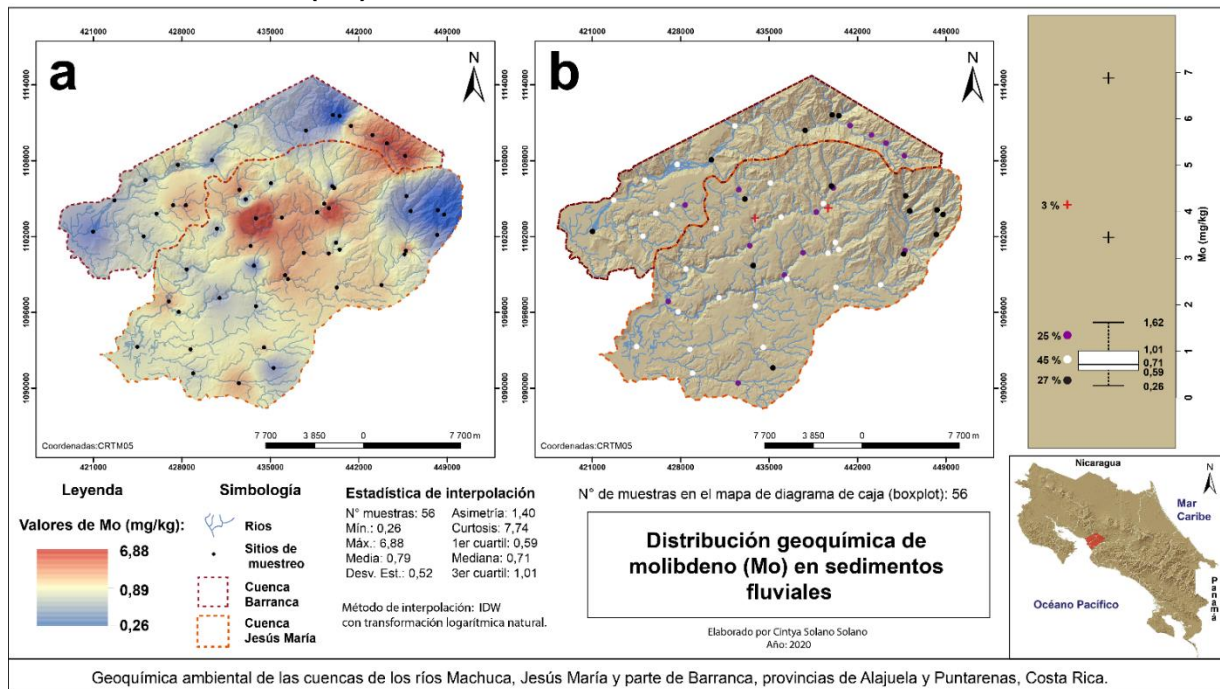


Figura 36. Mapa geoquímico interpolado de Mo (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Mo (b).

Los patrones geoquímicos de Mo observados en el mapa interpolado de la figura 36.a, muestran 3 zonas de elevada concentración de tonalidades rojizas con valores cercanos a los 6,88 mg/kg, ubicadas en los alrededores del río Jesús María en la cuenca del río Barranca, en

el río Salto y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María) en la cuenca del río Jesús María, en estos sectores afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de concentración más leves e intermedios de tonalidades rojizo claro a beige con valores menores a 6,88 y alrededor de 0,89 mg/kg, abarcan gran parte de ambas cuencas, las partes bajas, medias y altas de la cuenca del río Jesús María, y las partes altas y medias de la cuenca del río Barranca. Los patrones de menor concentración, de tonalidades azuladas con valores menores a 0,89 hasta 0,26 mg/kg, se ubican en las partes altas del río Machuca y el río Quebrada Honda con algunos patrones más puntuales en los ríos Cuarros, Machuca, Paires y en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), también, en las partes medias y bajas de la cuenca del río Jesús María. En la cuenca del río Barranca estos patrones de menor concentración se ubican en los alrededores de Bajo Barranca en la confluencia de los ríos Vueltas, Jesús y Barranca, y en la parte baja cerca de la desembocadura.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 36.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Mo con un rango de 0,59 – 1,01 mg/kg y una mediana de 0,71 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,59 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 0,26 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 1,01 mg/kg hasta llegar a 1,62 mg/kg. Se detectaron dos valores extremos que superan el umbral de 1,62 mg/kg, estos se ubican en el río Salto y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María).

De acuerdo con la tabla 16, los valores promedio más elevados de Mo (1,73 y 1,41 mg/kg, respectivamente) se presentan en rocas del Grupo Aguacate alteradas (hidrotermalmente) y en el Mb. Roca Carballo, mientras que, en las rocas del Grupo Aguacate Sano, el contenido de molibdeno es menor (0,43 mg/kg), probablemente por no haber experimentado la influencia hidrotermal que afectó posteriormente a este grupo de rocas volcánicas e intrusivas. El alto contenido de molibdeno en el Mb. Roca Carballo posiblemente es derivado de rocas volcánicas con algún tipo de alteración hidrotermal las cuales aportaron sedimentos enriquecidos de molibdeno a la cuenca de sedimentación. Los valores de concentración de molibdeno más bajos son encontrados en el Mb. Mata de Limón (0,18 mg/kg), Fm. Orotina (0,07 mg/kg) y en el Travertino (0,18 mg/kg). Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Mo en sedimentos fluviales muy posiblemente se encuentren asociados con alteraciones en rocas volcánicas del Grupo Aguacate.

4.1.1.19. Sodio (Na)

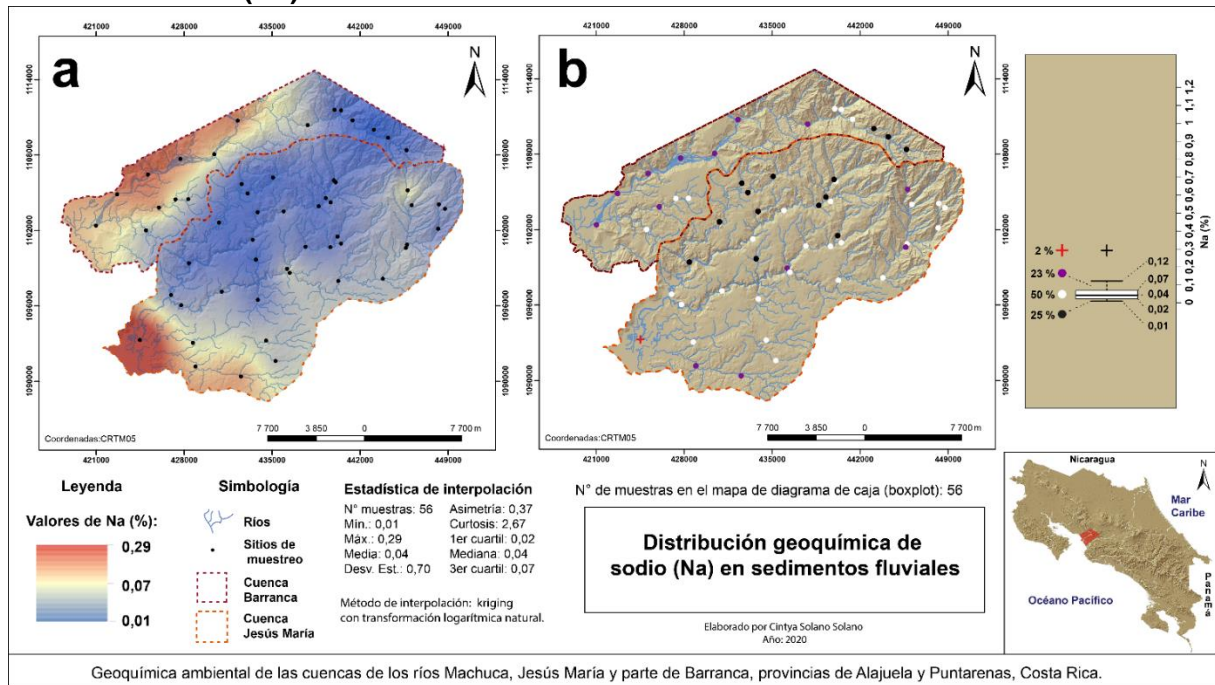


Figura 37. Mapa geoquímico interpolado de Na (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Na (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de Na observados en el mapa interpolado de la figura 37.a, muestran dos sectores de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a 0,07 hasta los 0,29 %, ubicados en la desembocadura del río Jesús María y el río Cuarros donde afloran depósitos aluviales, también en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca donde afloran principalmente rocas sedimentarias de la formación Punta Carballo y rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige y valores alrededor de los 0,07 %, se ubican principalmente en los márgenes de los patrones de elevada concentración, y en las partes altas del río Machuca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores de 0,07 hasta 0,01 %, se ubican en la parte alta y media de la cuenca del río Jesús María y en la parte alta y baja (cerca del río Esparza) de la cuenca del río Barranca.

Con respecto al diagrama de caja de la figura 37.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Na con un rango de 0,02 – 0,07 % y una mediana de 0,04 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,02 % hasta llegar al valor mínimo de 0,01 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,07 % hasta llegar a 0,12 %. Se detectó un valor extremo que supera el umbral de 0,12 % y este se ubica cerca de la desembocadura del río Jesús María.

De acuerdo con los datos de la tabla 6, las concentraciones más elevadas de Na en rocas se encontraron en muestras sanas del Grupo Aguacate (0,291 %), y en rocas sedimentarias de los miembros Mata de Limón y Roca Carballo, con valores promedio de 0,214% y 0,393 %, respectivamente. Concentraciones menores fueron encontradas en el resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas, con valores que en promedio varían en un rango de 0,060-0,058%. Las concentraciones de Na en las rocas en general son relativamente bajas, en las rocas sanas del Grupo Aguacate las concentraciones promedio se encuentran por debajo de las concentraciones de Na promedio para rocas basálticas (1,9%) (Castillo, 2019). El aporte de Na en las rocas sedimentarias, principalmente en el Mb. Roca Carballo, puede provenir como aporte del agua marina durante su formación en el ambiente de depositación. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Na en sedimentos fluviales, posiblemente se encuentren asociados con rocas volcánicas del Grupo Aguacate, y rocas sedimentarias de los miembros Mata de Limón y Roca Carballo, principalmente en el patrón ubicado en la cuenca Barranca; el patrón elevado de Na ubicado cerca de la desembocadura del río Jesús María, podría tener una influencia marina proveniente del Océano Pacífico, además con los datos obtenidos en esta investigación, no se puede correlacionar con alguna unidad litoestratigráfica específica.

4.1.1.20. Níquel (Ni)

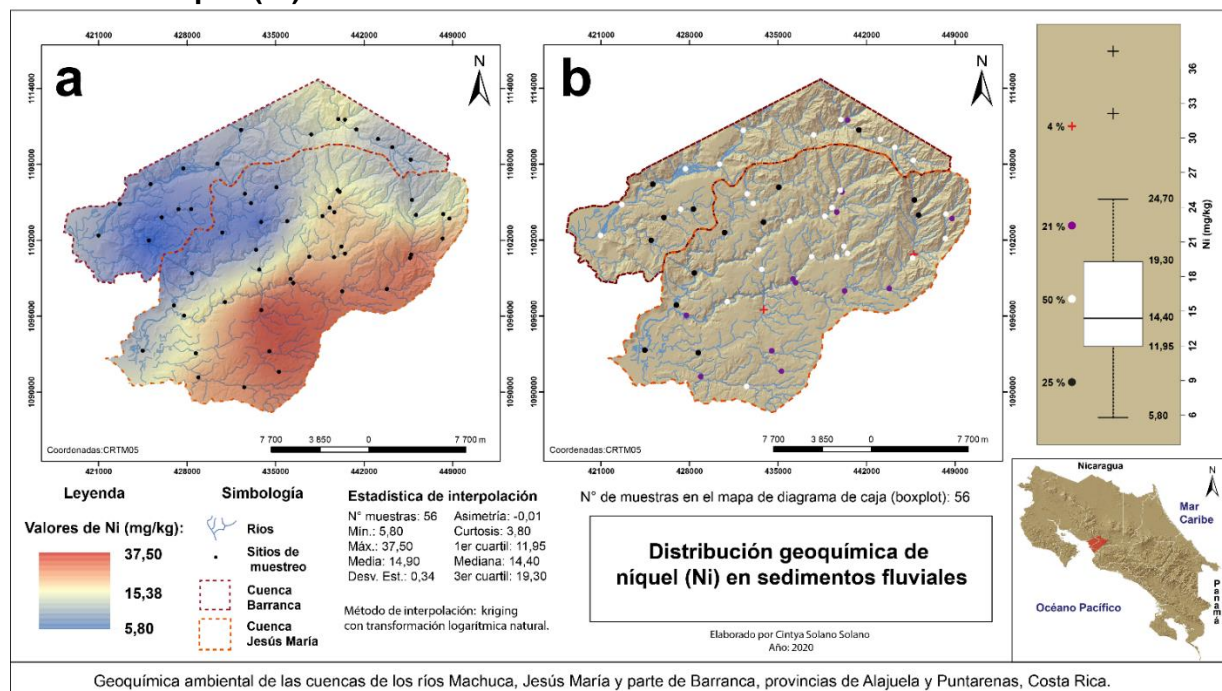


Figura 38. Mapa geoquímico interpolado de Ni (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Ni (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de Ni observados en el mapa interpolado de la figura 38.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a 15,38 mg/kg y cercanos a 37,50 mg/kg, ubicado en el sector este de la cuenca del río Jesús María, este patrón se extiende desde la parte baja de la cuenca, en el río Cuarros, hasta la confluencia entre los ríos Machuca y Quebrada Honda, en esta zona afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, Fm. Tivives, Fm. Esparta y Fm. Orotina, principalmente. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 15,38 mg/kg, se ubican en la margen oeste del patrón de elevada concentración, extendiéndose hacia el norte en las partes altas de los ríos Quebrada Honda, Jesús María y Agua Agria, hasta llegar a la confluencia entre los ríos Vueltas, Jesús y Barranca, en la cuenca del río Barranca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 15,38 hasta 5,80 mg/kg, se ubican en la parte alta (río Jesús), media y baja de la cuenca del río Barranca, en el sector oeste (ríos Jesús María y Paires) y norte (parte alta del río Machuca) en la cuenca del río Jesús María.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 38.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Ni con un rango de 11,95 – 19,30 mg/kg y una mediana de 14,40 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 11,95 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 5,80 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 19,30 mg/kg hasta llegar a 24,70 mg/kg. Se detectaron dos valores extremos que sobrepasan el umbral de 24,70 mg/kg, estos se encuentran en el río Machuca y en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca).

De acuerdo con los datos de rocas de la tabla 16, las concentraciones de Ni en la gran mayoría de las muestras analizadas no superan los 10 mg/kg, solo las rocas sanas del Grupo Aguacate en promedio obtuvieron concentraciones más elevadas con 19,5 mg/kg. El resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas tienen valores menores de Ni que en promedio se encuentran en el rango de 0,2 – 7,4 mg/kg. Las concentraciones geoquímicas elevadas de Ni en sedimentos fluviales son mayores que las encontradas en las rocas muestreadas, posiblemente los patrones se encuentren asociados con rocas volcánicas del Grupo Aguacate, sin embargo, los patrones ubicados al sur de la cuenca del río Jesús María no pueden ser correlacionados con alguna unidad litoestratigráfica.

4.1.1.21. Fósforo (P)

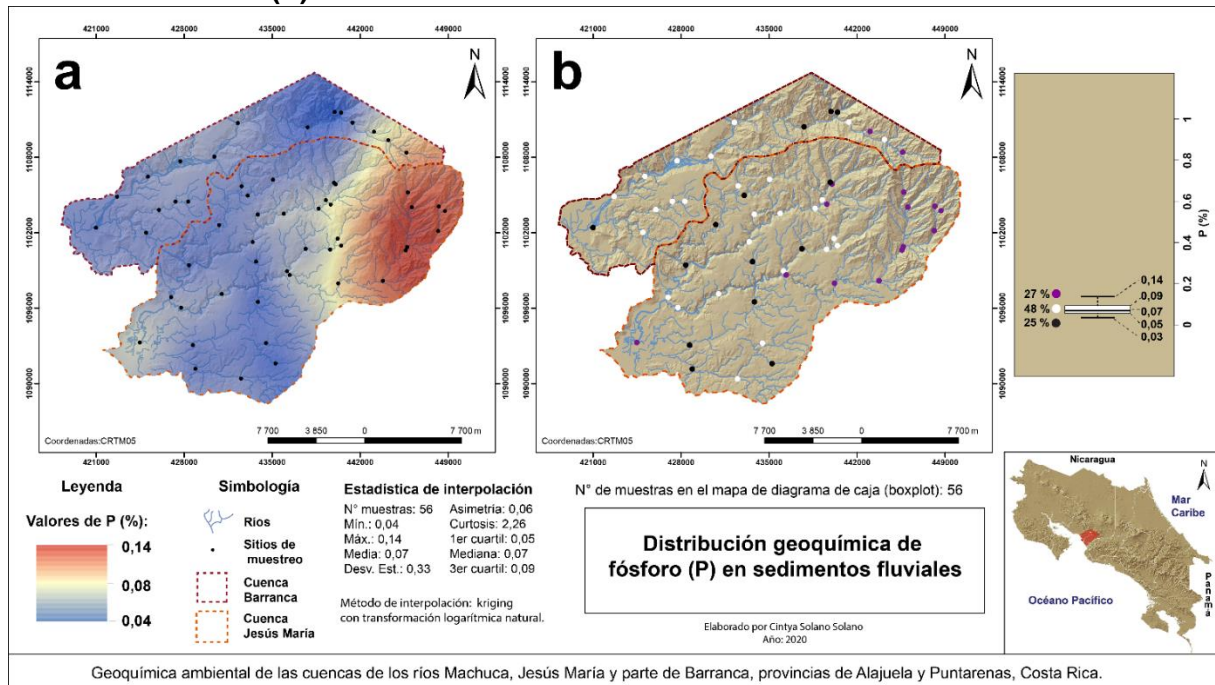


Figura 39. Mapa geoquímico interpolado de P (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de P (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de P observados en el mapa interpolado de la figura 39.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a 0,08 y cercanos a 0,14 %, ubicado en la parte alta, sector noreste, de la cuenca del río Jesús María, incluyendo los ríos Machuca y Quebrada Honda, el patrón se extiende hacia el norte donde nace el río Jesús en la cuenca del río Barranca, este patrón se distribuye en un sector donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de 0,08 %, se ubican en la margen oeste del patrón de elevada concentración. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 0,08 hasta 0,04 %, se ubican en el resto del área de estudio, en la parte baja, media y alta (sector noroeste) de la cuenca del río Jesús María, y en la parte alta, media y baja de la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 39.b, se obtuvo un fondo geoquímico de P con un rango de 0,05 – 0,09 % y una mediana de 0,07 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,05 % hasta llegar al valor mínimo de 0,03 %, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,09 % hasta llegar a 0,14 %.

De acuerdo con los datos de la tabla 17, las rocas sanas del grupo Aguacate tienen las concentraciones más elevadas de P con 0,141% en promedio. El resto de las unidades litoestratigráficas tienen concentraciones menores, rocas alteradas del Grupo Aguacate en promedio tienen 0,020 %, los miembros Roca Carballo y Mata de Limón tienen en promedio concentraciones de 0,052% y 0,027%, respectivamente. La Fm. Orotina (0,012%) y el travertino (0,008%) tienen las concentraciones más bajas de P. Las concentraciones de P en las rocas volcánicas del Grupo Aguacate, probablemente se encuentren asociadas con la presencia de minerales fosfáticos; los patrones geoquímicos elevados de concentración de P en sedimentos fluviales están asociados principalmente a rocas del Grupo Aguacate.

4.1.1.22. Plomo (Pb)

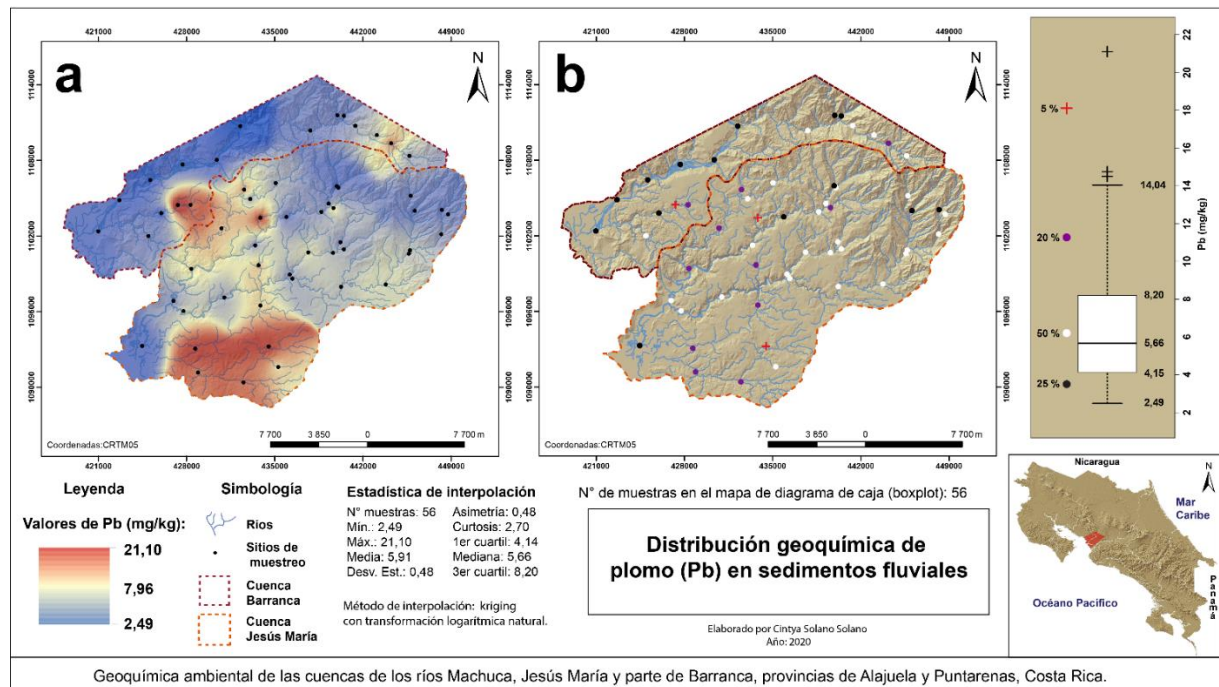


Figura 40. Mapa geoquímico interpolado de Pb (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Pb (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de Pb observados en el mapa interpolado de la figura 40.a, muestran varios sectores de concentraciones elevadas de tonalidad rojiza con valores superiores a 7,96 y cercanos a 21,10 mg/kg, estos se ubican en la subcuenca del río Cuarros y en la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) donde afloran principalmente las formaciones Tivives, Esparta y Orotina, en la parte superior de la subcuenca del río Esparza donde afloran rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo y la Fm. Esparta, y algunas zonas puntuales en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María) y en el río Jesús donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones

de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de 7,96 mg/kg, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración, en el río Paires y Jesús María, también en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), y un punto aislado en el río Salto. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 7,96 hasta 2,49 mg/kg, se ubican en la parte alta, media y baja (cerca de la desembocadura) de la cuenca del río Jesús María, y en la parte alta, media y baja de la cuenca del río Barranca, exceptuando la ubicación de los patrones de concentración más elevados explicados anteriormente.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 40.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Pb con un rango de 4,15 – 8,20 mg/kg y una mediana de 5,66 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 4,15 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 2,49 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 8,20 mg/kg hasta llegar a 14,04 mg/kg. Se detectaron tres valores extremos que superan el umbral de 14,04 mg/kg, estos se ubican en los ríos Cuarros, Esparza y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María).

De acuerdo con los datos de la tabla 16, las concentraciones de Pb en las rocas analizadas en general no superan los 6 mg/kg, las concentraciones más elevadas fueron encontradas en rocas alteradas del Grupo Aguacate y en rocas del Mb. Roca Carballo, las cuales en promedio tienen 4,40 mg/kg y 4,41 mg/kg, respectivamente. El resto de las unidades litoestratigráficas tienen concentraciones menores que en promedio varían en el rango de 0,44 – 2,89 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Pb en sedimentos fluviales son mayores que las concentraciones encontradas en las rocas, lo cual podría sugerir una posible influencia de mineralizaciones enriquecidas de sulfuros polimetálicos enclavados en las rocas del Grupo Aguacate; además una posible influencia antrópica derivada de combustibles fósiles usados por muchos años en el sistema de transporte del país.

4.1.1.23. Azufre (S)

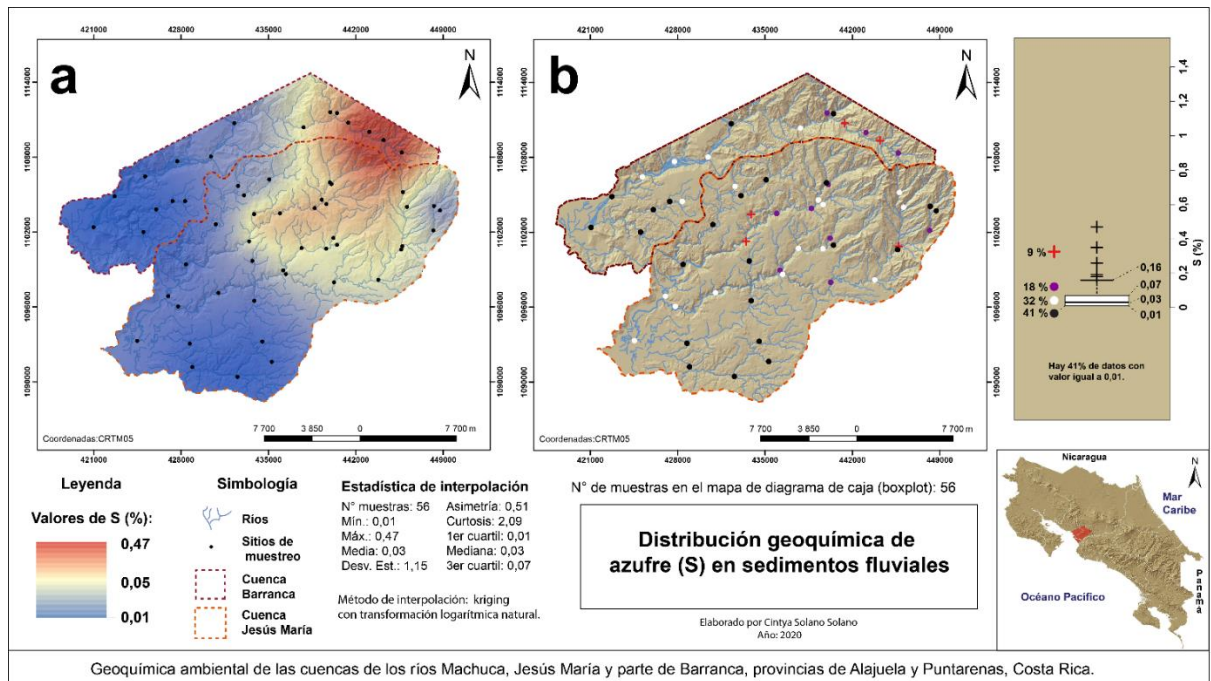


Figura 41. Mapa geoquímico interpolado de S (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de S (b).

Los patrones de concentración de S observados en el mapa interpolado de la figura 41.a, muestran un patrón elevado de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 0,47 %, ubicado al norte del área de estudio donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, específicamente en los alrededores de río Jesús en la cuenca del río Barranca, este patrón degrada hacia concentraciones intermedias con dirección al sur hasta el pueblo de Orotina, se extiende en las partes altas de la cuenca del río Jesús María, disminuyendo su concentración con valores menores de 0,47 hasta alrededor de 0,05 %, pasa de una tonalidad rojiza a beige que se extiende en los ríos Jesús María, Agua Agria, Salto, Surubres y Machuca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 0,05 hasta 0,01 %, se ubican principalmente en la parte media y baja de la cuenca del río Jesús María, incluyendo el río Quebrada Honda y Surubres, en la parte alta de la cuenca, en la cuenca del río Barranca se extiende desde la parte media hasta la baja cerca de la desembocadura.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 41.b, se obtuvo un fondo geoquímico de S con un rango de 0,01 – 0,07 % y una mediana de 0,03 %. Los valores transicionales inferiores se limitan a un único valor de 0,01%, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,07 % hasta llegar a 0,16 %. Se detectaron cinco

valores extremos que sobrepasan el umbral de 0,16%, dos valores se ubican en el río Jesús, el resto en los ríos Machuca, Jesús María, y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María).

Con respecto a los datos de rocas de la tabla 17, las concentraciones más elevadas de azufre fueron encontradas en la muestra de travertino con 0,8 %, en rocas del Mb. Roca Carballo con valores promedio de 0,70 % y en rocas alteradas del Grupo Aguacate con valores promedio de 0,29 %. El resto de las unidades litoestratigráficas tienen concentraciones menores de S que en promedio varían entre <0,02 – 0,05 %. La concentración elevada de S en la muestra de travertino puede estar ligada a un ambiente de formación caracterizado por la presencia de sulfuros asociados al hidrotermalismo, al igual que en las rocas volcánicas alteradas del Grupo Aguacate. Las concentraciones elevadas de S en las rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo, pueden estar asociadas al aporte de S proveniente del SO₄ del agua de mar en la cuenca de sedimentación. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de S en sedimentos fluviales se encuentran posiblemente asociados con alteraciones hidrotermales en las rocas volcánicas del Grupo Aguacate, principalmente en la parte norte del área de estudio.

4.1.1.24. Antimonio (Sb)

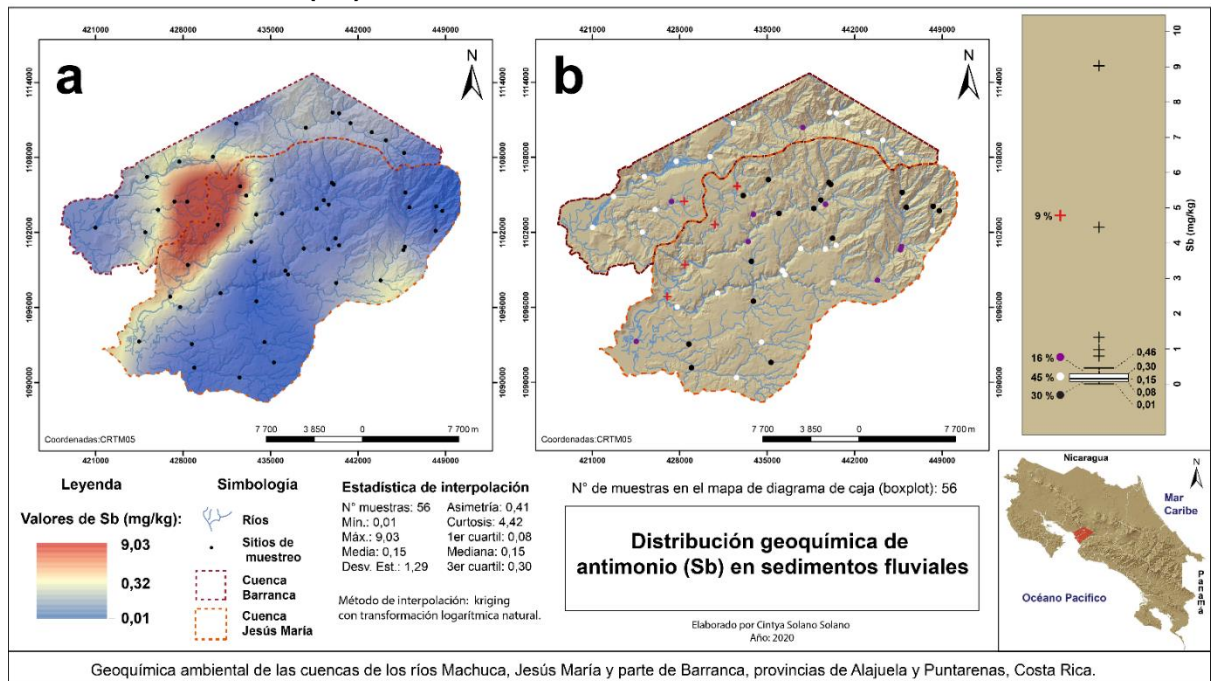


Figura 42. Mapa geoquímico interpolado de Sb (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Sb (b).

Los patrones de concentración de Sb observados en el mapa interpolado de la figura 42.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 9,03 mg/kg, ubicado entre la zona del río Paires en la cuenca del río Jesús María, y parte del río Esparza en la cuenca del río Barranca, en este sector afloran principalmente las unidades sedimentarias de la Fm. Punta Carballo y la Fm. Esparta, y en menor extensión rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 0,32 mg/kg, se ubican en los márgenes del patrón de elevada concentración, cerca de la desembocadura del río Jesús María y una zona puntual en el río Machuca en las cercanías del pueblo de San Mateo. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 0,32 hasta 0,01 mg/kg, se ubican en la parte alta, media y baja de las cuencas de los ríos Jesús María y Barranca, exceptuando la ubicación de los patrones descritos con anterioridad.

Con respecto al diagrama de caja de la figura 42.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Sb con un rango de 0,08 – 0,30 mg/kg y una mediana de 0,15 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,15 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 0,01 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 0,30 mg/kg hasta llegar a 0,46 mg/kg. Se detectaron cinco valores extremos que superan el umbral de 0,46 mg/kg, estos corresponden con dos valores que se ubican en el río Paires y dos valores en la parte baja del río Jesús María y un valor en el río Esparza.

De acuerdo con los datos de la tabla 16, las concentraciones de Sb en rocas son generalmente bajas, las concentraciones más elevadas fueron encontradas en rocas alteradas del Grupo Aguacate, las cuales en promedio tienen 1,76 mg/kg. Concentraciones menores fueron encontradas en el resto de las rocas de las distintas unidades litoestratigráficas muestreadas, cuyos valores en promedio varían en el rango de 0,02 – 0,22 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Sb en sedimentos fluviales se correlacionan espacialmente con los patrones de Hg ($r = 0.97$), sus orígenes posiblemente se encuentren asociados con mineralizaciones auríferas o de sulfuros polimetálicos enclavados en rocas volcánicas del Grupo Aguacate.

4.1.1.25. Escandio (Sc)

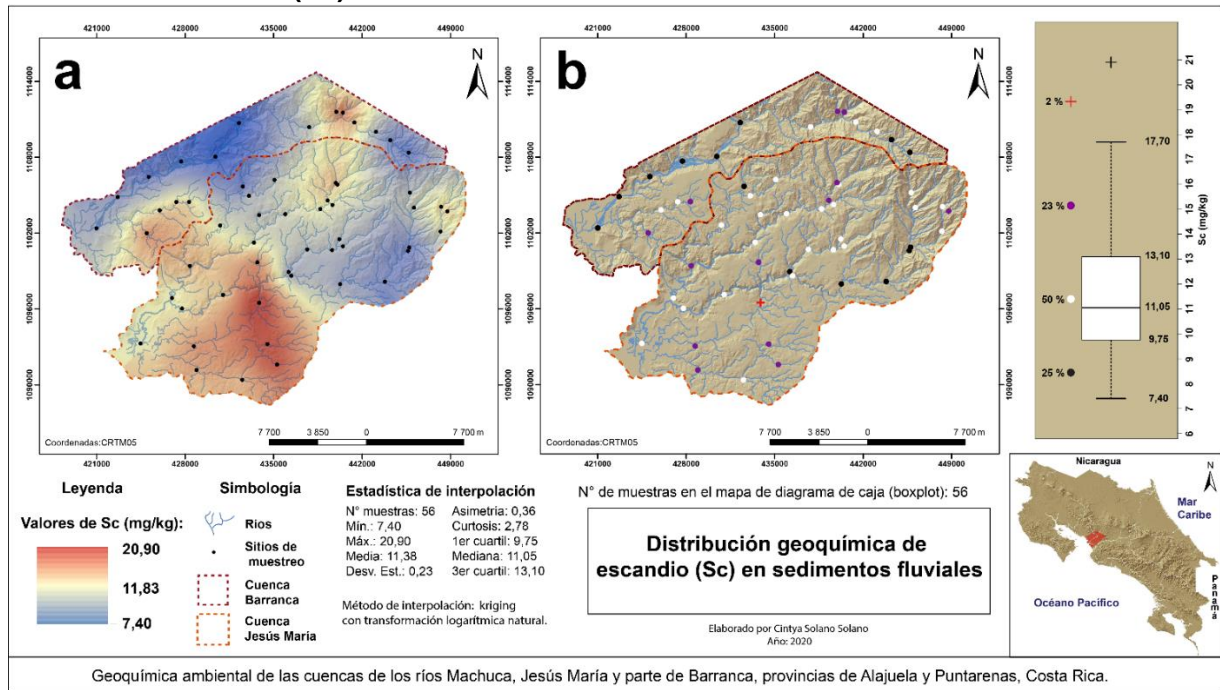


Figura 43. Mapa geoquímico interpolado de Sc (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Sc (b).

Los patrones geoquímicos de Sc observados en el mapa interpolado de la figura 43.a, muestran alrededor de tres zonas con concentraciones elevadas de tonalidad rojiza con valores cercanos a 20,90 mg/kg, estos patrones degradan a una tonalidad beige con valores intermedios alrededor de 11,83 mg/kg. Estos patrones se ubican en la parte sur de la cuenca del río Jesús María incluyendo el río Cuarros, la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) y las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), este patrón se extiende hasta la desembocadura del río Jesús María, la parte baja de los ríos Machuca, Jesús María y Surubres, hasta llegar a la subcuenca del río Esparza en la cuenca del río Barranca, en este sector afloran principalmente depósitos aluviales y las formaciones Tivives, Orotina y Esparta, en la subcuenca del río Esparza afloran rocas sedimentarias de la Fm. Punta Carballo y la Fm. Esparta. Dos patrones de menor extensión y concentración que el anterior, se ubican en el río Quebrada Honda y en la parte alta de los ríos Jesús María y Agua Agria, se extiende hacia el norte en la confluencia de los ríos Vueltas, Jesús y Barranca en la cuenca del río Barranca, donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores inferiores a 11,83 hasta 7,40 mg/kg, se ubican en la parte alta y media de la cuenca del río Jesús María, y en la parte alta, media y baja de la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 43.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Sc con un rango de 9,75 – 13,10 mg/kg, y una mediana de 11,05 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 9,75 mg/kg hasta el valor mínimo de 7,40 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 13,10 mg/kg hasta llegar a 17,70 mg/kg. Se detectó solo un valor extremo que supera el umbral de 17,70 mg/kg, y este se ubica en el río Machuca, cerca de Labrador de San Mateo.

Con respecto a los resultados de rocas de la tabla 17, el Mb. Mata Limón de la Fm. Punta Carballo presenta los contenidos más elevados de Sc con 26,2 mg/kg, seguido por las rocas del Mb. Roca Carballo y las rocas sanas del Grupo Aguacate, las cuales en promedio tienen concentraciones de 14,4 mg/kg y 14,1 mg/kg, respectivamente. La ignimbrita de la Fm. Orotina tiene concentraciones menores de 11,9 mg/kg; las concentraciones más bajas de Sc fueron encontradas en las rocas alteradas del Grupo Aguacate con una concentración promedio de 4,0 mg/kg, y en la muestra de travertino con 0,3 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Sc en sedimentos fluviales, principalmente el patrón ubicado en la parte baja de la cuenca del río Jesús María, con los datos obtenidos de rocas no pueden ser correlacionados con alguna unidad litoestratigráfica específica.

4.1.1.26. Selenio (Se)

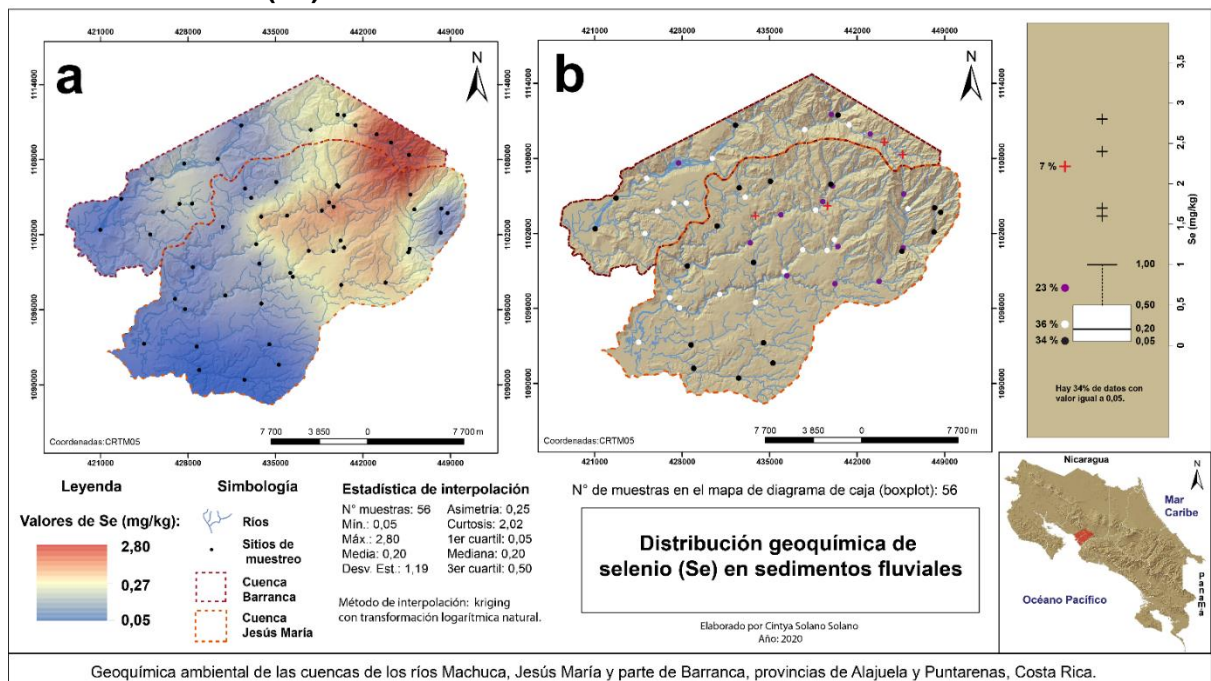


Figura 44. Mapa geoquímico interpolado de Se (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Se (b).

Los patrones geoquímicos de Se observados en el mapa interpolado de la figura 44.a, muestran una zona de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a 2,80 mg/kg, ubicada en el río Jesús en la cuenca del río Barranca, este patrón se extiende con dirección sur gradando hacia tonalidades beige y valores intermedios alrededor de 0,27 mg/kg, abarcando la parte alta de los ríos Jesús María, Agua Agria, Salto, Surubres y Machuca, en la cuenca del río Jesús María, hasta llegar a la altura del poblado de Orotina; en la cuenca del río Barranca este patrón se extiende hacia el este en los alrededores de Bajo Barranca, este patrón se distribuye en zonas donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a 0,27 hasta 0,05 mg/kg, se extienden en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca, y en la parte alta (río Quebrada Honda), media y baja de la cuenca del río Jesús María, alcanzando los valores más bajos en la parte baja de ambas cuencas.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 44.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Se con un rango de 0,05 – 0,50 mg/kg, y una mediana de 0,20 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se limitan al valor de menor concentración de 0,05 mg/kg, los valores transicionales superiores sobrepasan el umbral de 0,50 hasta 1,00 mg/kg. Se detectaron cuatro valores extremos que superan el umbral de 1,00 mg/kg, dos de estos valores se ubican en el río Jesús, el resto se ubica en los ríos Salto y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María).

Con respecto a los datos de la tabla 17, las concentraciones de Se en las rocas son generalmente bajas, no superan los 6,9 mg/kg. Las concentraciones más elevadas fueron encontradas en la muestra de travertino con 2 mg/kg, y en rocas alteradas del Grupo Aguacate con un valor promedio de 1,9 mg/kg, en estas muestras de rocas volcánicas alteradas (hidrotermalmente) se encuentra el valor más alto de 6,9 mg/kg. Concentraciones menores de Se fueron encontradas en el resto de las unidades litoestratigráficas analizados, cuyos valores en promedio se mantienen en el rango de <0,1 – 0,4 mg/kg. Las concentraciones más elevadas de Se en las muestras de roca descritas anteriormente, pueden estar influenciadas por procesos hidrotermales asociados con la presencia de sulfuros, de igual manera esto se ve reflejado en los patrones geoquímicos elevados de Se encontrados en sedimentos fluviales ubicados en la parte norte del área de estudio, en los alrededores de río Jesús.

4.1.1.27. Estroncio (Sr)

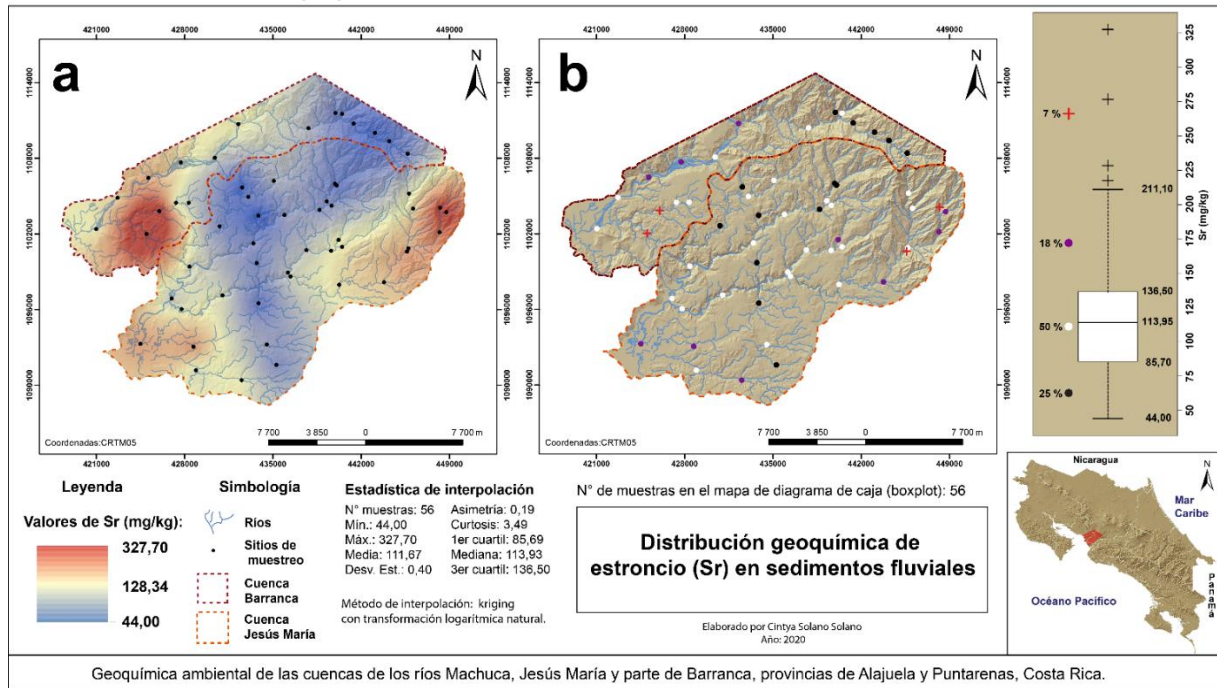


Figura 45. Mapa geoquímico interpolado de Sr (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Sr (b).

Los patrones geoquímicos de Sr observados en el mapa interpolado de la figura 45.a, muestran alrededor de tres patrones de elevadas concentraciones de tonalidad rojiza con valores superiores a 128,34 y cercanos a 327,70 mg/kg, ubicados en la desembocadura del río Jesús María en depósitos aluviales, en las partes altas de los ríos Machuca y Quebrada Honda donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, y en la parte baja de la subcuenca del río Esparza donde afloran rocas sedimentarias de la Fm. Punta Carballo. Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige y valores alrededor de 128,34 mg/kg, se ubican en la parte alta sector noreste de la cuenca del río Jesús María, abarcando la parte alta del río Machuca hasta el sur cerca del poblado de San Mateo; se observa otro patrón intermedio en la parte baja de la cuenca del río Jesús María, y en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca. Los patrones de menor concentración de tonalidad azulada con valores menores a los 128,34 hasta 44,00 mg/kg, se ubican en la parte alta de la cuenca del río Barranca (en los alrededores de río Jesús), y en la parte alta y media de la cuenca del río Jesús María, incluyendo parte de la subcuenca del río Cuarros.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 45.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Sr con un rango de 85,70 – 136,50 mg/kg y una mediana de 113,95 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 85,70 hasta 44,00 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 136,50 hasta

211,10 mg/kg. Se detectaron cuatro valores extremos que superan el umbral de 211,10 mg/kg, dos de estos valores se ubican en la subcuenca del río Esparza, un valor en el río Quebrada Honda y el otro en el río Machuca.

Con respecto a los datos de la tabla 16, las concentraciones más elevadas de Sr fueron encontradas en la muestra de travertino con un valor de 1218,0 mg/kg, seguido por las rocas del Mb. Roca Carballo, las cuales en promedio tienen 728,7 mg/kg. Concentraciones menores en promedio fueron detectadas en el resto de las unidades litoestratigráficas, en las rocas sanas del Grupo Aguacate (349,1 mg/kg), rocas alteradas del Grupo Aguacate (44,9 mg/kg), Mb. Mata de Limón (60,5 mg/kg) y en la Fm. Orotina (48,1 mg/kg).

La distribución espacial de los patrones geoquímicos de Sr y Ca, por su afinidad geoquímica conocida, muestra una coincidencia en el área de estudio, que también se refleja en el alto coeficiente de correlación entre ambos elementos $r = 0.78$. Este comportamiento permite deducir, que los patrones geoquímicos más elevados de Sr en sedimentos fluviales pueden estar asociados a las rocas volcánicas del Grupo Aguacate y a las sedimentarias del Mb. Roca Carballo.

4.1.1.28. Teluro (Te)

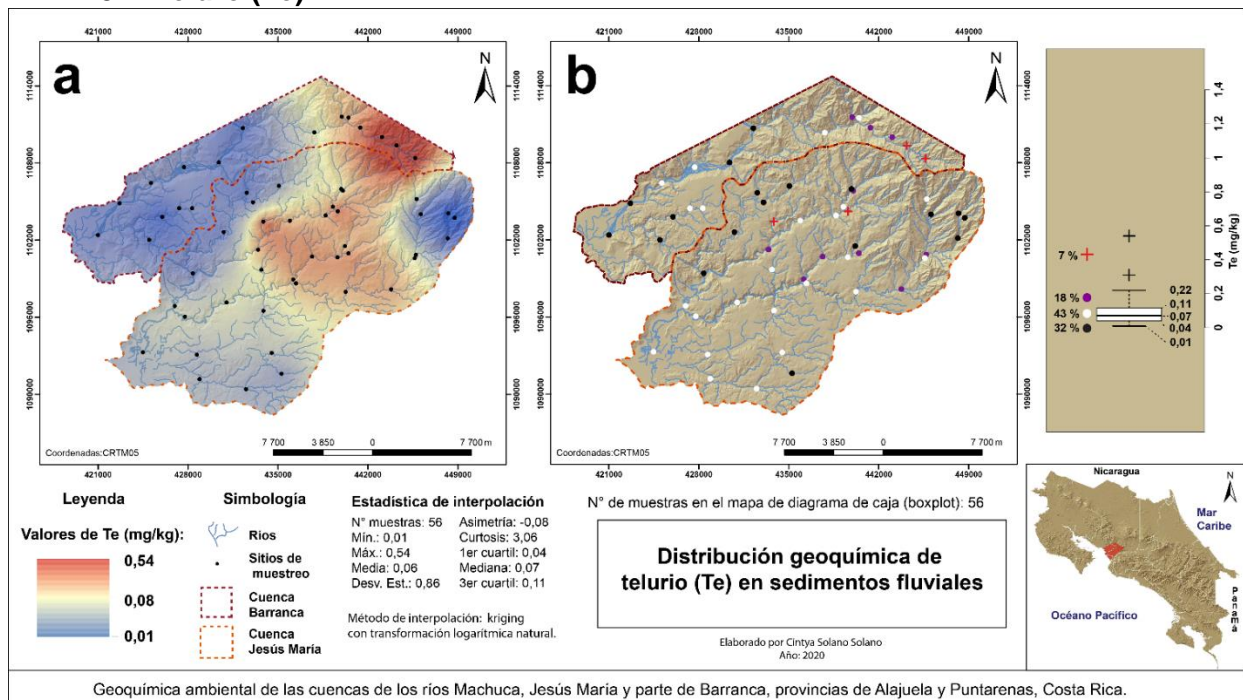


Figura 46. Mapa geoquímico interpolado de Te (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Te (b).

Los patrones geoquímicos de Te observados en el mapa interpolado de la figura 46.a, muestran una zona de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a

0,54 mg/kg, ubicada en el río Jesús en la parte alta de la cuenca del río Barranca, que se extienden con dirección sur gradando hacia tonalidades más rosadas de concentraciones más bajas (<0,54 mg/kg) hasta tonalidades beige con valores intermedios de alrededor de 0,08 mg/kg, abarcando la parte alta de los ríos Jesús María, Agua Agria, Salto, Surubres y Machuca, en la cuenca del río Jesús María hasta llegar a la altura del poblado de Orotina, al sur, y a San Rafael de Esparza, al oeste. Estos patrones altos de Te se distribuyen en una zona donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate. En la cuenca del río Barranca estos patrones se extienden hacia el oeste en los alrededores de Bajo Barranca y hacia el este, limitando con la cuenca del río Jesús María. Los patrones geoquímicos de menor concentración de tonalidad azulada, con valores menores a 0,08 hasta 0,01 mg/kg, se extienden en la parte media y baja de la cuenca del río Barranca, y en la parte alta (río Quebrada Honda y Machuca), media y baja de la cuenca del río Jesús María.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 46.b, se obtuvo un fondo geoquímico para Te con un rango de 0,04 – 0,11 mg/kg, y una mediana de 0,07 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,04 hasta 0,01 mg/kg, los valores transicionales superiores sobrepasan el umbral de 0,11 hasta llegar a 0,22 mg/kg. Se detectaron cuatro valores extremos que superan el umbral de 0,22 mg/kg, dos valores se ubican en el río Jesús, el resto en el río Salto y en la quebrada Vueltas (afluente del río Jesús María).

Con respecto a los datos de la tabla 17, se detectaron concentraciones generalmente bajas de Te en las rocas muestreadas, que no superan 1,19 mg/kg. Las concentraciones más elevadas, en promedio, fueron encontradas en rocas alteradas del Grupo Aguacate (0,29 mg/kg) y en la muestra de travertino (0,19 mg/kg). El resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas tienen concentraciones menores, las cuales en promedio se encuentran en el rango de <0,02 – 0,05 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Te en sedimentos fluviales, muy probablemente se encuentren asociados con alteraciones hidrotermales en las rocas del Grupo Aguacate, principalmente las ubicadas en el sector norte del área de estudio.

4.1.1.29. Torio (Th)

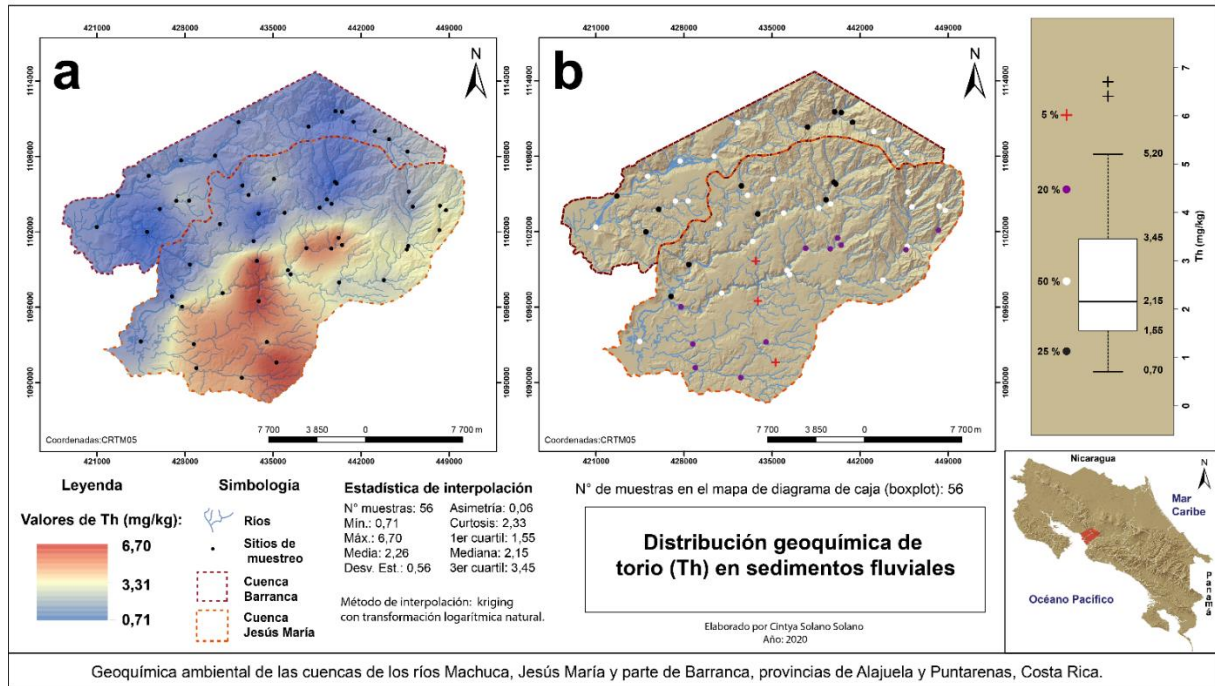


Figura 47. Mapa geoquímico interpolado de Th (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Th (b).

Los patrones geoquímicos de Th observados en el mapa interpolado de la figura 47.a, muestran una zona de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a 3,31 hasta 6,70 mg/kg, ubicada al sur de la cuenca del río Jesús María, donde afloran principalmente las formaciones Tivives, Orotina y Esparta, abarcando principalmente los ríos Cuarros, Machuca y las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María), Grande y Ceiba (afluentes del río Machuca), además, se observa un patrón de menor extensión en la parte baja del río Surubres. Los patrones de concentración intermedia de tonalidades beige con valores alrededor de 3,31 mg/kg, se ubican en los márgenes de los patrones de elevada concentración y en la parte alta, sector noreste, de la cuenca del río Jesús María, abarcando los ríos Quebrada Honda y Machuca después de la confluencia entre ambos ríos. Los patrones de menor concentración de tonalidades azuladas con valores menores a 3,31 hasta 0,71 mg/kg, se ubican en las partes altas de la cuenca del río Jesús María, abarcando la parte alta de los ríos Machuca, Jesús María y Agua Agria, extendiéndose hacia el sur en los ríos Paires y Jesús María (hasta la desembocadura), estos patrones de menor concentración también abarcan la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 47.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Th con un rango de 1,55 – 3,45 mg/kg y una mediana de 2,15 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran bajo el umbral de 1,55 hasta llegar al valor mínimo

de 0,70 mg/kg, los valores transicionales superiores sobrepasan el umbral de 3,45 hasta llegar a 5,20 mg/kg. Se detectaron tres valores extremos que superan el umbral de 5,20 mg/kg, estos se ubican en las quebradas Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca) y en la quebrada Piedras de Fuego (afluente del río Cuarros).

Con respecto a los datos de la tabla 16, las concentraciones más elevadas de Th fueron encontradas en la muestra de ignimbrita de la Fm. Orotina, la cual tiene un valor de 11,3 mg/kg. Concentraciones menores fueron detectadas en el resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas, cuyos valores en promedio se encuentran en el rango de <0,1 -2,4 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de Th en sedimentos fluviales ubicados en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, podrían derivarse de rocas piroclásticas (ignimbritas y tobas) ubicadas en ese sector.

4.1.1.30. Titanio (Ti)

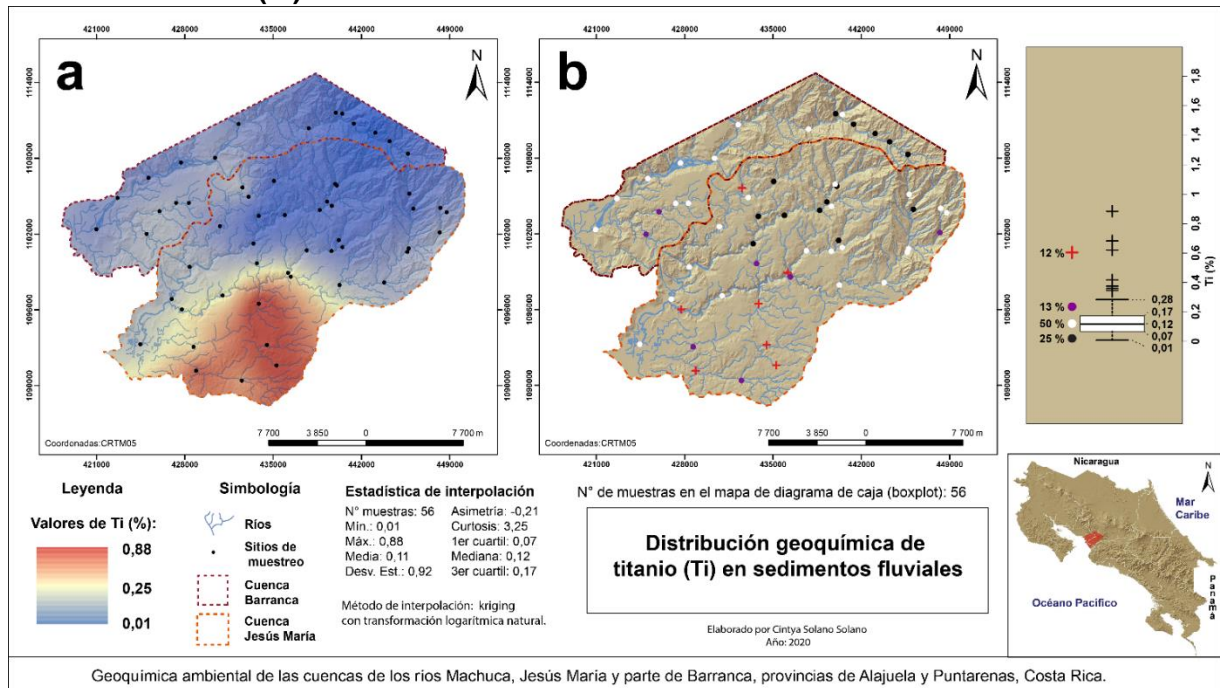


Figura 48. Mapa geoquímico interpolado de Ti (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de Ti (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de Ti observados en el mapa interpolado de la figura 48.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 0,88 %, ubicado al sur de la cuenca del río Jesús María donde afloran principalmente las formaciones Tives, Orotina y Esparta, específicamente en la subcuenca del río Cuarros y en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca). Los patrones de concentración intermedia de tonalidad beige con valores alrededor de los 0,25 %, se

ubican en los márgenes del patrón de elevada concentración al sur de la cuenca del río Jesús María. Los patrones de menor concentración de tonalidades azuladas con valores menores a 0,25 hasta 0,01 %, se ubican en las partes altas, medias y bajas (cerca de la desembocadura) de la cuenca del río Jesús María, estos patrones también se extienden en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 48.b, se obtuvo un fondo geoquímico de Ti con un rango de 0,07 – 0,17 % y una mediana de 0,12 %. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral 0,07 hasta el valor mínimo de 0,01 %, los valores transicionales superiores sobrepasan el umbral de 0,17 hasta llegar a 0,28 %. Se detectaron siete valores extremos que superan el umbral de 0,28 %, dos valores se ubican en el río Machuca, tres valores en la subcuenca del río Cuarros, un valor en las quebradas Turbina (afluente del río Paires) y Ceiba (afluente del río Machuca).

Con respecto a los datos de la tabla 17, las concentraciones más elevadas de Ti fueron encontradas en rocas del Mb. Roca Carballo, las cuales en promedio tienen un valor de 0,347 %, seguido por las rocas sanas del Grupo Aguacate con 0,188 %, la Fm. Orotina con 0,165%, y el Mb. Mata de Limón con 0,107 %. Las concentraciones más bajas, en promedio, de Ti fueron encontradas en las rocas alteradas del Grupo Aguacate con 0,005 % y en el travertino con 0,002 %. De acuerdo con los datos obtenidos en rocas y la ubicación de los patrones geoquímicos elevados de Ti en sedimentos fluviales, no se observa una correlación con alguna unidad litoestratigráfica ubicada en ese sector.

4.1.1.31. Talio (TI)

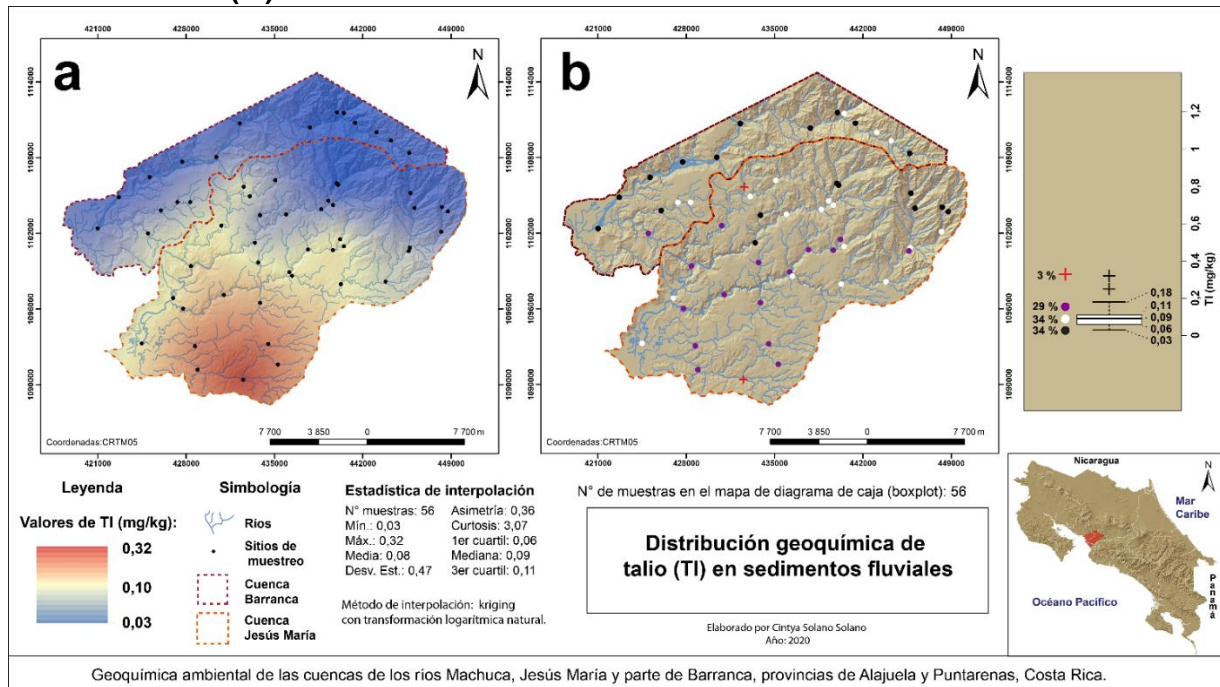


Figura 49. Mapa geoquímico interpolado de TI (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de TI (b).

Los patrones geoquímicos de TI observados en el mapa interpolado de la figura 49.a, muestran una zona de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a los 0,32 mg/kg, ubicada en la parte baja de la cuenca del río Jesús María, abarcando la subcuenca del río Cuarros y la quebrada Trinidad (afluente del río Jesús María) donde mayoritariamente afloran las formaciones Tivives y Orotina. Este patrón se extiende hacia el norte pasando a concentraciones intermedias de tonalidades beige con valores alrededor de 0,10 mg/kg, abarcando tanto la parte baja como la parte media de la cuenca del río Jesús María. Los patrones de menor concentración de tonalidades azuladas con valores menores a 0,10 hasta 0,03 mg/kg, abarcan las partes altas de la cuenca del río Jesús María, incluyendo el río Quebrada Honda, Agua Agria, Salto y las nacientes de los ríos Machuca, Jesús María y Paires; estos patrones también se extienden en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 49.b, se obtuvo un fondo geoquímico de TI con un rango de 0,06 – 0,11 mg/kg y una mediana de 0,09 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 0,06 mg/kg hasta el valor mínimo de 0,03 mg/kg, los valores transicionales superiores sobrepasan el umbral de 0,11 mg/kg hasta llegar a 0,18 mg/kg. Se detectaron dos valores extremos que superan el umbral de 0,18 mg/kg, estos se ubican en la quebrada Turbina (afluente del río Paires) y en el río Cuarros.

De acuerdo con los datos de la tabla 17, las concentraciones más elevadas de TI fueron encontradas en rocas alteradas del Grupo Aguacate, las cuales en promedio tienen una concentración de 0,36 mg/kg. Concentraciones menores fueron detectadas en el resto de las unidades litoestratigráficas muestreadas, cuyos valores en promedio se encuentran en el rango de <0,02 – 0,11 mg/kg. De acuerdo con los datos obtenidos en rocas y la ubicación de los patrones geoquímicos elevados de TI en sedimentos fluviales, no se observa una correlación con alguna unidad litoestratigráfica ubicada en ese sector, las concentraciones de TI en sedimentos fluviales son muy similares a las detectadas en rocas alteradas del Grupo Aguacate, sin embargo, de acuerdo con el mapa geológico en esa zona afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina.

4.1.1.32. Uranio (U)

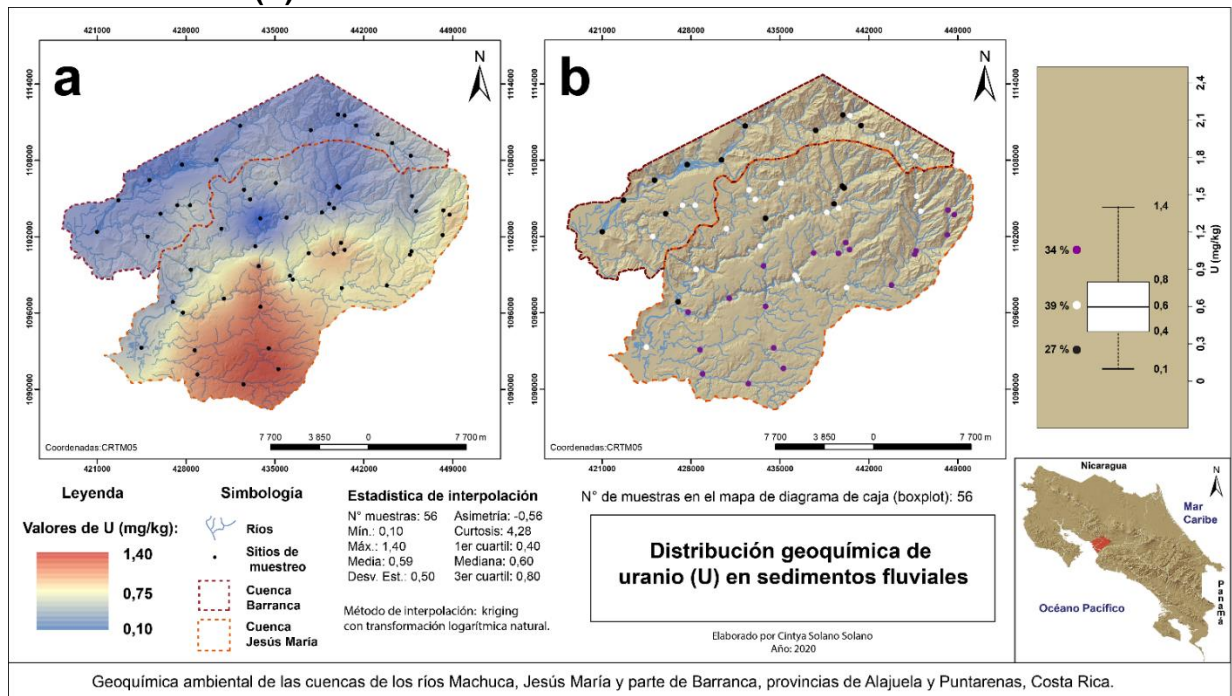


Figura 50. Mapa geoquímico interpolado de U (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de U (b).

Los patrones geoquímicos de U observados en el mapa interpolado de la figura 50.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores cercanos a 1,40 mg/kg, ubicado en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, principalmente en el río Cuarros y en las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María), Ceiba y Grande (afluentes del río Machuca), donde afloran las formaciones Tivives, Orotina y Esparta. Este patrón se extiende hacia el norte y noreste, disminuyendo su concentración hacia valores intermedios de tonalidades beige con valores menores que 1,40 mg/kg y cercanos a 0,75

mg/kg, este patrón se extiende desde el río Quebrada Honda, en las partes altas de la cuenca del río Jesús María, el río Machuca y Surubres hasta bordear el patrón de elevada concentración. Los patrones de menor concentración de tonalidades azuladas con valores menores a 0,75 hasta 0,10 mg/kg, se extienden desde la parte alta del río Machuca hacia el oeste abarcando los ríos Agua Agría, Paires y Jesús María hasta su desembocadura, estos patrones de menor concentración también se extienden en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 50.b, se obtuvo un fondo geoquímico de U con un rango de 0,4 – 0,8 mg/kg y una mediana de 0,6 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran bajo el umbral de 0,4 mg/kg hasta el valor mínimo de 0,1 mg/kg, los valores transicionales superiores superan el umbral de 0,8 mg/kg hasta llegar a 1,4 mg/kg.

Con respecto a los datos de la tabla 16, las concentraciones más elevadas de U fueron encontradas en la muestra de ignimbrita de la Fm. Orotina con un valor de 1,6 mg/kg, seguido por las rocas del Mb. Roca Carballo, las cuales en promedio tienen una concentración de 1,3 mg/kg. Concentraciones menores fueron detectadas en el resto de las unidades litoestratigráficas, cuyos valores en promedio se mantienen en el rango de <0,1 – 0,9 mg/kg. Los patrones geoquímicos elevados de concentración de U en sedimentos fluviales se correlacionan con los patrones de Th ($r = 0.93$), estas concentraciones podrían estar asociadas con las rocas piroclásticas (ignimbritas y tobas) ubicadas en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, como lo indica la muestra de roca de la Fm. Orotina descrita anteriormente, la cual tiene la concentración de U más elevada con respecto al resto de las muestras de roca analizadas.

4.1.1.33. Vanadio (V)

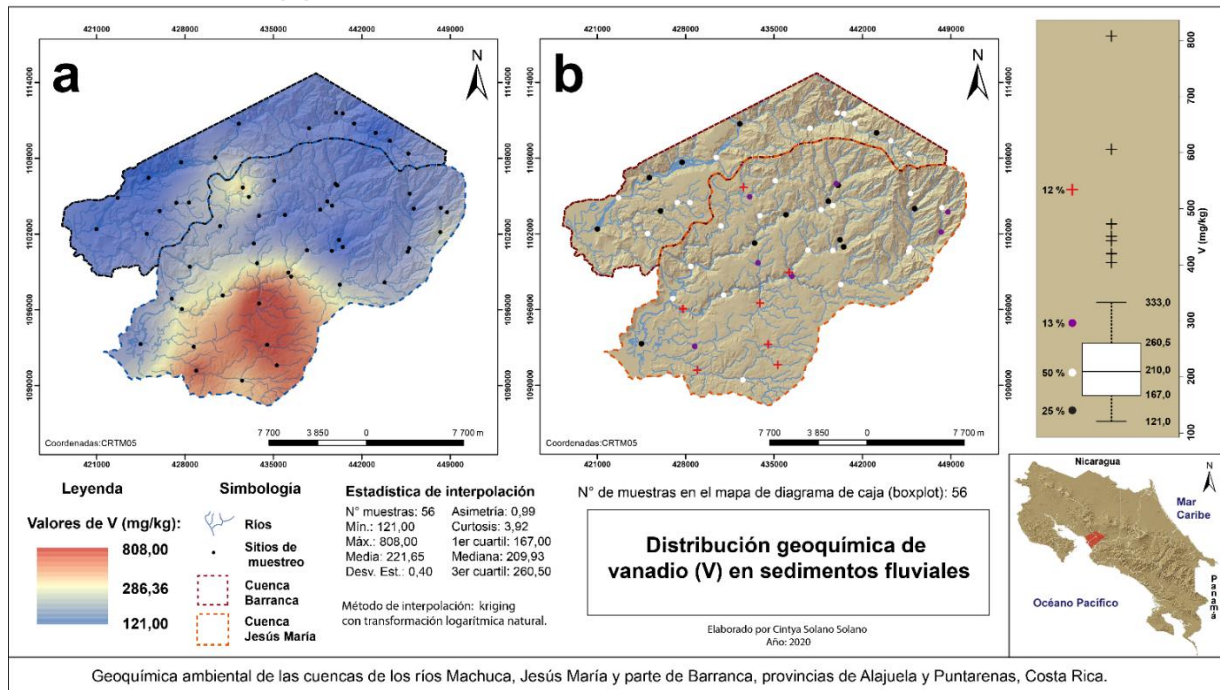


Figura 51. Mapa geoquímico interpolado de V (a). Mapa geoquímico de *boxplot* de V (b).

Los patrones geoquímicos de concentración de V observados en el mapa interpolado de la figura 51.a, muestran un patrón de elevada concentración de tonalidad rojiza con valores superiores a 286,36 hasta 808,00 mg/kg, ubicado en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, abarcando la subcuenca del río Cuarros, parte del Machuca, y las quebradas Trinidad (afluente del río Jesús María) y Ceiba (afluente del río Machuca), en este sector afloran principalmente las formaciones Tivives, Orotina y Esparta. Los patrones de concentración intermedia de tonalidades beige con valores alrededor de 286,36 mg/kg, se ubican en los márgenes del patrón de elevada concentración, y en el río Paires a la altura del poblado de Macacona. Los patrones de menor concentración de tonalidades azuladas con valores menores de 286,36 hasta 121,00 mg/kg, se extienden en las partes altas, medias y bajas (hasta la desembocadura) de la cuenca del río Jesús María, y en la cuenca del río Barranca.

De acuerdo con el diagrama de caja de la figura 51.b, se obtuvo un fondo geoquímico de V con un rango de 167,0 – 260,5 mg/kg y una mediana de 210,0 mg/kg. Los valores transicionales inferiores se encuentran por debajo del umbral de 167,0 mg/kg hasta llegar al valor mínimo de 121,0 mg/kg, los valores transicionales superiores se encuentran por encima del umbral de 260,5 mg/kg hasta llegar a 333,0 mg/kg. Se detectaron siete valores extremos que sobrepasan el umbral de 333,0 mg/kg, tres de estos valores se ubican en el

río Cuarros, dos valores en el río Machuca, y el resto en las quebradas Ceiba (afluente del río Machuca) y Turbina (afluente del río Paires).

De acuerdo con los resultados de rocas (ver tabla 17), las concentraciones más elevadas de V fueron encontradas en el Mb. Mata de Limón con una concentración de 259 mg/kg, seguido por las rocas sanas del Grupo Aguacate, las cuales tienen en promedio una concentración de 231 mg/kg. El resto de las unidades litoestratigráficas tienen concentraciones bajas, las cuales en promedio se encuentran en el rango de 2-109 mg/kg. De acuerdo con Krauskopf (1967) las concentraciones promedio de V en rocas basálticas es de 250 mg/kg, estas concentraciones son similares a las detectadas en las rocas sanas del Grupo Aguacate y en el Mb. Mata de Limón, esto puede sugerir la existencia de un aporte de sedimentos basálticos durante la formación de las rocas sedimentarias de Mata de Limón, en la cuenca de sedimentación. Las altas concentraciones de V obtenidas en sedimentos fluviales son mayores que las detectadas en las muestras de roca, de tal forma que, con los datos obtenidos en este estudio, no evidencian una posible asociación de los patrones geoquímicos elevados de V con alguna unidad litoestratigráfica que aflore en ese sector.

4.1.2. Matriz de correlación y asociaciones espaciales de los elementos cartografiados geoquímicamente en sedimentos fluviales

Con el objeto de determinar las correlaciones estadísticas, positivas y negativas, de los elementos químicos cartografiados en el área de estudio, fue calculada la matriz de correlación con base en el coeficiente producto-momento de Pearson (r). Este coeficiente puede ser visualizado como en que las observaciones de dos variables se aproximan a una línea recta cuando son ploteadas como puntos en un diagrama coordenado x , y , y puede alcanzar un valor que varía entre -1 a +1. En donde el valor $r = +1$ significa máxima similitud entre dos variables, $r = 0,0$ ninguna similitud o disociación completa, $r = -1$ máxima disimilitud entre dos variables.

La figura 89, ubicada en los anexos sección 6.4, muestra la matriz de correlación obtenida de 33 elementos químicos cartografiados geoquímicamente en el área de estudio. En dicha figura algunas de las similitudes entre pares de elementos aparecen con signo positivo, de las cuales las que alcanzan mayor similitud son aquellas que se aproximan a $r = +1$ y las muestran menor similitud son aquellas que se aproximan a $r = 0,0$.

Por el contrario, los coeficientes negativos reflejan los diferentes grados de disimilaridad entre los elementos, donde se considera baja disimilaridad cuando el coeficiente tiende a $r = 0,0$ y alta disimilaridad cuando el coeficiente se acerca a $r = -1$ y, por ende, los elementos evidencian su antagonismo en el ambiente geoquímico secundario de los sedimentos fluviales.

La tabla 11 resume los principales pares de asociaciones de los elementos cartografiados geoquímicamente, con referencia a cuatro categorías de similaridad: muy alta ($r \geq 0,91$), alta ($r = 0,76$ a $0,90$), media-alta ($r = 0,51$ a $0,75$) y baja/media ($r = 0,26$ a $0,50$). Estas asociaciones determinan su afinidad geoquímica en el medioambiente geológico, incluida la mineralización y la contaminación antrópica que eventualmente pudiera estar afectando los sedimentos fluviales. Las restantes asociaciones entre pares de elementos muestran coeficientes positivos muy bajos de $r < 0,25$ que indican asociaciones débiles entre pares de elementos.

Tabla 11. Grados de correlación de Pearson (r) y asociaciones geoquímicas de los elementos en sedimentos fluviales.

Grados de correlación de Pearson (r)	Asociaciones geoquímicas
Muy alta ($r \geq 0.91$)	U-Th, V-Ti, Hg-Sb, Se-Te.
Alta ($r = 0.76-0.90$)	Co-Mn, Au-Ag, As-Sb, Fe-V, Ca-Sr, Th-La, U-La, Cr-V, Cr-Fe, Cr-Ni, Cr-Ti, Fe-Ti, Se-Mo, Te-Mo, Fe-Ga, Ga-Co.
Media-alta ($r = 0.51-0.75$)	Co-Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Mn-U, Co-U, Co-Th, V-Th, V-U, V-Co, V-Ni, La-Co, Cr-Th, Cr-U, Cr-Co, Ba-La, Ba-U, Ba-Mn, Ba-Co, Al-Co, Al-Cu, K-Sr, Al-Sc, Sc-Mn, Sc-Co, Ti-Th, Ti-U, Ti-Co, Ti-Ni, S-Mo, As-Hg, S-Se, Se-Bi, S-Te, Te-Bi, Ga-Ti, Ga-Sc, Al-Ga, Cr-Ga, Th-Ga, U-Ga, Ni-Ga, Tl-Ba, Tl-Sb, Tl-U, Tl-As.
Baja-media ($r = 0.26-0.50$)	Mo-Pb, Ni-Cu, Pb-Co, Co-Cu, Mn-Pb, Mn-Fe, Fe-Pb, Fe-Cu, Fe-U, U-Ni, U-Pb, Fe-Th, Mn-Th, Th-Ni, Th-Pb, Bi-Pb, Bi-Mo, V-Mn, V-Pb, P-Sr, P-Ag, P-Cu, P-La, La-V, La-Mn, La-Ni, La-Cu, La-Cr, Cr-Mn, Cr-Pb, Mg-P, Ca-Mg, Cu-Mg, Ba-Cr, V-Ba, Ba-Th, Ba-Fe, Ba-Pb, Al-Ba, Al-Mg, Al-La, Al-P, Al-Sr, Al-Th, Al-U, Al-Fe, Al-Mn, Al-Ni, Ca-Na, Na-Sr, Al-K,

	Ba-K, Mg-K, La-K, K-P, Ca-K, K-Mn, Sc-Cr, Sc-V, Sc-Th, Sc-U, Sc-Fe, Sc-Ti, Ti-Ba, Ti-La, Ti-Mn, Ti-Pb, Mg-S, Bi-S, Hg-Pb, Se-P, Te-Pb, Ba-Ga, La-Ga, Mn-Ga, Cu-Ga, Pb-Ga, Tl-Pb, Tl-Co, Tl-Mn, Tl-Fe, Tl-Th, Tl-V, Tl-La, Tl-Cr, Tl-Ti.
--	---

4.1.3. Asociaciones espaciales entre elementos encontrados en sedimentos fluviales

La asociación entre Au, As y Ag es una de las agrupaciones más comunes de metales preciosos simples (Goldschmidt, 1954; Krauskopf, 1955). De acuerdo con la figura 52, en los mapas se evidencia una coincidencia en los patrones elevados, de tonalidad rojiza, en la parte este de la cuenca del río Jesús María, específicamente en los alrededores de Desmonte, y al noreste del pueblo de San Mateo. Estos patrones elevados reflejan una importante zona mineralizada con potencial aurífero, que puede ser considerada parte del distrito aurífero de Esparza-Aguacate Castillo (1997), el cual comprende las zonas de Esparza, Orotina, San Ramón y Desmonte. De acuerdo con Castillo (2019), algunas mineralizaciones en la cordillera de Tilarán-Aguacate se manifiestan en sulfuros polimetálicos y cuarzo aurífero, asociado con la influencia magmática hidrotermal en las rocas volcánicas del Neógeno, estas mineralizaciones se asocian con procesos metasomáticos. El sector de mayor concentración de Au, As y Ag coincide con la existencia de antiguas minas (ver figura 55) denominadas minas del Aguacate (La Unión, Sacra Familia y La Compañía), además durante el trabajo de campo se observaron varios perfiles de alteración en los alrededores de San Mateo (ver figura 53). A pesar de que algunos sectores fueron estudiados y explotados en el siglo XX, hay una zona específica al noreste de Dulce Nombre de San Mateo, localizada sobre los cerros Tinajita, Mondongo y Chompipe, que muestra una importante alteración hidrotermal coincidente con el patrón elevado de Au, As y Ag de la figura 52 (ver figura 54).

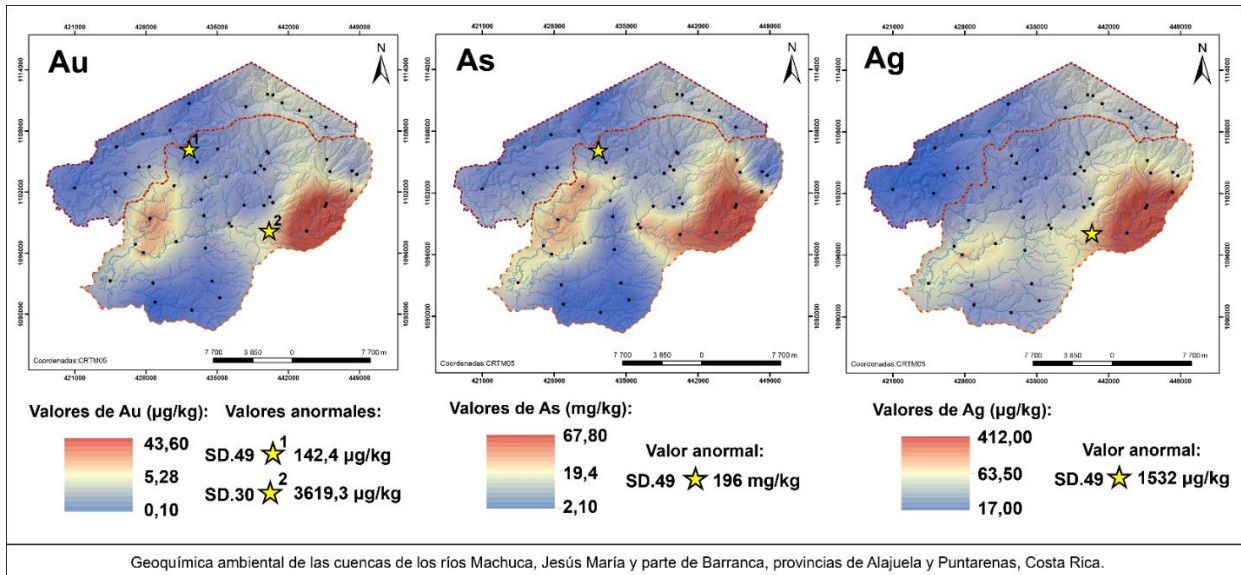


Figura 52. Correlación espacial entre los elementos Au, As y Ag.



Figura 53. Perfil de alteración en el río Machuca, ubicado en los alrededores de San Mateo (443800 E / 1098162 N).



Figura 54. Perfil de alteración en los alrededores del cerro Tinajita, al norte del poblado de Dulce Nombre de San Mateo (445492 E/1107467 N).

En geoquímica de sedimentos fluviales se evidencian otras zonas posiblemente mineralizadas, aunque de menor concentración que la anterior, por ejemplo, el sector norte de la cuenca Barranca en los alrededores de Santiago de San Ramón, una zona con antecedentes de extracción aurífera (ver figura 55) en las minas Buena suerte, Moncada y Cuarenta Leones, a nivel de geoquímica de sedimentos fluviales esta zona se muestra más difusa y de menor concentración comparada con el sector este y el sector suroeste del área. Principalmente los elementos Au y As reflejan un patrón de baja concentración en los alrededores de Esparza y Macacona (ver figura 52). En el río Paires, la muestra SD.49 ubicada en la Quebrada Turbina, cerca de Macacona, presenta 3 valores anormales de Au (142,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$), As (196 mg/kg) y Hg (1149 $\mu\text{g}/\text{kg}$), este sitio es muy interesante y sería conveniente estudiarlo con mayor detalle ya que las concentraciones detectadas además de estar asociadas con una fuente geogénica en ese sector, podrían estar relacionadas con el ambiente geoquímico secundario, o con antiguos depósitos de relaves de minas, tomando en cuenta que a finales de los años 80's se desarrolló una actividad extractiva de oro en el sector de Macacona de Esparza.

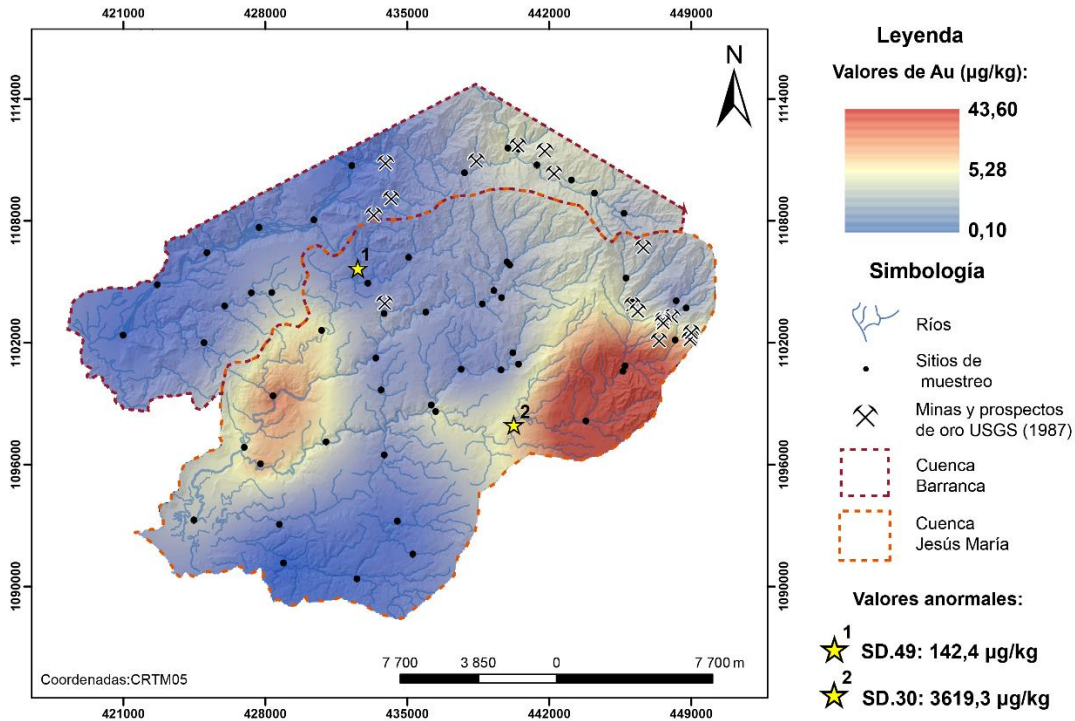


Figura 55. Mapa interpolado de Au con datos de minas y prospectos del USGS (1987).

La muestra SD.30 ubicada en el río Machuca, cerca de San Mateo, presenta los valores más altos de Au ($3619,3 \mu\text{g/kg}$) y Ag ($1532 \mu\text{g/kg}$) encontrados en la zona; estos valores anormales, señalados con una estrella amarilla en los mapas (ver figura 54), sobrepasan por mucho el límite superior de los valores transicionales superiores (Au: $1,35 - 5,65 \mu\text{g/kg}$, Ag: $29,5 - 69,0 \mu\text{g/kg}$) y los umbrales (Au: $10,8 \mu\text{g/kg}$, Ag: $123,0 \mu\text{g/kg}$) detectados para la población estadística de valores extremos superiores de estos elementos, debido a que presenta valores muy altos de Au y Ag. La muestra SD.30 es considerada de importancia en exploración minera aurífera, dado que es un valor extremo superior o anómalo que refleja la existencia de mineralización aguas arriba, coincidente con minas de oro explotadas en el pasado.

El segundo valor de influencia encontrado en la población estadística es la muestra SD.49, el sitio de muestreo ubicado en los alrededores de la quebrada Turbina (ver figuras 52 y 53) presenta valores anormales de Au ($142,4 \mu\text{g/kg}$), As (196 mg/kg), Hg ($1149 \mu\text{g/kg}$), y valores extremos de los elementos mencionados anteriormente, junto con Sb ($9,03 \text{ mg/kg}$), Ti ($0,359 \%$), Tl ($0,32 \text{ mg/kg}$), V (473 mg/kg) y Zn ($127,6 \text{ mg/kg}$). De acuerdo con Rose *et al.* (1979) elementos como Au, Ag, As, Hg y Sb, se encuentran comúnmente asociados con mineralizaciones epitermales de metales preciosos, así que es común encontrar estos elementos asociados en el ambiente geoquímico secundario o exógeno de los sedimentos

fluviales. Como algunas mineralizaciones auríferas fueron explotadas en el pasado, podría haber una influencia antrópica en los valores anormales o extremos detectados de Au y Ag, sin embargo, estos valores elevados de ambos elementos siempre estarían representando la influencia de la mineralización existente en la zona.

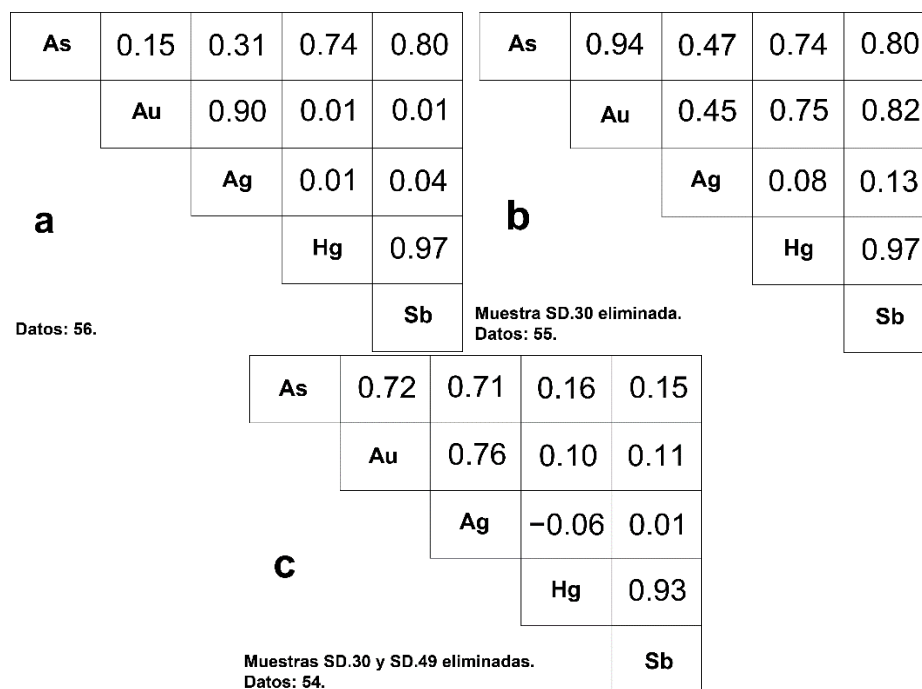


Figura 56. Matrices de correlación de Pearson (r) para As, Au, Ag, Hg y Sb en sedimentos fluviales. Figura (a) matriz de correlación con todos los datos, figura (b) matriz de correlación sin la muestra anormal de SD.30 y figura (c) matriz de correlación sin las muestras anormales SD.30 y SD.49.

En la figura 56 se observan los resultados obtenidos de los coeficientes de correlación de Pearson entre los elementos As, Au, Ag, Hg y Sb; estos resultados justifican el por qué las muestras SD.30 y SD.49 (para este grupo de elementos) son consideradas valores anormales y valores de influencia, ya que alteran los resultados de la población estadística normal, pues en este caso, los coeficientes de Pearson, pueden elevar la correlación positiva entre elementos que se encuentran en altas concentraciones en el mismo sitio de muestreo, y por ende enmascarar algunas otras correlaciones entre otros elementos utilizando la distribución normal. Al filtrar los valores de influencia (figura 54.c) se obtienen los resultados más acertados para una población con comportamiento estadístico normal, y se exponen las correlaciones (r) típicas entre elementos que han sido estudiadas durante muchos años en el ambiente geoquímico natural; es así como se mantiene una correlación alta entre As con Au (0.72), Au con Ag (0.76), Ag con As (0.71) y Hg con Sb (0.93), sin

embargo, la distribución estadística normal evidencia que no hay correlación entre los elementos Au con Hg y Sb (0.10 y 0.11), As con Hg y Sb (0.16 y 0.15) y Ag con Hg y Sb (-0.06 y 0.01). Estos valores de influencia (muestras SD.30 y SD.49) pueden estar evidenciando procesos relacionados con ambientes geoquímicos secundarios, por ejemplo, relacionado con algún aspecto mecánico del río o por una coprecipitación, o asociados con actividades antrópicas.

El área de investigación fue seleccionada tomando como antecedente el valor muy elevado de arsénico detectado por el estudio geoquímico realizado en la hoja San José, escala 1:200000, realizado por el laboratorio Los Álamos (1987), de 3175 mg/kg en el río Machuca. Sin embargo, el valor más alto de concentración de As obtenido en el presente estudio, fue de 196 mg/kg y este se ubica en el río Paires, en el río Machuca se detectaron concentraciones de 67,80 mg/kg, este dato es mucho menor que el reportado por los Álamos en 1987, lo cual puede ser explicado por el distinto sistema de muestreo de sedimentos fluviales empleado en ambos estudios: en el levantamiento de los Álamos las muestras de sedimento fluvial colectadas en los sistemas de drenaje fueron concentradas en el mismo sitio de muestreo por medio de un lavado que concentraba principalmente la fracción clástica y sus componentes geoquímicos, mientras que en este estudio las muestras de sedimento fluvial fueron colectadas naturalmente en cada sitio de la cuenca de drenaje, con el objetivo de obtener información geoquímica más representativa del medio natural, influenciado ya sea por las unidades litológicas, la mineralización o la actividad antrópica.

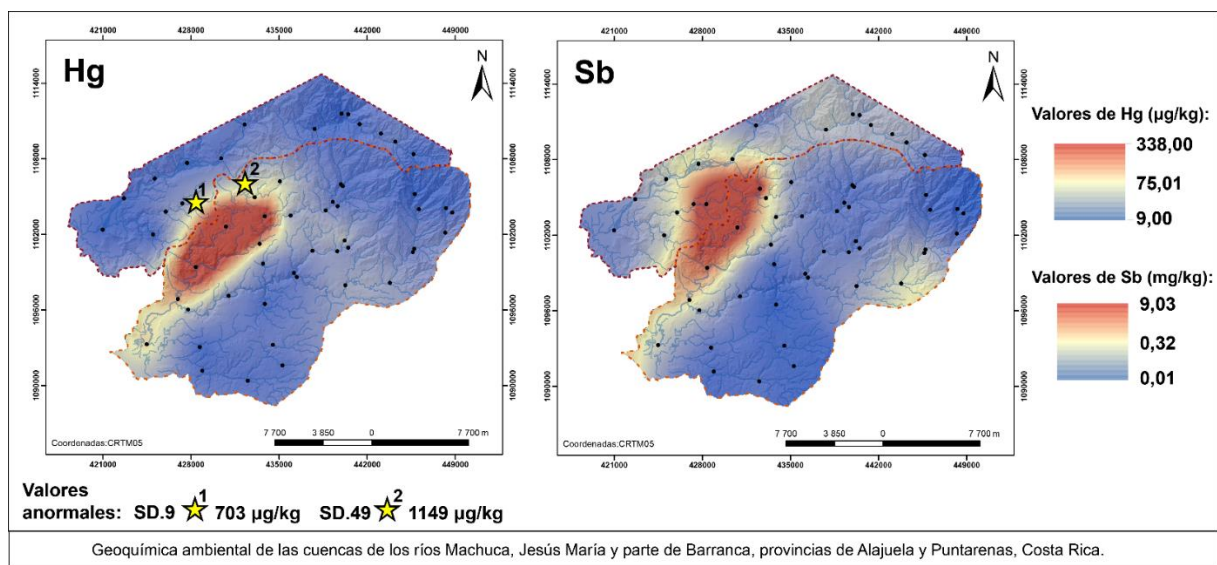


Figura 57. Correlación espacial entre los patrones geoquímicos de Hg y Sb.

De acuerdo con Castillo (2019) la correlación entre Hg y Sb (ver figura 57) es común en ambientes volcánicos, además puede tener asociaciones con As y Bi debido a su estrecha afinidad con el azufre. Para este caso en particular la asociación espacial más evidente de Hg es con el Sb, eliminando el valor anormal de la muestra SD.49 en la matriz de correlación de la figura 56.c, estos elementos tanto Hg como Sb presentan una correlación baja con As, Au y Ag. Los coeficientes de correlación de Pearson (ver figura 54) muestran una correlación alta entre Hg-Sb $r = 0,97$, la cual se mantiene en todos los casos con la totalidad de las muestras, o eliminando los valores anormales (muestra SD.30 y SD.49), al eliminar la muestra 30 de la matriz (ver figura 56.b) las correlaciones entre Hg-As: 0,74 y Sb-As: 0,80 suben, sin embargo son correlaciones dadas por otro valor anormal que corresponde con la muestra SD.49, la cual al ser eliminada de la matriz cambia los coeficientes de correlación exponiendo la única correlación fuerte entre Hg y Sb que se mantiene en todos los casos (ver figura 56.c). Es importante señalar el valor anormal de Hg SD.9, ubicado en el río Esparza, con una concentración de 703 $\mu\text{g}/\text{kg}$, el cual debería ser estudiado con mayor detalle, dado que es una concentración elevada de Hg, y se encuentra en una de las subcuencas más pobladas.

Tomando en cuenta todos los 56 sitios de muestreo, la correlación de Pearson entre Hg-Au: 0,01 y Sb-Au: 0,01 son sumamente bajas, al igual que el ejemplo anterior, al eliminar la muestra SD.30 (con los valores anormales de Au y Ag) los coeficientes de Pearson cambian de bajos a altos al correlacionar Au con Hg y Sb (ver figura 56.b). De igual manera al eliminar el segundo valor anormal (muestra SD.49) vuelven a cambiar los coeficientes de correlación exponiendo que no existe una correlación entre Au con Hg y Sb, por el contrario, Au, Ag y As presentan correlaciones significativas de $r > 0.7$ (ver figura 54.c). Esto refuerza la observación de que los valores anormales de Au y Ag en la muestra SD.30 junto con el valor anormal de Au, As, Hg y Sb de la muestra SD.49 se deban a un efecto del ambiente geoquímico secundario, y no reflejan necesariamente el comportamiento de los datos bajo condiciones de normalidad estadística.

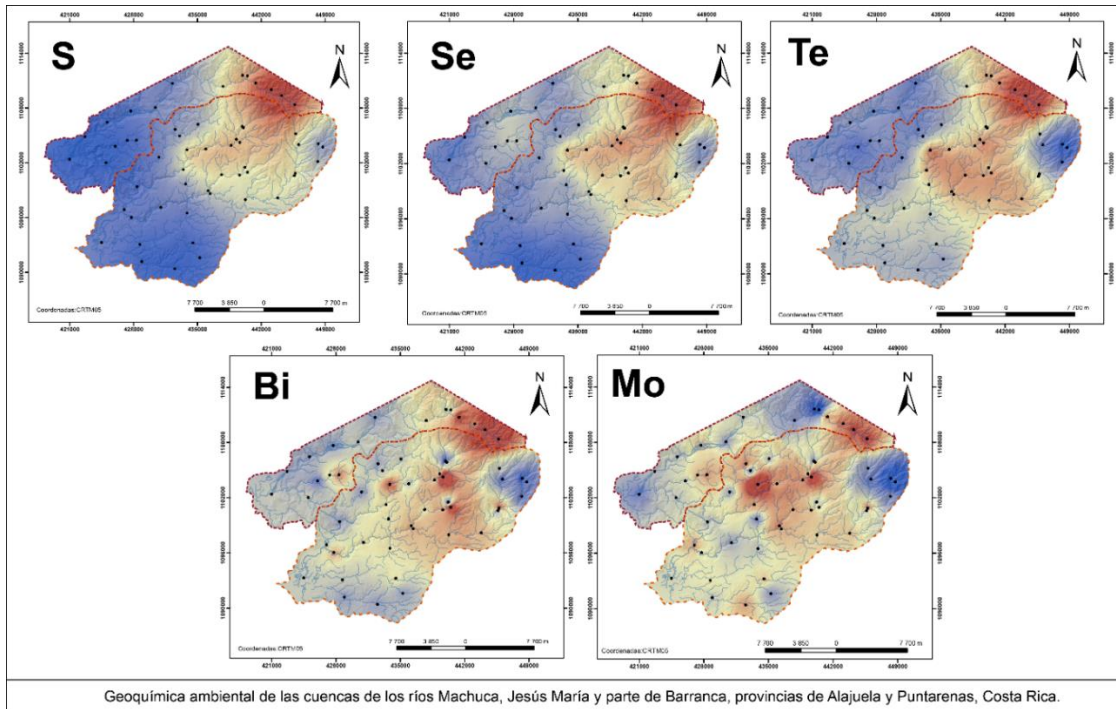


Figura 58. Correlación espacial entre los patrones geoquímicos de S, Se, Te, Bi y Mo.

De acuerdo con la figura 58, la asociación espacial entre S, Se y Te concuerda con su comportamiento geoquímico similar en la naturaleza, son elementos calcófilos y pertenecen al mismo grupo en la tabla periódica; de igual manera el Bi es un elemento calcófilo que tiene afinidad con el S, el Bi tiende a separarse y a cristalizar en los estados tempranos de alta temperatura de la actividad hidrotermal, y el Mo puede estar presente en la naturaleza formando sulfuros, óxidos, hidróxidos y molibdatos (Castillo, 2019). Estos elementos, principalmente S, Se y Te, presentan una alta correlación estadística en los coeficientes de Pearson (ver figura 59), en el caso del Bi se correlaciona con Te, Mo, y en parte con Se.

S	0.75	0.74	0.48	0.69
	Se	0.92	0.69	0.80
		Te	0.75	0.84
			Bi	0.50
				Mo

Datos: 56.

Figura 59. Matriz de correlación de Pearson (r) para S, Se, Te, Bi y Mo.

De acuerdo con Castillo (2019) el Se es sulfófilo, está asociado al azufre en las fases sulfuradas neumatolíticas e hidrotermales de la diferenciación magmática en la corteza terrestre, de ahí que pueda formar una variedad de compuestos debidos a la actividad plutónica y volcánica del tipo de los sulfuros, arseniuros, telururos y seleniuros combinados con elementos metálicos como: Au, Ag, Cu, Fe, Ni, Pb, Hg y Bi. Además tanto el Se como el Te acompañan al azufre en los sulfuros separados del magma, según Rankama & Sahama (1954) estos elementos están concentrados en menor proporción en el estadio inicial de la diferenciación magmática, asociados a sulfuros de alta temperatura, como la pirrotina ($Fe_{1-x}S$), pentlandita ($(Ni, Fe)_9S_8$) y calcopirita ($CuFeS_2$); posteriormente, están enriquecidos en mayor grado en el estadio principal de la diferenciación magmática, en las fases neumatolítica e hidrotermal, donde son formados sulfuros, telururos y seleniuros de Ag, Cu, Hg, Bi, Pb, entre otros elementos y sulfosales (Castillo, 2019). Zacek *et al.* (2012) describe piritización en los alrededores del pueblo de Río Jesús, al SE de la hoja topográfica Miramar, la piritización se asocia con la presencia de sulfuros simples y complejos. Las concentraciones de los elementos de la figura 58, podrían estar asociados con la presencia de sulfuros originadas por la alteración hidrotermal en rocas del Grupo Aguacate, específicamente en la parte norte del área de estudio, lo cual puede explicar los patrones elevados de estos elementos en ese sector, donde también se han identificado concentraciones elevadas de Cu y concentraciones intermedias de Au, As, Cd, Fe, Mn y Pb. Durante el trabajo de campo, se logró observar presencia de azufre nativo en un perfil de alteración en los alrededores del río Jesús (ver figura 60), no obstante, es recomendable estudiar a detalle ese sector con análisis de difracción de rayos X, con el fin de caracterizar mejor la alteración hidrotermal desde el punto de vista mineralógico.

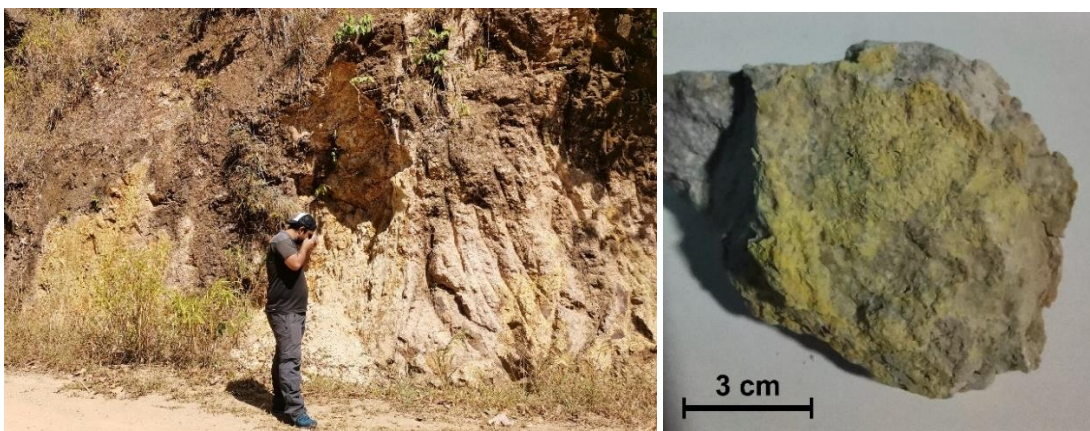
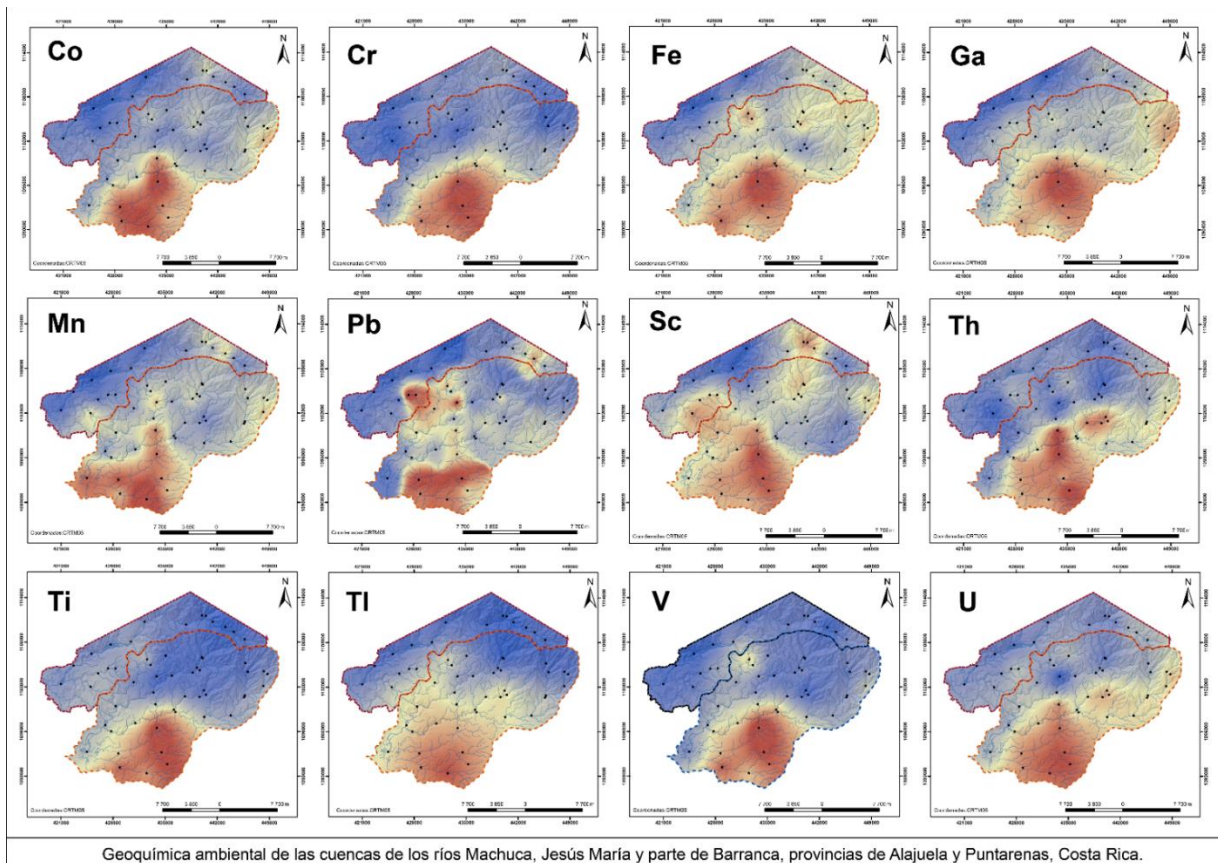


Figura 60. Perfil de alteración con azufre nativo en los alrededores del río Jesús y del pueblo Río Jesús (445739 E/1108421 N) (figura izquierda). Muestra de roca con azufre nativo precipitado (figura derecha).



Geoquímica ambiental de las cuencas de los ríos Machuca, Jesús María y parte de Barranca, provincias de Alajuela y Puntarenas, Costa Rica.

Figura 61. Correlación espacial de los patrones geoquímicos elevados en los elementos Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Th, Ti, Tl, V y U.

De acuerdo con la figura 61, la parte sur de la cuenca del río Jesús María, en los alrededores del río Cuarros, se observa un patrón de elevada concentración de Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Th, Ti, Tl, V y U. Elementos como el U y el Th fueron detectados en concentraciones elevadas en la ignimbrita de la Fm. Orotina ($U = 1,6 \text{ mg/kg}$ y $Th = 11,3 \text{ mg/kg}$), pero en concentraciones menores que las encontradas en los sedimentos fluviales. Además, no fue posible correlacionar las concentraciones elevadas del resto de los elementos de la figura 58 (Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Ti, Tl y V) ya que no fueron detectadas en las muestras de roca analizadas, esto podría implicar varias posibilidades:

1. Debido a la escala de mapeo de rocas en este estudio no fue posible identificar una fuente litológica superficial en ese sector.
2. La zona puede estar influenciada por otros factores relacionados con el ambiente geoquímico secundario, como presencia de materia orgánica u óxidos de hierro y manganeso en los sedimentos fluviales, por ejemplo, el Mn se traslada en un ambiente

oxidante como ión Mn^{+4} , un gran número de elementos traza pueden ser precipitados o absorbidos por los óxidos de Mn (Castillo, 2019).

3. Los patrones encontrados pueden estar asociados con una anomalía epigenética de fuga o una anomalía hidromórfica, tomando en cuenta las condiciones encontradas en el agua subterránea, las cuales se explican en secciones posteriores. En general ese sector muestra condiciones sub-óxicas (OD: 0,47- 0,95 mg/L) con temperaturas que rondan los 29- 37 °C, estas temperaturas no son típicas del agua subterránea, a menos que la fuente sea de mayor profundidad, aunado a que la zona presenta los contenidos más altos de sílice en agua, lo que puede sugerir que sean aguas con mayores tiempos de residencia, y debido a la temperatura que tiene el agua subterránea puede disolver mayor cantidad de sílice, además presenta contenidos elevados de Mn en agua subterránea, junto con otros elementos como Mg y Fe; también, fueron detectados contenidos de Rb, U y W en las aguas subterráneas.

Aunado a lo anterior, Las características del ambiente acuoso subterráneo y la presencia de los elementos que aparecen en la figura 60, puede sugerir la presencia de óxidos conformados con los elementos encontrados en altas concentraciones en el agua subterránea, por consiguiente los patrones elevados de estos elementos ubicados en el graben de Tivives pueden no estar estrictamente asociados con la geología superficial, y más bien podrían tener un origen más profundo relacionado con la coprecipitación debido al ascenso de fluidos a la superficie facilitado por el sistema de fallas que conforman el graben de Tivives descritas inicialmente por Marshall (2000) y posteriormente por Denyer & Arias (1991), ver figura 62.

Además, Montero (1999) es un artículo relacionado con el terremoto de Orotina de 1924, describe dentro de las consecuencias generadas por el sismo, una posible ruptura superficial de la falla Tárcoles, y parte de la falla Bijagual, que se extiende desde el bajo de Capulín cerca de la desembocadura del río Grande de Tárcoles hasta llegar a Higuito de San Mateo, aunado a lo anterior el autor presume que ocurrió otra ruptura relacionada con la falla Tivives o Bajamar. Considerando que la zona de estudio se encuentra muy cerca de la falla Tárcoles, y que las fallas Tivives y Bajamar son parte del complejo sistema de fallas que abarcan el graben de Tivives, esta descripción de Montero funciona como antecedente para correlacionar con una posible anomalía de fuga descrita anteriormente, tomando en cuenta el complejo sistema de fallas que tiene la zona y las posibles rupturas provocadas

por eventos sísmicos, estructuras mediante las cuales puede existir ascenso de fluidos concentrados en elementos provenientes de litologías a mayor profundidad.

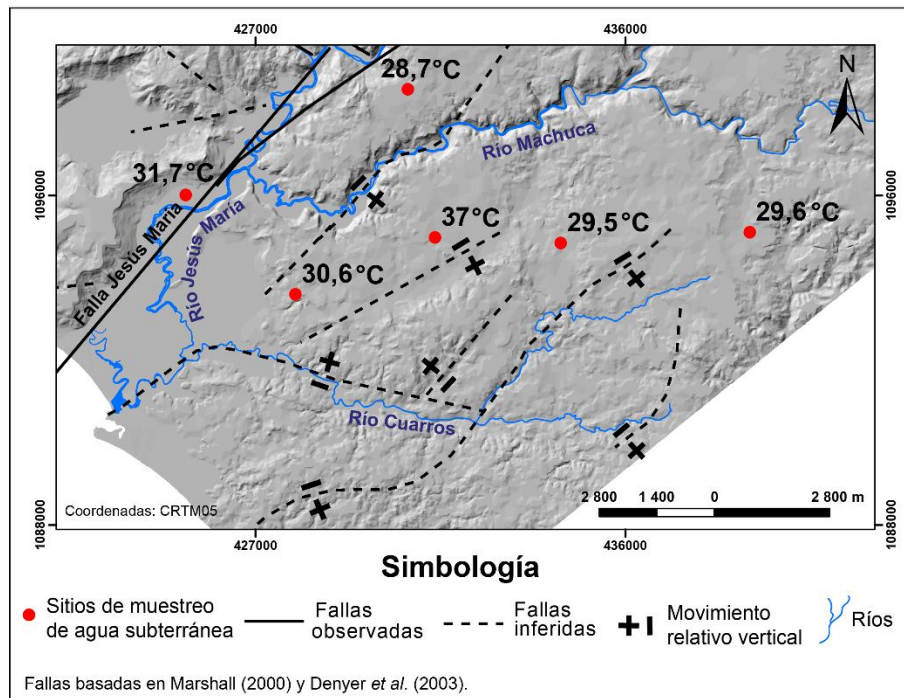



Figura 62. Mapa de temperaturas medidas en pozos ubicados en el graben de Tivives.

No obstante, en el presente estudio se abre a discusión este tipo de factores que pueden estar influyendo en las concentraciones detectadas de los elementos de la figura 60, es recomendable estudiar con mayor detalle ese sector de la cuenca del río Jesús María tomando en cuenta como antecedente los resultados encontrados en esta investigación, para identificar e interpretar con mayor detalle y claridad la fuente de esas concentraciones elevadas.

Co	0.73	0.78	0.81	0.72	0.37	0.75	0.61	0.73	0.40	0.75	0.61
Cr	0.73	0.35	0.82	0.41	0.79	0.55	0.60	0.28	0.87	0.42	
Ga	0.50	0.75	0.30	0.82	0.59	0.64	0.18	0.82	0.66		
Mn	0.43	0.40	0.48	0.41	0.56	0.44	0.41	0.41	0.53		
Ti	0.33	0.76	0.60	0.64	0.39	0.93	0.44				
Pb	0.39	0.32	0.40	0.44	0.37	0.21					
Fe	0.36	0.43	0.29	0.90	0.47						
Th	0.93	0.41	0.51	0.35							
U	0.52	0.56	0.44								
Tl	0.36	0.08									
V	0.45										
Sc											

 Correlaciones significativas mayores a 0.70

Datos: 56.

Figura 63. Matriz de correlación de Pearson (r) de los elementos con patrones geoquímicos elevados encontrados en el graben de Tivives.

Los coeficientes de Pearson (r) de los elementos analizados de la figura 59, muestran las correlaciones significativas ($r > 0.70$) identificadas con un color amarillo. La mayor correlación positiva encontrada de $r = 0.93$ fue identificada entre los elementos Th-U y V-Ti, estos elementos se encuentran estadísticamente muy correlacionados, seguido por la correlación entre V-Fe de $r = 0.90$, el V también tiene correlaciones altas con Ga, Cr y Co (ver figura 61). Los elementos Co, Cr y Ga tienen coeficientes de correlación altos, estos elementos también se correlacionan con Ti y Fe, además, el Co también se correlaciona con el Mn y U (ver figura 63).

4.1.4. Resultados del análisis de grupos o conglomerados o “cluster analysis”

Los resultados del análisis de grupos o conglomerados en sedimentos fluviales, complementa las correlaciones espaciales descritas anteriormente. De acuerdo con la figura 60, se identificaron cuatro grupos en total, cada uno diferenciado con un color específico, grupo 1 = rojo, grupo 2 = blanco, grupo 3 = morado y grupo 4 = negro. Las muestras pertenecientes a cada uno de estos grupos tienen características similares entre sí basadas en la concentración de los elementos químicos analizados en este estudio. Estas mismas características funcionan tanto para homogenizar muestras dentro de un mismo grupo, como para diferenciar a los grupos entre sí. De todos los grupos identificados, el grupo 2 fue el menos segregado, en este grupo se encuentran las muestras caracterizadas por tener concentraciones intermedias en la mayoría de los elementos

químicos y algunas muestras tienen contenidos elevados en ciertos elementos como Sb y Hg, pero no todas las muestras tienen las mismas características geoquímicas. Por el contrario, los grupos mejor identificados fueron el 1,3 y 4.

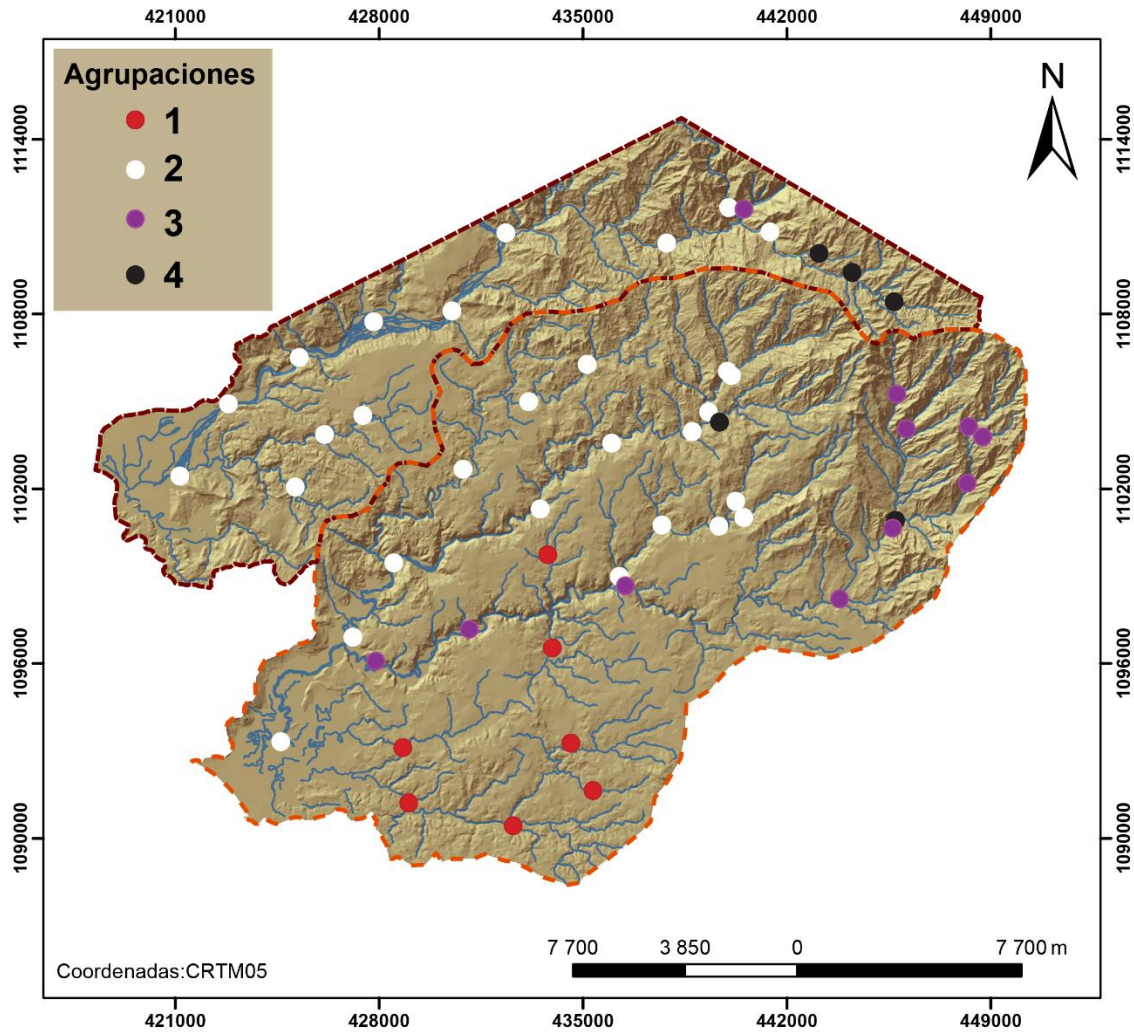


Figura 64. Resultados del análisis de grupos en sedimentos fluviales.

4.1.4.1. Grupo 1

El grupo 1 (rojo), como se observa en la figura 64, está conformado por siete muestras de sedimento fluvial (SD.18, SD.19, SD.20, SD.21, SD.22, SD.27 y SD.33) y está caracterizado por tener las concentraciones más elevadas de Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Th, Ti, Tl, V, U, Ba y La con respecto a los grupos 2, 3 y 4 (ver figura 63). Esta agrupación está asociada con la correlación espacial de los patrones geoquímicos elevados encontrados para cada

uno de los elementos químicos de la figura 65 así como Ba y La, en donde las elevadas concentraciones de estos elementos, de acuerdo con la tabla 12, están ubicadas en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, específicamente en las quebradas Grande y Ceiba (afluentes del río Machuca), Trinidad (afluente del río Jesús María) y la subcuenca del río Cuarros. En este sector afloran principalmente las formaciones Tivives y Orotina, sin embargo, como fue mencionado en secciones anteriores, las concentraciones elevadas de estos elementos no han sido asociadas con alguna unidad litoestratigráfica superficial debido a que no fue encontrada una correlación con los resultados de rocas.

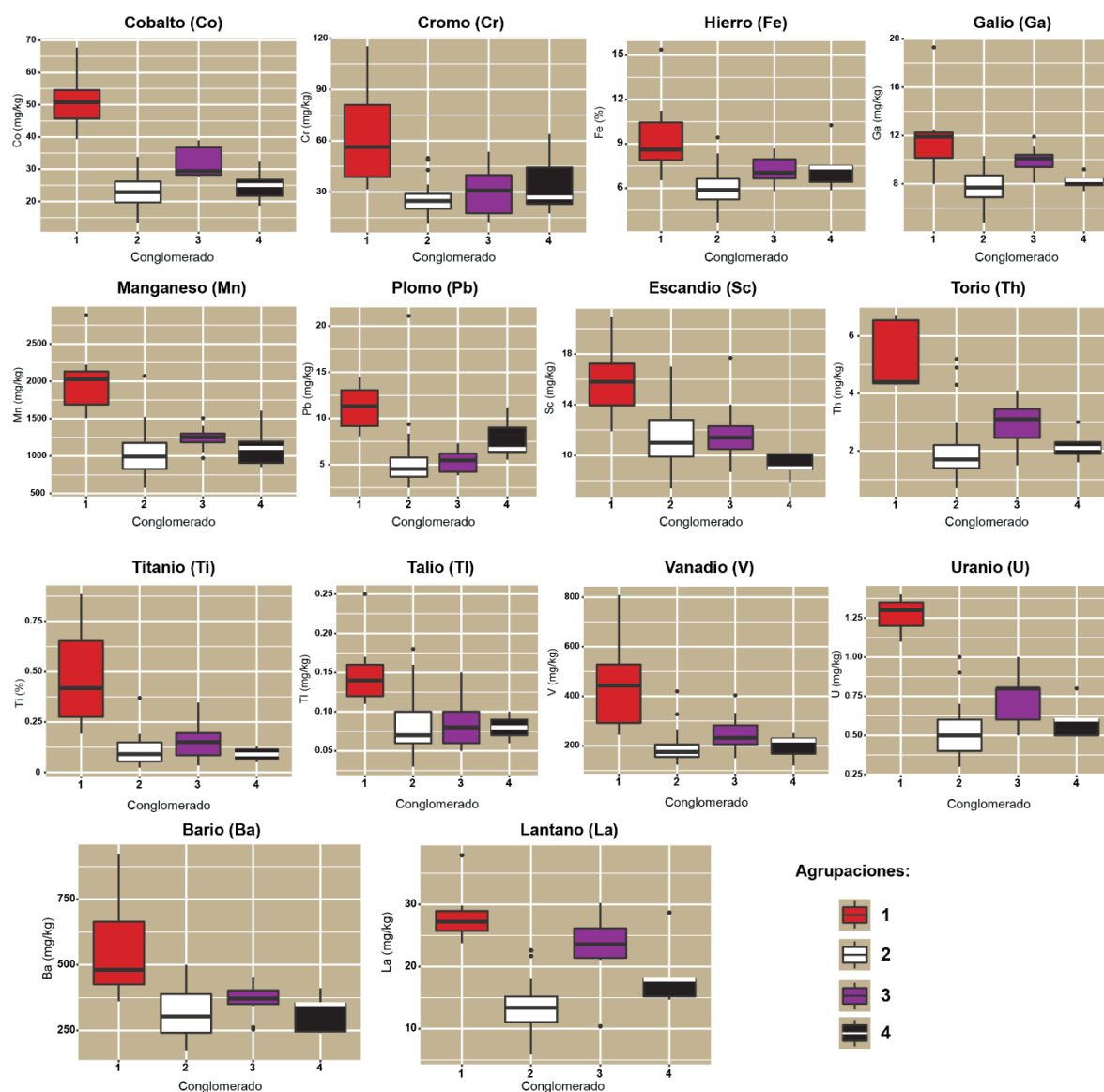


Figura 65. Elementos asociados con el grupo 1.

Tabla 12. Comparaciones entre las concentraciones de elementos asociados con el grupo 1 respecto al resto de agrupaciones4

Elemento	Grupo 1			Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4
	Rango	Mediana	Media	Media	Media	Media
Co (mg/kg)	39,4 – 67,7	50,8	51,2	22,8	31,8	24,9
Cr (mg/kg)	31,7 – 115,3	56,4	63,3	26,2	30,7	35,2
Fe (%)	6,54 – 15,38	8,62	9,61	5,93	7,24	7,49
Ga (mg/kg)	8,0 – 19,3	11,9	12,0	7,6	10,0	8,2
Mn (mg/kg)	1509 – 2883	2026	2008	1028	1243	1135
Pb (mg/kg)	8,06 – 14,50	11,33	11,19	5,31	5,38	7,77
Sc (mg/kg)	11,9 – 20,9	15,8	15,9	11,3	11,8	9,2
Th (mg/kg)	4,3 – 6,7	4,4	5,3	2,1	2,9	2,2
Ti (%)	0,193 – 0,884	0,418	0,480	0,100	0,156	0,074
Tl (mg/kg)	0,11 – 0,25	0,14	0,15	0,08	0,09	0,08
V (mg/kg)	245 – 808	443	448	193	249	198
U (mg/kg)	1,1 – 1,4	1,3	1,3	0,5	0,7	0,6
Ba (mg/kg)	361,7 – 921,8	480,8	563,6	315,2	364,3	320,1
La (mg/kg)	23,8 -37,9	27,2	28,3	13,5	23,2	18,9

4.1.4.2. Grupo 3

El grupo 3 (morado), como se observa en la figura 66, está conformado por once muestras de sedimento fluvial (SD.14, SD.26, SD.28, SD.32, SD.34, SD.35, SD.36, SD.37, SD.38, SD.39 y SD.40) y se caracteriza por tener las concentraciones más elevadas de Au, Ag, As, K, Mg, P y Sr (ver figura 62 y tabla 13). Esta agrupación se asocia con la correlación espacial de los patrones geoquímicos elevados encontrados en los alrededores de Desmonte, principalmente los patrones ubicados en las partes altas, sector noreste, de la cuenca del río Jesús María. Las muestras del grupo dos se ubican principalmente a lo largo del río Machuca, desde su nacimiento en los alrededores de Berlín de San Ramón, hasta la confluencia con el río Jesús María, también es conformado por las muestras localizadas en el río Quebrada Honda.

La trayectoria que siguen las muestras ubicadas en el río Machuca son debidas al transporte fluvial de sedimentos desde las partes altas, donde han sido identificadas mineralizaciones metálicas, hasta las partes bajas de esta cuenca. La presencia de elementos asociados con alteraciones metálicas epitermales como Au, Ag y As en el río Machuca, reflejan la influencia de las mineralizaciones auríferas ubicadas en las partes

altas de la cuenca donde ha habido extracción, principalmente durante el siglo XX, y donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate.

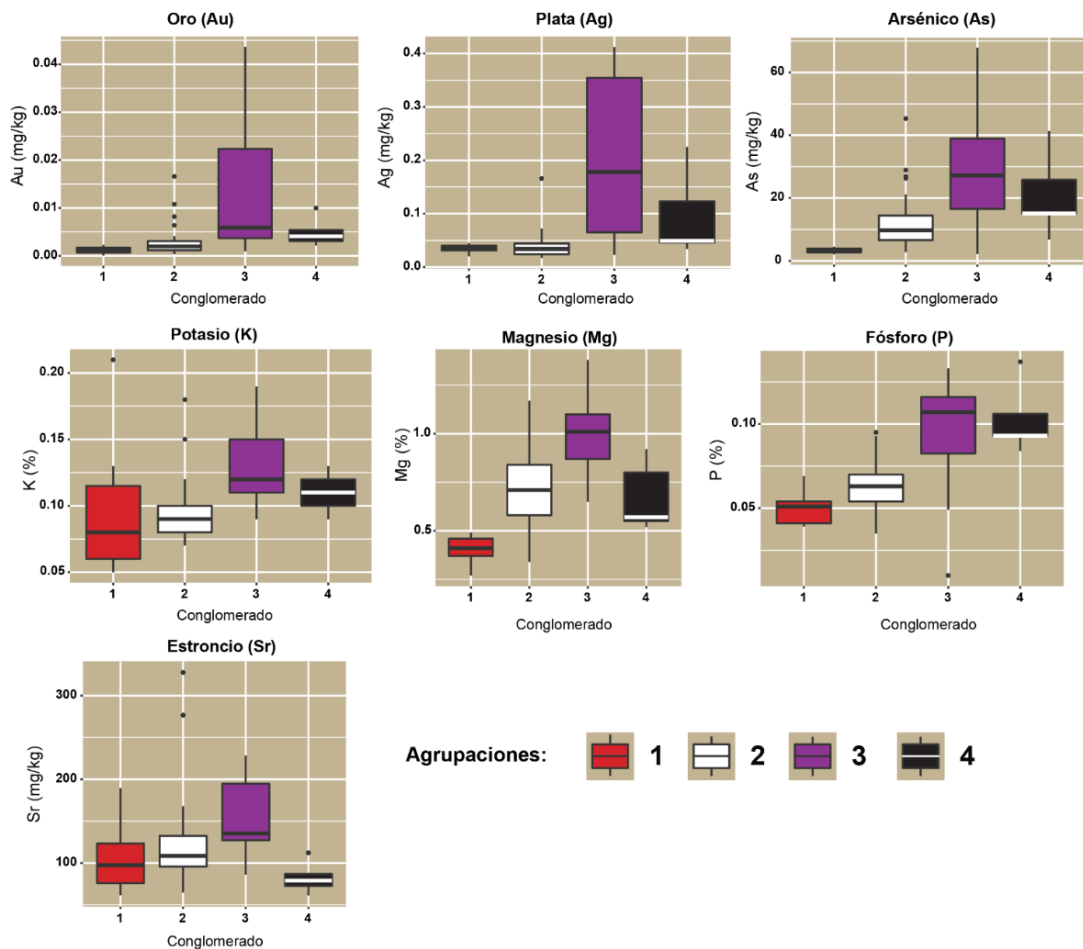


Figura 66. Elementos asociados con el grupo 3.

Tabla 13. Comparaciones entre las concentraciones de elementos asociados con el grupo 3 respecto al resto de agrupaciones.

Elemento	Grupo 3			Grupo 1	Grupo 2	Grupo 4
	Rango	Mediana	Media	Media	Media	Media
Au ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1,0 – 43,6	5,9	14,8	1,2	3,0	5,0
Ag ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	23 - 412	178	200	35	40	95
As (mg/kg)	2,2 – 67,8	27,2	29,1	3,3	12,7	20,8
K (%)	0,09 – 0,19	0,15	0,14	0,10	0,10	0,11
Mg (%)	0,65 – 1,38	1,01	1,01	0,40	0,70	0,67
P (%)	0,049 – 0,133	0,107	0,102	0,050	0,064	0,103
Sr ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	86,1 – 228,4	135,2	155,4	106,7	123,1	82,4

4.1.4.3. Grupo 4

El grupo 4 (negro), como se observa en la figura 64, está conformado por cinco muestras de sedimento fluvial (SD.3, SD.4, SD.12, SD.29 y SD.56) y está caracterizado por tener las concentraciones más elevadas de S, Se, Te y Bi en contraste con los grupos 1, 2 y 3 (ver figura 63 y tabla 14). Esta agrupación está asociada con la correlación espacial de los patrones geoquímicos elevados de S, Se, Te y Bi encontrados en los alrededores del río Jesús. Las muestras de este grupo están localizadas principalmente en el río Jesús, una en el río Salto y otra en el río Machuca. Como fue explicado en secciones anteriores, las muestras de este grupo están relacionadas con rocas volcánicas del Grupo Aguacate, en la parte norte en los alrededores de río Jesús, como fue comprobado en el campo, en ese sector aflora una roca volcánica mineralizada con precipitaciones de azufre nativo, posiblemente asociadas a la presencia de sulfuros, sin embargo, es necesario realizar un mapeo más detallado incluyendo análisis de difracción para identificar mejor la mineralización.

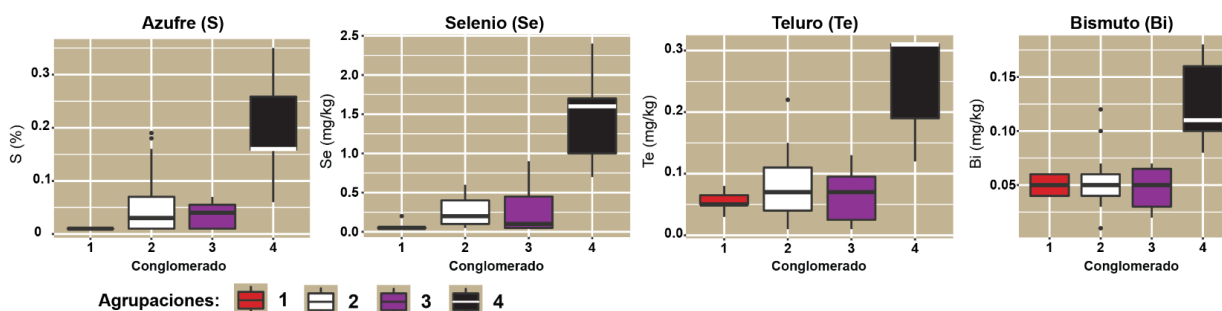


Figura 67. Elementos asociados con el grupo 4.

Tabla 14. Comparaciones entre las concentraciones de elementos asociados con el grupo 4 respecto al resto de agrupaciones.

Elemento	Grupo 4			Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
	Rango	Mediana	Media	Media	Media	Media
S (%)	0,06 – 0,35	0,16	0,20	0,01	0,05	0,04
Se (mg/kg)	0,7 – 2,4	1,6	1,5	0,1	0,3	0,3
Te (mg/kg)	0,12 – 0,31	0,31	0,25	0,06	0,07	0,06
Bi (mg/kg)	0,08 – 0,18	0,11	0,13	0,05	0,05	0,05

4.1.5. Comparación de resultados en sedimentos fluviales con abundancias promedio de elementos en rocas de la corteza terrestre

Los valores reportados como promedios mundiales de concentración en la corteza terrestre, basados en Krauskopf (1967) y Levinson (1974), corresponden con valores normales de abundancia elemental en materiales terrestres no mineralizados. Como lo explica Rose *et al.* (1979) comúnmente referido al fondo geoquímico o “background”, a pesar de que la distribución de un elemento en particular es raramente uniforme, es más realista representar el fondo como un rango más que un valor absoluto, el cual debe ser determinado cuando se estudia una nueva área. En este caso el fondo geoquímico es representado como un rango delimitado por el diagrama de caja o *boxplot*, en donde los valores promedio de abundancia se representan con una línea color rojo en cada diagrama, la idea de estos gráficos es mostrar una comparación visual de las abundancias elementales del área de estudio con los valores promedio en la corteza, con el fin de identificar zonas de posible enriquecimiento de ciertos elementos químicos.

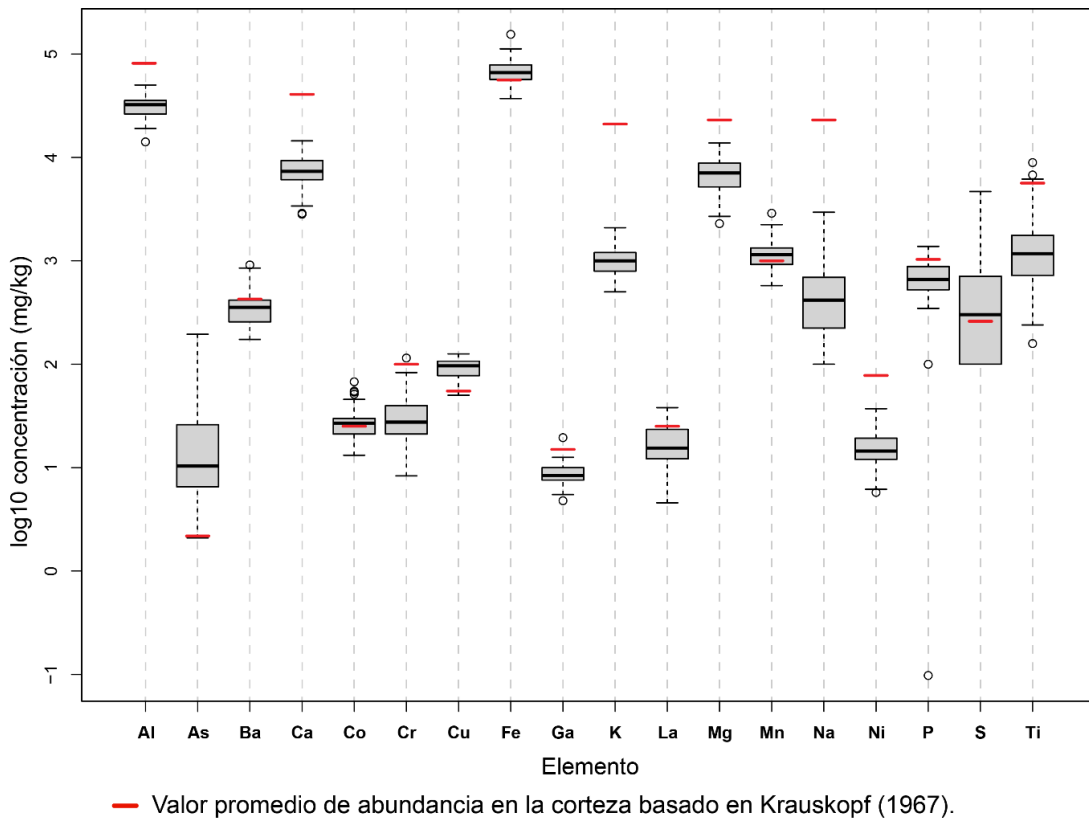


Figura 68. Comparación entre los valores obtenidos de elementos (parte 1) en sedimentos fluviales, en el área de estudio, con los valores promedio de abundancia en rocas de la corteza terrestre según Krauskopf (1987).

En la figura 68 se puede apreciar comparativamente las concentraciones obtenidas de elementos en sedimentos fluviales en el área de estudio y los promedios de abundancia en la corteza terrestre a nivel global. En general los elementos Al, Ca, K, Mg, Na y Ni tienen concentraciones menores a los promedios mundiales, la mayoría de los valores obtenidos para Cr, Ga y Ti se encuentran por debajo de los valores promedio en la corteza, exceptuando los valores extremos que superan este dato. La muestra SD.33 (433865,986 E / 1096484,463 N), ubicada en la quebrada Ceiba (afluente del río Machuca), tiene las concentraciones más elevadas de Cr (115,3 mg/kg), Ga (19,3 mg/kg) y Ni (0,884 %), las cuales sobrepasan el valor promedio en la corteza, también las muestras SD.19 (435271 E / 1091591 N) y SD.21 (428900 E / 1091167 N), localizadas en el río Cuarros, tienen concentraciones de Ni superiores al valor promedio, con 0,621 % y 0,683 %, respectivamente.

Con respecto al As y al Cu, ambos elementos en general se encuentran enriquecidos en el área de estudio con respecto a los valores promedio reportados en la corteza. El caso del As el valor promedio reportado por Krauskopf (1967) es relativamente bajo (1,8 mg/kg), las concentraciones de As detectadas en el área de estudio superan este valor, no obstante, es importante recalcar el área con las concentraciones más elevadas de As, la cual corresponde con la parte noreste de la cuenca del río Jesús María, muy probablemente estas concentraciones estén asociadas con mineralizaciones en las rocas volcánicas del Grupo Aguacate. Igualmente, los valores de Cu más elevados en el área se evidencian con el patrón ubicado al norte del área donde afloran rocas volcánicas del Grupo Aguacate, principalmente en las zonas mineralizadas alrededor de río Jesús y en las partes altas de la cuenca del río Jesús María.

Con respecto al Ba los valores por encima del límite superior del fondo geoquímico (415,15 mg/kg) sobrepasan el valor promedio reportado en la corteza, estos valores se ubican principalmente en los alrededores del río Cuarros, y algunos sitios de muestreo más aislados y puntuales en el río Machuca, Surubres, Paires y Esparta.

En general los valores de Co por encima de la mediana superan el valor promedio en la corteza reportado para este elemento, estos valores se ubican principalmente en la parte sur de la cuenca del río Jesús María.

Los valores de Fe por encima del fondo geoquímico sobrepasan el valor promedio de este elemento, las concentraciones más elevadas de Fe se encuentran principalmente en los

alrededores del río Cuarros, también en zonas relacionadas con mineralizaciones en las rocas del Grupo Aguacate, como en los alrededores del río Jesús en la cuenca Barranca, al norte y noreste de la cuenca del río Jesús María y cerca de Macacona de Esparza. Los valores de La por encima del límite superior del fondo geoquímico superan el valor promedio en la corteza, estos valores se ubican principalmente en la parte este de la cuenca del río Jesús María, desde las partes altas de los ríos Machuca y Quebrada Honda, hasta la subcuenca del río Cuarros.

Con respecto al Mn los valores con concentraciones por encima del fondo geoquímico sobrepasan el valor promedio en la corteza, y la mayoría de estas concentraciones se ubican principalmente en la cuenca del río Jesús María la cual presenta los valores más elevados de Mn en la parte sur de la cuenca, en donde algunos valores que superan el valor promedio se ubican en la cuenca del río Barranca, específicamente en el río Esparza y cerca del río Jesús.

Los valores de P que sobrepasan el valor promedio en la corteza se ubican en el intervalo de los valores transicionales superiores, específicamente los que superan los 0,105 %, estos valores se localizan en el sector noreste del área de estudio, en las partes altas de la cuenca del río Jesús María y una pequeña parte en la cuenca del río Barranca en el río Jesús.

Los valores de S ubicados ligeramente por debajo de la media (superiores a 0,026) sobrepasan el valor promedio en la corteza, y los valores más elevados se concentran en la parte norte del área de estudio, tanto en la cuenca del río Jesús María, como en la cuenca del río Barranca, en relación con rocas volcánicas del Grupo Aguacate.

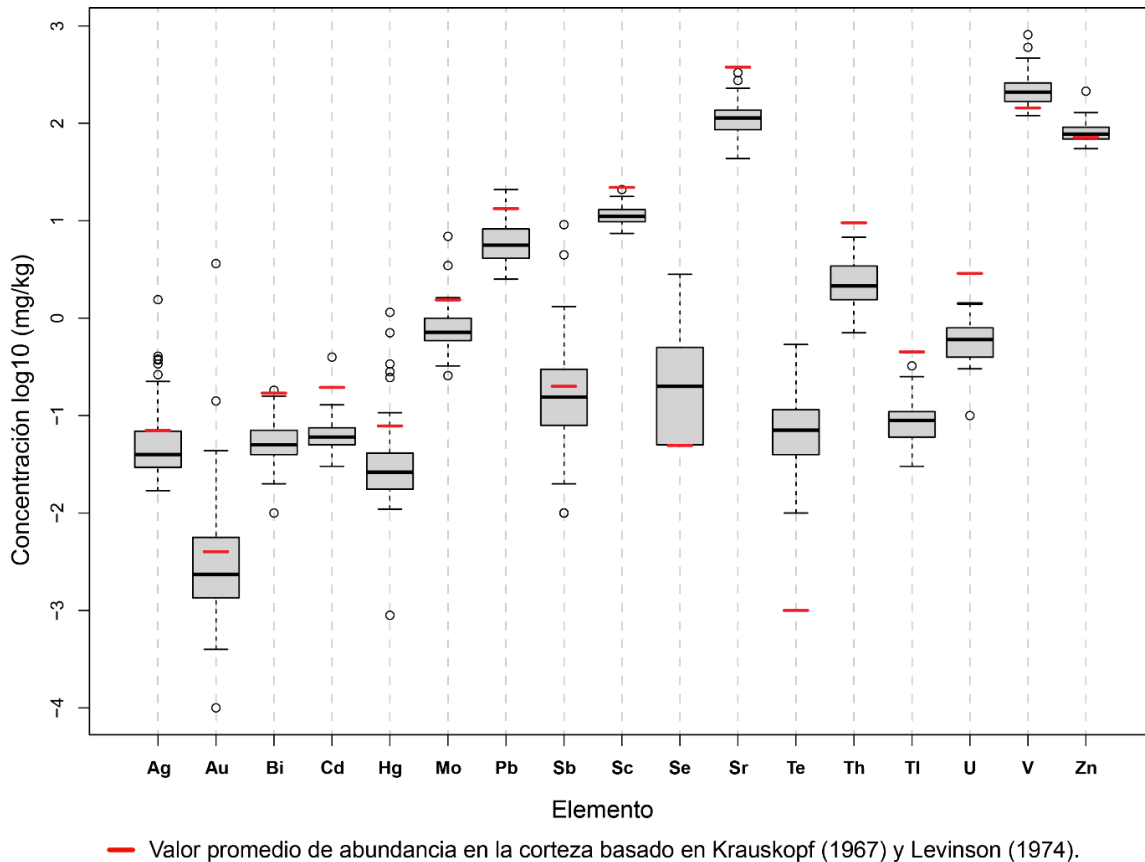


Figura 69. Comparación entre los valores obtenidos de elementos (parte 2) en sedimentos fluviales, en el área de estudio, con los valores promedio de abundancia en rocas de la corteza terrestre según Krauskopf (1987) y Levinson (1974).

De acuerdo con la figura 69, las concentraciones obtenidas en los elementos Sc, Sr, Th, Tl y U no superan los valores promedio reportados para la corteza terrestre según Krauskopf (1967) y Levinson (1974). Los valores obtenidos de Bi, Cd y Mo en el área de estudio son generalmente menores que el valor promedio en la corteza reportado para cada uno de estos elementos, estos elementos no son muy abundantes, y en el caso del Cd es considerado uno de los elementos más tóxicos de acuerdo con la OMS, solo hay un dato que supera el valor promedio reportado para Cd y corresponde con la muestra SD.5 (437821 E / 1110368 N) ubicada en el río Barranca cerca de la confluencia con los ríos Jesús y Vueltas, esa muestra genera el patrón de alta concentración observado en el mapa interpolado de la figura 26, ubicado al norte del área de estudio.

Los valores de Bi obtenidos en la zona son menores que el valor promedio en la corteza, con excepción de la muestra SD.56 (439643 E / 1104227 N) que supera ligeramente ese umbral, este valor se ubica en la cuenca del río Jesús María en el río Salto. Con respecto al Mo, solo los valores extremos sobrepasan el valor promedio en la corteza para este

elemento, estos corresponden con las muestras SD.48 (433858 E/ 1103432 N) y SD.56 (439643 E/ 1104227 N), ubicadas en la quebrada Vueltas y el río Salto, respectivamente.

Parte de las concentraciones de los elementos Ag, Au y Hg se encuentran en concentraciones superiores que los valores promedio reportados en la corteza por los autores Krauskopf (1987) y Levinson (1974). En el caso de la Ag los valores ubicados por encima del límite superior del fondo geoquímico superan el umbral promedio, parte de los valores de Au ubicados en el fondo geoquímico, los que sobrepasan el umbral de 4 µg/kg, incluyendo los valores transicionales superiores y los valores extremos superan el valor promedio en la corteza, los valores más elevados de ambos elementos en el área de estudio se ubican principalmente en la parte alta sector noreste de la cuenca del río Jesús María, incluyendo el valor elevado de Au en la subcuenca del río Paires.

Hay dos zonas que presentan concentraciones de Pb por encima de los valores promedio en la corteza, estos valores se ubican en los alrededores del río Cuarros con un patrón más extendido, y unos valores en los ríos Paires y Esparta.

El Sb es un elemento poco abundante en la corteza terrestre, en la figura 69 se observa un rango muy estrecho en los valores del fondo geoquímico en la zona de estudio, estos valores de fondo son cercanos con el dato de abundancia promedio en la corteza de acuerdo con Krauskopf (1967), sin embargo, hay unos valores que sobrepasan este dato y corresponden principalmente con los valores que se encuentran por encima de la mediana a partir de 0,2 mg/kg, esto incluye a los valores transicionales superiores; las concentraciones más elevadas de Sb corresponden con los valores extremos (ver tabla 31 en anexos sección 6.3) y estos se ubican principalmente en la subcuenca del río Paires, un dato en el río Esparza y en el río Jesús María cerca de la confluencia con el río Machuca.

Las concentraciones de Se y Te en el área de estudio superan el valor promedio reportado en la corteza, no obstante este dato es relativamente bajo para ambos elementos (Se= 0,05 mg/k y Te= 0,001 mg/kg), estos elementos son muy poco abundantes en la corteza, por consiguiente, lo relevante es destacar la ubicación de las concentraciones más elevadas que, para ambos, casos como fue explicado con anterioridad, los patrones geoquímicos más elevados son muy similares y se correlacionan espacialmente, y están ubicados en la parte norte del área de estudio. La mayoría de los valores obtenidos de V en el área de estudio sobrepasan el valor promedio de ese elemento en la corteza, principalmente los valores por encima del límite inferior del fondo geoquímico, los valores más elevados se

concentran en los alrededores de los ríos Cuarros y Machuca, al sur de la cuenca del río Jesús María. Los valores de Zn por encima del límite inferior del fondo geoquímico superan el valor promedio en la corteza y las concentraciones más elevadas de Zn se encuentran dispersas principalmente en la cuenca del río Jesús María, y en la cuenca del río Barranca, están situados en los ríos Esparza y Jesús.

4.2. Rocas

Se colectaron un total de 21 muestras de roca de afloramientos y 21 muestras de núcleos de perforación. La cantidad de muestras por cada unidad geológica varía desde una muestra hasta 15 muestras, en las rocas de afloramientos, el Grupo Aguacate fue la unidad más muestreada debido a que abarca gran parte del área de estudio, además de su heterogeneidad litológica y la presencia de alteraciones mineralógicas y geoquímicas por causa de la actividad hidrotermal. La cantidad de muestras de roca colectadas no permite en todos los casos realizar procesamientos estadísticos y caracterizaciones geoquímicas de las formaciones litoestratigráficas, debido a que de algunas unidades solo fue colectada una muestra; sin embargo, esta información permite conocer parcialmente la abundancia de los elementos químicos analizados, que conforman algunas rocas que afloran en el área de estudio.

4.2.1. Resultados muestreo de rocas de afloramientos

En la tabla 15, se observa la información referente a las rocas de afloramientos colectadas y analizadas en este estudio, con una descripción básica y resumida del tipo de roca (en los anexos sección 6.7 se puede encontrar información más completa), en la figura 9, ubicada en la sección 5.1.1.2 de la metodología, se puede observar la ubicación de cada muestra de roca en el área de estudio. La descripción de las abundancias relativas de cada elemento químico obtenido en las muestras de rocas se encuentra en la sección 6.1.2 de cartografiado geoquímico de sedimentos fluviales, donde adicionalmente fue agregado la descripción de los resultados de rocas para cada elemento, basado en la información estadística de las tablas 16 y 17. Por cuestiones de espacio en las tablas 5 y 6 se utilizaron las unidades de ppm = mg/kg y ppb = µg/kg.

Tabla 15. Información básica asociada con el muestreo de rocas de afloramientos.

Código	Coordenadas CRTM05		Descripción resumida	Formación asociada
	Este	Norte		
1	445781	1105187	Travertino color marrón claro, poroso y poco denso.	Intruye en rocas del Grupo Aguacate
2	444272	1109340	Lava andesítica color gris claro.	Grupo Aguacate
3	437799	1110402	Lava andesítica color gris claro.	Grupo Aguacate
4	438505	1110935	Roca volcánica totalmente alterada.	Grupo Aguacate
5	443001	1098112	Roca volcánica muy alterada.	Grupo Aguacate
6	448212	1102133	Lava andesítica color gris oscuro.	Grupo Aguacate
7	438703	1103904	Roca volcánica afanítica porfírica.	Grupo Aguacate
8	433858	1103432	Roca volcánica silicificada.	Grupo Aguacate
9	448746	1103717	Roca volcánica afanítica porfírica.	Grupo Aguacate
10	444233	1105315	Roca volcánica silicificada.	Grupo Aguacate
11	445492	1107467	Roca volcánica completamente alterada.	Grupo Aguacate
12	444880	1106132	Roca volcánica alterada	Grupo Aguacate
13	446030	1109789	Roca volcánica alterada	Grupo Aguacate
14	445794	1108327	Roca volcánica alterada	Grupo Aguacate
15	432531	1106786	Roca volcánica alterada	Grupo Aguacate
16	430740	1102610	Arenisca de grano fino calcárea	Fm. Punta Carballo, Mb. Roca Carballo
17	418901,897	1101125,911	Arenisca de grano fino calcárea	Fm. Punta Carballo, Mb. Roca Carballo
18	425026	1096662	Arenisca de grano fino	Fm. Punta Carballo Mb. Mata de Limón
19	420848,899	1099345,795	Lutita calcárea	Fm. Punta Carballo, Mb. Roca Carballo
20	434533,539	1093059,761	Ignimbrita color gris claro	Fm. Orotina
21	446154,181	1109519,91	Roca volcánica muy alterada	Grupo Aguacate

Tabla 16. Información estadística de rocas parte 1.

	Estadística básica	Mo (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ag (ppb)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)	As (ppm)	U (ppm)	Au (ppb)	Th (ppm)	Sr (ppm)	Cd (ppm)	Sb (ppm)	Bi (ppm)
Grupo Aguacate sano	# muestras	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Media	0,43	167,64	2,36	71,3	87	19,5	26,6	1546	5,52	1,0	0,9	1,8	2,4	349,1	0,09	0,10	0,02
	Mediana	0,51	138,61	2,16	74,3	82	15,8	26,4	1289	5,49	0,8	1,1	0,7	3,1	286,3	0,09	0,08	0,02
	Ámbito	0,11-0,60	55,41-357,62	1,66-3,98	66,1-75,0	30-137	8,3-42,1	26,0-28,2	966-2999	4,83-6,57	0,3-2,2	0,1-1,6	0,2-6,2	0,2-3,4	193,5-533,5	0,07-0,13	0,06-0,19	0,02
	Desv. Stand.	0,21	112,78	0,94	4,6	45	13,7	0,9	825	0,72	0,7	0,6	2,5	1,3	144,3	0,02	0,05	0
Grupo Aguacate alterado	# muestras	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Media	1,73	47,39	4,40	23,8	28	3,1	3,3	175	2,48	86,0	0,1	2,3	0,6	44,9	0,02	1,76	0,16
	Mediana	1,52	25,80	3,46	8,9	23	1,4	1,4	29	1,61	10,0	0,1	1,0	0,4	32,5	0,01	0,09	0,10
	Ámbito	0,31-5,40	2,78-156,80	1,34-10,83	1,7-93,3	7-65	0,2-11,3	0,1-13,4	10-709	0,41-5,80	0,3-635,1	0,1-0,2	0,2-8,6	0,1-1,6	6,0-109,0	0,01-0,16	0,02-14,51	0,02-0,69
	Desv. Stand.	1,51	59,03	2,93	30,5	19	3,8	4,1	263	2,02	198,0	0,03	2,7	0,51	37,4	0,047	4,54	0,20
Mb. Roca Carballo	# muestras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Media	1,41	37,17	4,41	67,3	42	6,3	11,4	835	3,78	7,9	1,3	0,9	0,7	728,7	0,13	0,22	0,04
	Mediana	1,53	28,23	4,32	72,7	39	5,0	10,4	834	3,67	9,3	1,5	0,8	0,8	465,4	0,13	0,16	0,05
	Ámbito	1,07-1,62	22,71-60,57	3,44-5,46	47,1-82,0	27-61	4,8-9,1	4,9-18,9	640-1032	2,32-5,36	5,2-9,3	0,9-1,5	0,6-1,2	0,5-0,8	376,0-1344,8	0,12-0,15	0,16-0,35	0,02-0,06
	Desv. Stand.	0,29	20,45	1,01	18,1	17	2,4	7,0	196	1,52	2,4	0,3	0,30	0,17	535,4	0,01	0,11	0,02
Mb. Mata de Limón	# muestras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		0,18	183,15	2,59	149,8	76	7,4	41,3	3650	9,04	1,9	0,3	1	0,4	60,5	0,1	0,03	0,04
Fm. Orotina	# muestras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		0,07	17,98	2,89	53,5	42	1,5	3	95	1,37	0,1	1,6	0,2	11,3	48,1	0,01	0,06	0,02
Travertino	# muestras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		0,18	2,92	0,44	5,0	<2	0,2	1,1	2472	0,52	107,8	<0,1	0,2	<0,1	1218	0,04	0,02	0,02

Tabla 17. Información estadística de rocas parte II.

	Estadística básica	V (ppm)	Ca (%)	P (%)	La (ppm)	Cr (ppm)	Mg (%)	Ba (ppm)	Ti (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	Sc (ppm)	Tl (ppm)	S (%)	Hg (ppb)	Se (ppm)	Te (ppm)	Ga (ppm)
Grupo Aguacate sano	# muestras	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Media	231	4,32	0,141	27,2	25,8	1,71	500,1	0,188	3,78	0,291	0,08	14,1	0,02	0,05	15	0,1	0,02	9,3
	Mediana	237	5,36	0,150	30,6	22,6	2,10	468,3	0,167	3,89	0,233	0,08	12,1	0,02	0,05	7	0,1	0,02	10,1
	Ámbito	156-283	1,30-6,81	0,048-0,186	4,3-41,6	10,5-44,0	0,43-2,58	99,3-1265,7	0,126-0,252	1,89-5,98	0,187-0,472	0,05-0,13	9,3-22,0	0,02-0,03	0,02-0,08	5-43	0,1	0,02-0,03	5,1-12,1
	Desv. Stand.	55	2,51	0,055	13,9	13,6	0,87	474,6	0,052	1,59	0,122	0,03	5,6	0,004	0,03	16	0	0,004	2,6
Grupo Aguacate alterado	# muestras	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Media	33	0,08	0,020	10,8	6,3	0,09	152,6	0,005	1,03	0,020	0,10	4,0	0,36	0,29	384	1,9	0,29	3,0
	Mediana	11	0,03	0,014	9,0	3,7	0,03	116,2	0,001	0,62	0,016	0,08	1,2	0,03	0,11	18	0,2	0,11	2,1
	Ámbito	1-208	0,01-0,25	0,005-0,047	1,2-33,1	1,3-21,8	0,01-0,48	77,6-398,4	0,001-0,045	0,29-4,15	0,002-0,047	0,03-0,18	0,2-24,5	0,02-3,07	0,02-1,10	5-3629	0,1-6,9	0,02-1,19	0,2-11,9
	Desv. Stand.	62,6	0,10	0,016	10,0	6,6	0,15	99,88	0,014	1,16	0,018	0,06	7,5	0,95	0,38	1140	2,7	0,40	3,5
Mb. Roca Carballo	# muestras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Media	109	3,68	0,052	7,6	11,6	1,37	491,9	0,347	4,34	0,393	0,34	14,4	0,11	0,70	30	0,4	0,05	8,9
	Mediana	82	3,03	0,048	8,0	9,7	1,27	344,2	0,334	4,46	0,137	0,15	13,3	0,11	0,69	15	0,3	0,04	9,2
	Ámbito	53-191	2,75-5,27	0,042-0,065	6,6-8,3	9,7-15,5	0,95-1,88	162,1-969,3	0,225-0,483	3,75-4,82	0,131-0,910	0,13-0,73	8,6-21,3	0,06-0,15	0,63-0,77	5-71	0,1-0,9	0,02-0,08	7,9-9,5
	Desv. Stand.	73	1,38	0,012	0,9	3,3	0,47	423,4	0,129	0,54	0,448	0,34	6,4	0,04	0,07	35	0,4	0,03	0,8
Mb. Mata de Limón	# muestras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		259	0,63	0,027	6,4	9,8	1,35	141,8	0,107	3,53	0,214	0,03	26,2	<0,02	<0,02	73	0,1	0,03	11,6
Fm. Orotina	# muestras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		39	0,13	0,012	49,7	2,8	0,18	300,6	0,165	2,29	0,058	0,23	11,9	0,02	<0,02	5	<0,1	<0,02	5,5
Travertino	# muestras	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		2	38,71	0,008	<0,5	0,5	0,07	44,5	0,002	0,07	0,06	0,02	0,3	<0,02	0,8	<5	2	0,19	0,2

4.2.2. Resultados analíticos de los núcleos de perforación

Como fue mencionado con anterioridad, 21 muestras de núcleos de perforación fueron colectadas de 5 piezómetros en el área de estudio, perforados por el Instituto Costarricense de Electricidad (ICE), y facilitados gracias a Acueductos y Alcantarillados (AyA). En la tabla 18, se observa información referente a estas muestras, incluyendo una descripción general de la litología del pozo. En las tablas 19 y 20, se muestra la información estadística de cada elemento. Por cuestiones de espacio en las tablas 19 y 20 se utilizaron las unidades de ppm = mg/kg y ppb = µg/kg.

Tabla 18. Información básica de los núcleos de perforación.

Pozo	Cod. Muestra	Prof. (m)	Descripción general de la litología
San Mateo 1 (SM.1)	1	21,40	Intercalaciones de lavas (en buen estado) y brechas volcánicas alteradas. Asociadas al Grupo Aguacate.
	2	31,38	
	3	37,50	
	4	60,50	
	5	74,50	
San Mateo 2 (SM.2)	6	3,75	Intercalaciones de lavas y brechas volcánicas alteradas. Asociadas al Grupo Aguacate.
	7	14,65	
	8	30,70	
	9	38,30	
San Juan Chiquito (SJCh)	10	24,50	Intercalaciones de tobas finas y gruesas alteradas color morado-blancuzcas. Asociadas al Mb. Paires de la Fm. Punta Carballo.
	11	40,00	
	12	42,00	
	13	45,30	
	14	67,60	
	15	78,10	
Ceiba (Ce)	16	25,80	Tobas alteradas. Asociadas a la Fm. Orotina.
	17	67,50	
	18	87,92	
Uvita (Uv)	19	10,70	Lutitas color gris claro. Asociadas al Mb. Roca Carballo de la Fm. Punta Carballo.
	20	23,60	
	21	30,20	

Tabla 19. Información estadística de los núcleos de perforación parte I.

	Estadística básica	Mo (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Ag (ppb)	Ni (ppm)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)	As (ppm)	U (ppm)	Au (ppb)	Th (ppm)	Sr (ppm)	Cd (ppm)	Sb (ppm)	Bi (ppm)
San Mateo 1	# muestras	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Media	0,46	94,91	2,53	54,9	61	5,9	11,0	871	2,78	0,6	0,9	1,4	3,6	165,9	0,04	0,11	0,02
	Mediana	0,21	91,79	2,62	55,9	58	6,0	10,6	778	3,15	0,3	1,2	1,5	5,0	179,7	0,03	0,06	0,02
	Ámbito	0,13-1,08	67,99-131,99	1,43-3,44	40,7-70,4	17-115	5,6-6,1	9,5-13,3	511-1524	2,03-3,33	0,1-1,8	0,3-1,5	0,9-1,8	0,9-5,4	116,8-185,3	0,02-0,08	0,05-0,28	0,02-0,03
	Desv. Stand.	0,42	24,00	0,72	11,89	36	0,2	1,6	406	0,61	0,7	0,5	0,3	2,2	28,2	0,03	0,10	0,004
San Mateo 2	# muestras	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Media	0,33	121,33	2,66	55,2	50	9,2	12,9	501	3,49	29,7	0,2	1,6	1,9	139,4	0,03	0,05	0,03
	Mediana	0,27	95,24	2,56	50,5	39	8,4	9,6	460	2,98	32,8	0,2	1,9	1,4	115,6	0,01	0,05	0,02
	Ámbito	0,08-0,72	50,92-243,92	1,41-4,10	40,0-79,7	9-114	5,7-14,1	6,9-25,5	167-917	2,31-5,68	0,7-52,3	0,1-0,3	0,7-2,0	0,5-4,4	59,4-266,9	0,01-0,09	0,04-0,07	0,02-0,04
	Desv. Stand.	0,27	86,03	1,14	17,1	46	3,9	8,5	376	1,55	21,4	0,1	0,6	1,7	97,3	0,04	0,01	0,009
San Juan Chiquito	# muestras	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	Media	0,35	72,43	3,61	85,2	31	5,7	22,3	1176	5,34	9,1	0,1	2,4	0,7	42,9	0,07	2,41	0,04
	Mediana	0,27	68,88	3,39	70,8	24	3,6	23,1	1298	4,18	9,2	0,1	2,6	0,7	16,3	0,07	0,93	0,04
	Ámbito	0,08-0,90	30,86-125,37	1,62-5,70	37,9-167,8	20-52	1,6-12,7	10,0-35,0	513-1884	1,74-9,69	3,4-15,8	0,1-0,2	0,4-3,8	0,4-0,9	3,3-137,7	0,01-0,14	0,36-8,21	0,02-0,06
	Desv. Stand.	0,29	38,77	1,57	50,1	14	4,3	11,9	544	3,09	4,9	0,05	1,4	0,2	54,3	0,05	3,03	0,01
Ceiba	# muestras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Media	0,42	120,9	4,04	61,0	89	9,3	19,4	690	4,54	1,2	1,1	2,2	5,1	275,9	0,07	0,04	0,04
	Mediana	0,45	125,2	4,06	60,7	93	9,3	19,4	771	4,44	1,0	1,3	2,1	5,2	254,0	0,08	0,04	0,04
	Ámbito	0,28-0,53	109,2-128,3	3,71-4,35	57,6-64,6	46-128	9,1-9,6	19,2-19,7	517-782	4,39-4,79	0,9-1,6	0,6-1,5	2,1-2,5	4,5-5,5	251,1-322,7	0,06-0,08	0,02-0,05	0,03-0,04
	Desv. Stand.	0,13	10,3	0,32	3,5	41	0,2	0,2	149	0,22	0,4	0,5	0,2	0,5	40,5	0,01	0,01	0,006
Uvita	# muestras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Media	1,66	38,3	2,84	76,8	30	6,9	14,8	1115	4,81	6,2	1,2	0,9	0,7	428,7	0,11	0,15	0,03
	Mediana	1,34	36,3	2,99	78,4	29	6,6	15,9	1163	5,10	7,0	1,4	0,7	0,7	404,6	0,10	0,19	0,03
	Ámbito	0,78-2,85	31,8-46,9	2,34-3,20	65,7-86,4	27-34	5,6-8,4	11,8-16,6	1002-1179	4,07-5,25	2,9-8,6	0,4-1,9	0,6-1,3	0,5-0,9	348,0-533,6	0,09-0,14	0,07-0,20	0,02-0,03
	Desv. Stand.	1,07	7,8	0,45	10,4	4	1,4	2,6	98	0,64	2,9	0,8	0,4	0,2	95,1	0,03	0,07	0,01

Tabla 20. Información estadística de los núcleos de perforación parte II.

	Estadística básica	V (ppm)	Ca (%)	P (%)	La (ppm)	Cr (ppm)	Mg (%)	Ba (ppm)	Ti (%)	Al (%)	Na (%)	K (%)	Sc (ppm)	Tl (ppm)	S (%)	Hg (ppb)	Se (ppm)	Te (ppm)	Ga (ppm)
San Mateo 1	# muestras	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Media	90	1,69	0,073	16,9	6,9	0,93	76,6	0,101	1,90	0,150	0,10	6,4	0,03	0,02	<5	0,1	0,02	4,3
	Mediana	107	1,92	0,074	17,6	7,0	0,93	60,9	0,095	1,72	0,152	0,10	6,3	0,03	0,02	<5	0,1	0,02	4,3
	Ámbito	43-125	0,93-2,29	0,069-0,077	14,2-18,4	5,2-8,6	0,56-1,16	44,0-165,7	0,044-0,190	1,66-2,22	0,089-0,216	0,08-0,11	5,1-7,6	0,02-0,04	0,02	<5	0,1-0,2	0,02-0,03	3,6-5,0
	Desv. Stand.	39	0,58	0,003	1,7	1,6	0,23	50,3	0,059	0,29	0,046	0,01	1,0	0,008	0	0	0,05	0,005	0,5
San Mateo 2	# muestras	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Media	109	0,74	0,045	10,5	17,5	0,70	143,3	0,068	2,14	0,142	0,06	6,7	0,02	1,00	11	0,3	0,15	5,0
	Mediana	122	0,57	0,048	10,1	10,6	0,27	162,1	0,031	2,20	0,127	0,06	7,1	0,02	0,02	10	0,1	0,05	4,9
	Ámbito	51-139	0,24-1,59	0,010-0,074	7,4-14,2	5,2-43,8	0,12-2,13	8,7-240,2	0,001-0,209	1,67-2,50	0,033-0,280	0,03-0,09	1,6-11,1	0,02-0,02	0,02-3,95	5-21	0,1-0,8	0,02-0,49	3,8-6,4
	Desv. Stand.	39	0,60	0,034	2,8	17,8	0,96	114,8	0,097	0,34	0,105	0,03	4,4	0	1,96	8	0,3	0,22	1,1
San Juan Chiquito	# muestras	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	Media	111	1,31	0,061	8,9	5,1	0,46	97,4	0,012	0,50	0,004	0,10	15,2	0,05	0,02	1000	0,2	0,04	1,4
	Mediana	91	0,27	0,049	6,1	6,3	0,16	96,3	0,002	0,45	0,003	0,10	13,9	0,04	0,02	231	0,1	0,03	1,4
	Ámbito	33-226	0,03-4,78	0,030-0,105	1,8-22,3	2,1-6,9	0,02-1,55	18,5-222,1	0,001-0,053	0,36-0,68	0,001-0,008	0,05-0,18	5,8-25,7	0,03-0,09	0,02	51-3921	0,1-0,5	0,02-0,08	1,0-2,0
	Desv. Stand.	74	1,93	0,033	7,7	2,2	0,62	71,6	0,020	0,14	0,002	0,05	7,9	0,02	0	1534	0,2	0,02	0,4
Ceiba	# muestras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Media	165	2,00	0,052	27,2	10,0	0,86	301,1	0,315	4,63	0,311	0,23	12,7	0,08	0,05	7	0,3	0,07	9,2
	Mediana	165	1,94	0,055	28,6	10,1	0,96	286,6	0,315	4,51	0,320	0,27	12,4	0,09	0,06	5	0,4	0,07	9,2
	Ámbito	164-166	1,93-2,14	0,045-0,056	23,9-29,0	9,4-10,6	0,63-0,98	260,7-356,1	0,313-0,316	4,47-4,91	0,288-0,325	0,12-0,29	12,3-13,4	0,02-0,13	0,02-0,07	5-12	0,2-0,4	0,06-0,09	9,1-9,2
	Desv. Stand.	1	0,12	0,006	2,8	0,6	0,20	49,3	0,001	0,24	0,020	0,09	0,6	0,05	0,03	4	0,1	0,01	0,1
Uvita	# muestras	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Media	155	5,27	0,058	6,3	13,1	1,61	239,6	0,430	3,73	0,106	0,19	19,9	0,14	0,53	<5	0,5	0,05	10,2
	Mediana	158	4,41	0,055	6,2	12,9	1,67	221,5	0,458	3,59	0,106	0,17	20,1	0,17	0,70	<5	0,5	0,04	10,6
	Ámbito	112-195	2,83-8,58	0,055-0,063	5,4-7,2	10,3-16,0	1,38-1,78	137,8-359,6	0,371-0,461	3,55-4,06	0,099-0,113	0,16-0,25	17,6-22,0	0,08-0,18	0,17-0,71	<5	0,4-0,5	0,02-0,08	8,9-11,0
	Desv. Stand.	41	2,97	0,005	0,9	2,8	0,21	112,0	0,051	0,28	0,007	0,05	2,2	0,05	0,31	0	0,1	0,03	1,1

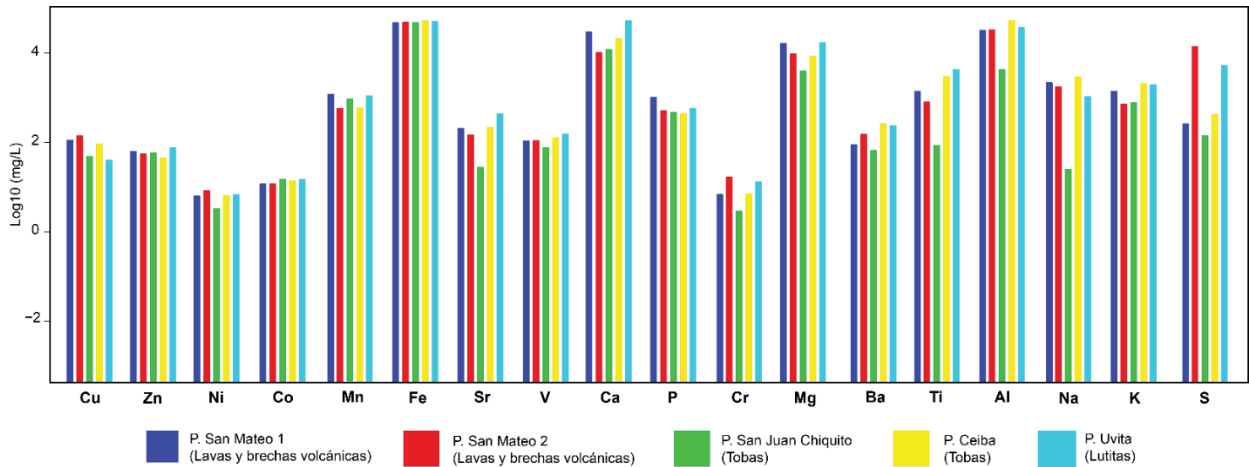


Figura 70. Gráfico comparativo de valores promedio de elementos en los núcleos de perforación, parte I.

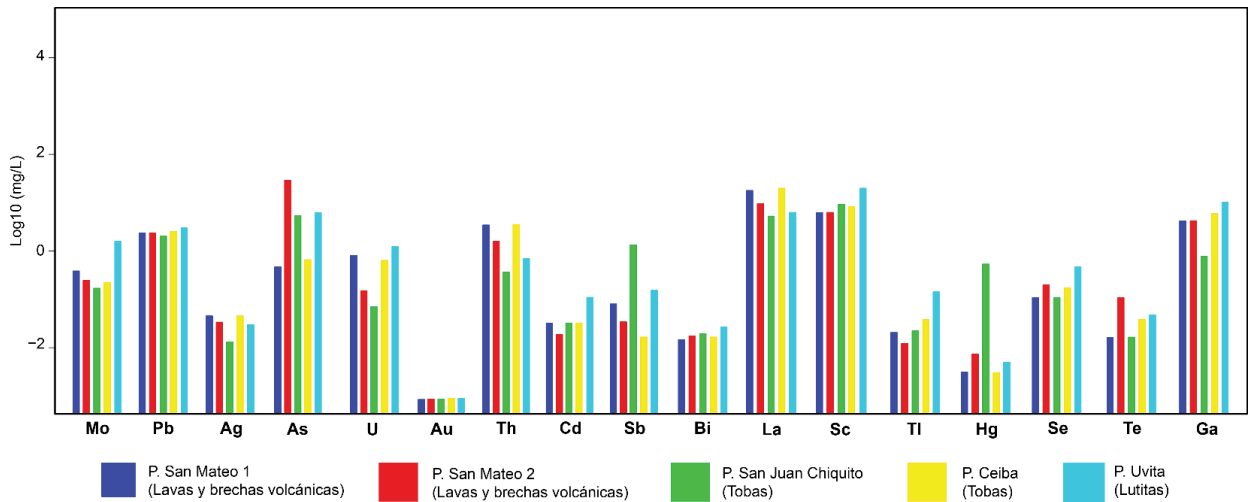


Figura 71. Gráfico comparativo de valores promedio de elementos en los núcleos de perforación, parte II.

En las figuras 70 y 71 se muestra una comparación cualitativa entre los valores promedio de las concentraciones elementales en cada pozo, adicionalmente en las tablas 16 y 17 se muestra una comparación cuantitativa con la estadística básica de cada elemento en los distintos pozos. Los pozos San Mateo 1 y San Mateo 2, están compuestos por intercalaciones de lavas y brechas volcánicas alteradas, litologías asociadas al Grupo Aguacate, no obstante, ambos pozos varían composicionalmente. Una de las diferencias más significativas entre ambos pozos es que a pesar de que ambos tienen lavas, las lavas del pozo San Mateo 1 fueron encontradas en mejor estado con respecto a las lavas del pozo San Mateo 2, las cuáles presentaron mayores grados de alteración; estas alteraciones se reflejan en los resultados analíticos aportando un mayor enriquecimiento a las rocas del

pozo San Mateo 2 en elementos como Cu, As, Cr, S, Se y Te (ver tablas 16 y 17), probablemente relacionados con la presencia de sulfuros, no obstante para ello es recomendable realizar análisis de difracción de rayos X.

El pozo San Mateo 1 tiene en promedio los contenidos más elevados de P (0,073 %) con respecto al resto de los pozos, sin embargo, estas concentraciones se encuentran muy por debajo del promedio para rocas basálticas de 0,14 % (Krauskopf, 1967), además, tiene en promedio contenidos bajos de Ba (76,62 mg/kg), V (90 mg/kg), Sc (6,36 mg/kg), S (0,02 %), Hg (5 µg/kg), Se (0,14 mg/kg), Te (0,024 mg/kg), Pb (2,53 mg/kg), Zn (54,94 mg/kg), Co (10,96 mg/kg), Fe (2,78 %), As (0,56 mg/kg) y Bi (0,02 mg/kg); adicionalmente, tiene contenidos intermedios de Ca (1,69 %), Ti (0,101 %), Mn (871,2 mg/kg), U (0,94 mg/kg), Sr (165,9 mg/kg), La (16,9 mg/kg) y Sb (0,11 mg/kg), ver tablas 16 y 17.

El pozo San Mateo 2, como fue mencionado anteriormente, tiene en promedio los contenidos más elevados de Cu (121,33 mg/kg), As (29,68 mg/kg), Cr (17,55 mg/kg), S (1,00 %) y Te (0,155 mg/kg); tiene contenidos bajos de Mg (0,697 %), Ti (0,068 %), Sc (6,75 mg/kg), Mo (0,33 mg/kg), Zn (55,20 mg/kg), Co (12,93 mg/kg), Mn (501 mg/kg), Fe (3,49 %), U (0,20 mg/kg), Ca (0,74%), Sb (0,05 mg/kg), Pb (2,66 mg/kg), P (0,045 %), K (0,060 %) y Tl (0,02 mg/kg); además, presenta contenidos intermedios de Ag (50, 25 µg/kg), Ni (9,17 mg/kg), Au (1,65 mg/kg), Th (1,95 mg/kg), Ba (143,28 mg/kg), Al (2,14 %), V (108,8 mg/kg), Na (0,142 %) y Ga (5,02 mg/kg) (ver tablas 16 y 17).

El pozo San Juan Chiquito está compuesto principalmente de intercalaciones de tobas finas y gruesas alteradas, color morado-blancuzcas, asociadas al Mb. Pares de la Fm. Punta Carballo. De acuerdo con la información de los tablas 16 y 17, se caracteriza por presentar en promedio contenidos elevados de Zn (85,22 mg/kg), Co (22,38 mg/kg), Mn (1176 mg/kg), Fe (5,34 %), Au (2,37 µg/kg), Sb (2,41 mg/kg) y Hg (999,8 µg/kg); contenidos intermedios de Pb (3,61 mg/kg), As (9,15 mg/kg), Cd (0,07 mg/kg), V (111 mg/kg), P (0,061 %), K (0,100 %), Sc (15,18 mg/kg) y Tl (0,05 mg/kg); finalmente tiene contenidos bajos de Ni (5,68 mg/kg), U (0,15 mg/kg), Sr (42,9 mg/kg), Cr (5,08 mg/kg), Mg (0,462 %), Ti (0,012 %), Al (0,498 %), Na (0,004 %) y Ga (1,43 mg/kg).

El pozo Ceiba está compuesto por tobas alteradas, asociadas a la Fm. Orotina. De acuerdo con la información de los tablas 16 y 17, se caracteriza por presentar en promedio contenidos elevados de Cu (120,9 mg/kg), Pb (4,04 mg/kg), Ag (89 ppb), Ni (9,33 mg/kg), Co (19,43 mg/kg), U (1,13 mg/kg), Th (5,07 mg/kg), V (165 mg/kg), La (27,17 mg/kg), Ba

(301,1 mg/kg), Al (4,63 %), Na (0,311 %), K (0,227 %) y Ga (9,17 mg/kg). Además, tiene en promedio contenidos intermedios de Mo (0,42 mg/kg), Zn (60,97 mg/kg), Fe (4,54 %), Sr (275,9 mg/kg), Cd (0,07 mg/kg), Ca (2,00 %), Cr (10,03 mg/kg), Mg (0,857 %), Ti (0,315 %), Sc (12,70 mg/kg), S (0,05 %) y Se (0,33 mg/kg); finalmente tiene contenidos bajos de Mn (690 mg/kg), As (1,17 mg/kg) y Sb (0,04 mg/kg). A pesar de que las muestras de toba fueron encontradas muy alteradas, se logró asociar el tipo de roca con la Fm. Orotina, ya que la muestra de afloramiento colectada de ignimbrita de la Fm. Orotina se caracteriza por tener concentraciones elevadas de elementos como U, Th, La, Sc, Ga, Pb, Zn, Al, Ti, Ba, Ag y K; elementos característicos del pozo Ceiba. Distintos grados de alteración en rocas pueden provocar variaciones composicionales dentro de una misma unidad litoestratigráfica, por ello se pueden identificar enriquecimientos en elementos trazas poco comunes en este tipo de rocas como Tl, Cu, Ag, Mo, S y Se.

El pozo Uvita está compuesto por lutitas color gris claro, con presencia de fósiles, asociadas al Mb. Roca Carballo de la Fm. Punta Carballo. Con respecto a la información de las tablas 8 y 9, se caracteriza por presentar en promedio contenidos elevados de Mo (1,66 mg/kg), Mn (1115 mg/kg), Fe (4,81 %), U (1,23 mg/kg), Sr (428,7 mg/kg), Cd (0,11 mg/kg), Ca (5,27 %), Mg (1,610 %), Ti (0,430 %), Sc (19,90 mg/kg), Tl (0,14 mg/kg), Se (0,47 mg/kg) y Ga (10,17 mg/kg). Además, tiene contenidos intermedios de Pb (2,84 mg/kg), Zn (76,83 mg/kg), Ni (6,87 mg/kg), Co (14,77 mg/kg), V (155 mg/kg), P (0,058 %), Cr (13,07 mg/kg), Ba (239,6 mg/kg), Al (3,73%), Na (0,106 %), K (0,193 %), S (0,53 %) y Te (0,047 mg/kg); finalmente presenta contenidos bajos de Cu (38,33 mg/kg), Ag (30 µg/kg), Th (0,70 mg/kg), La (6,27 mg/kg) y Hg (5 µg/kg). Estas concentraciones son muy similares a las concentraciones promedio encontradas en las muestras de afloramiento del Mb. Roca Carballo (ver tablas 13 y 14), con concentraciones significativas de Sr, V, Ca, Ba, K, S, Al, Na, Ti, Mg, Ga, Cd, Fe y Mo.

4.3. Hidrogeología

4.3.1. Caracterización del agua subterránea en las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca

Antes de comenzar con la explicación e interpretación de los resultados químicos, es importante caracterizar y estudiar los rasgos hidrogeológicos de la zona de estudio. Tal como se indicó en la sección 5.1.4.3 de la metodología, una vez analizada la información existente en los reportes de perforación, fue elaborado el mapa de la red de flujo del agua subterránea de la figura 68, el cual muestra una interpolación de los niveles (nivel estático) obtenidos de los reportes de perforación de la base de datos del SENARA y del AyA.

Con base en el análisis de la información de los pozos, la ubicación de la rejilla, la profundidad del agua, los datos de las pruebas de bombeo y la litología, se identifica la existencia de un nivel acuífero regional, el cual tiene una dirección del flujo aproximadamente del noreste hacia el suroeste generalmente hacia la costa, y hacia el río Barranca en el sector oeste del área de estudio. De acuerdo con las observaciones de campo, durante el verano, se observó que el caudal disminuye, pero la mayoría de los ríos mantienen flujo base, por lo que interpreta que los ríos tienen una condición de efluencia, esto quiere decir que reciben agua del acuífero, sin embargo, esto debe estudiarse con más detalle en el futuro mediante aforos diferenciales y mediciones de niveles en los ríos y en pozos cercanos a ellos, para conocer mejor la dinámica. De acuerdo con los reportes de perforación utilizados, solo los reportes de los pozos C6, C9 y C10 cuentan con datos de coeficientes de transmisividad, con valores de 92,24 m²/d, 24,82 m²/d y 1022 m²/d, respectivamente, los dos primeros se consideran bajos y el último es alto.

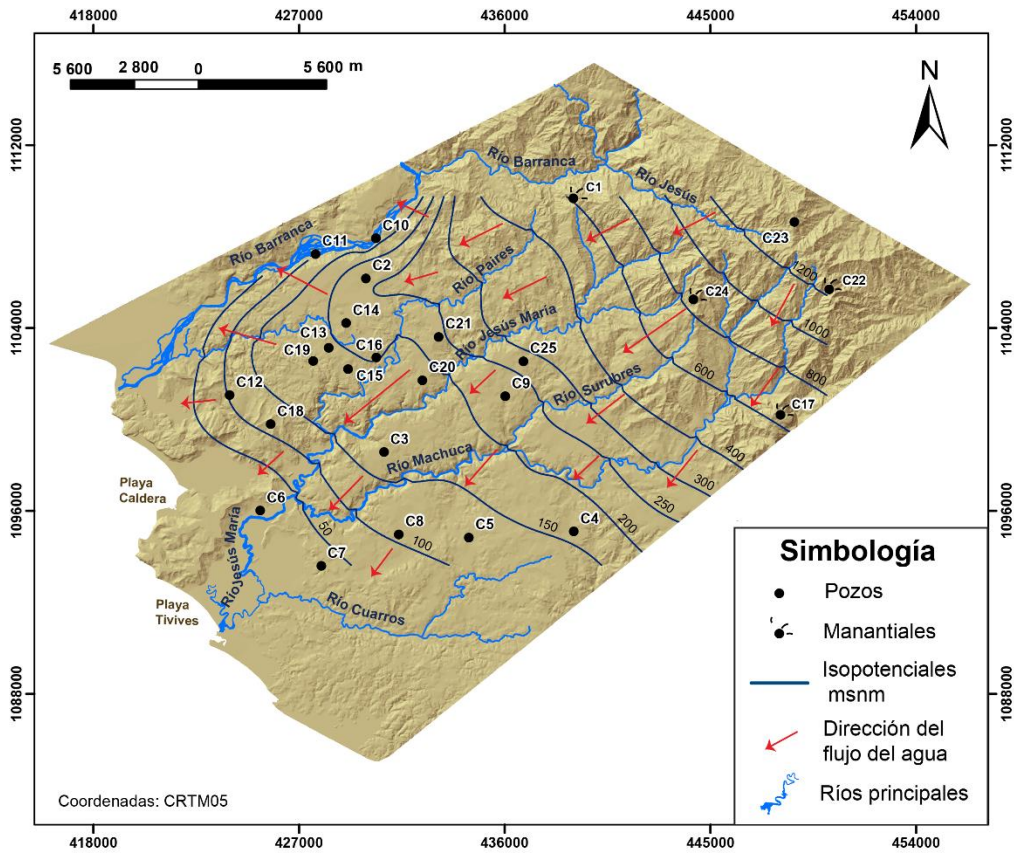


Figura 72. Mapa de dirección de flujo del agua subterránea en el área de estudio. Elaboración propia a partir de los niveles estáticos reportados en los informes de perforación (SENARA, 2019).

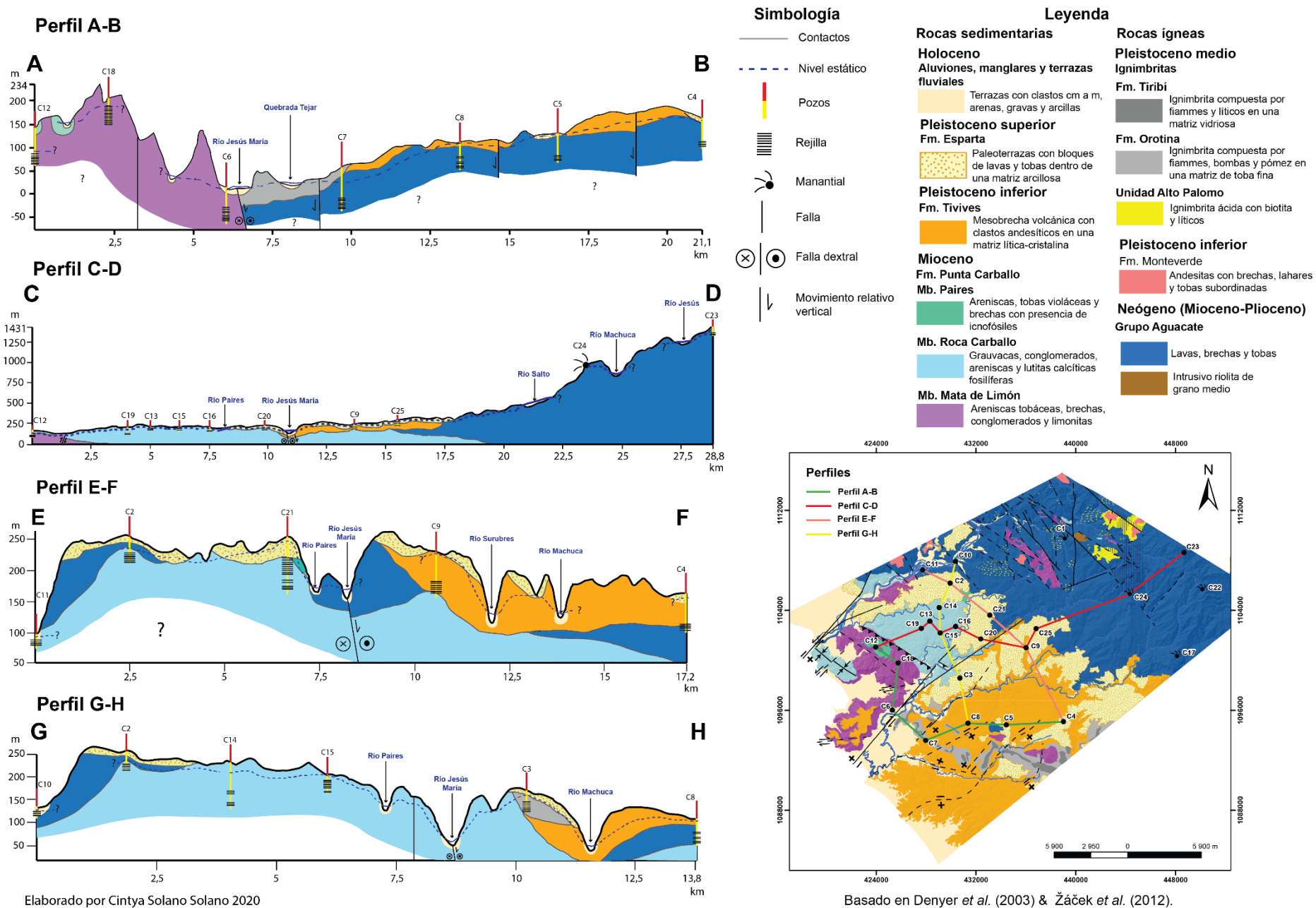


Figura 73. Perfiles hidrogeológicos del área de estudio, basados en reportes de perforación de las bases de datos del SENARA y AyA.

En la figura 73, se observan 4 perfiles hidrogeológicos realizados en el área de estudio con la información litológica e hidrogeológica registrada en los reportes de pozos del SENARA y del AyA, las descripciones litológicas mencionadas a continuación, corresponden con información tomada de los registros de pozos. El perfil AB, identificado con una línea verde en el mapa geológico, abarca los pozos C12, C18, C6, C7, C8, C5 y termina en el C4, este perfil tiene una longitud de 21,1 km y atraviesa las zonas de Juanilama y Mata de Limón de Esparza, Uvita, Cascajal, Ceiba y Mastate de Orotina. El perfil AB atraviesa el graben de Tivives, delimitado por las fallas Jesús María y Tárcoles. Los pozos C12, C18 y C6 captan rocas sedimentarias del Mb. Mata de Limón formado principalmente por lutitas tobáceas y areniscas finas; los pozos C7, C8, C5 y C4 captan rocas del Grupo Aguacate, principalmente lavas y tobas.

El perfil CD, identificado con una línea roja en el mapa geológico de la figura 73, abarca los pozos C12, C19, C13, C15, C16, C20, C9, C25, C23 y el manantial C24, tiene una longitud de 28,8 km y atraviesa los poblados de Juanilama, San Juan Grande, Barón, Jesús María, Dulce Nombre y Berlín. El pozo C12 capta el Mb. Mata de Limón, los pozos C19, C13, C15, C16 y C20 captan el Mb. Roca Carballo generalmente conformado por tobas arenosas, lutitas y areniscas, los pozos C9 y C25 captan la Fm. Tivives conformada por lahares con matriz arenosa y arcillosa, el manantial C24 y el pozo C23 captan lavas del Grupo Aguacate.

El perfil EF, identificado con una línea rosada en el mapa geológico de la figura 73, conecta los pozos C11, C2, C21, C9 y C4, tiene una longitud de 17,2 km y atraviesa los poblados de Macacona, San Rafael de Esparza, Jesús María y Mastate de Orotina. El pozo C11 capta depósitos cuaternarios del río Barranca, los pozos C2 y C21 captan litologías del Mb. Roca Carballo, el pozo C9 capta litologías de la Fm. Tivives generalmente lahares con bloques métricos en una matriz arenosa, y el pozo C4 capta lavas del Grupo Aguacate. El perfil GH, identificado con una línea amarilla en el mapa geológico de la figura 73, abarca los pozos C10, C2, C14, C15, C3 y C8, tiene una longitud de 13,8 km y atraviesa los poblados de Macacona, San Juan Grande, Labrador y Cascajal. El pozo C10 capta depósitos cuaternarios del río Barranca, los pozos C2, C14 y C15 captan litologías del Mb. Roca Carballo, generalmente areniscas y lutitas, el pozo C3 capta litologías de la Fm. Orotina y el pozo C8 capta lavas y tobas del Grupo Aguacate.

En cuanto a los caudales reportados de los pozos muestreados, no suelen ser muy altos, excepto los pozos localizados en las llanuras aluviales del río Barranca (C10 y C11), los cuales rinden caudales de 32 y 20 l/s, respectivamente, estos son los más elevados de la zona de estudio. Los

pozos ubicados en los miembros Mata de Limón y Roca Carballo de la Fm. Punta Carballo, suelen tener caudales relativamente bajos (<4 l/s), excepto cuando describen presencia de fracturas, en tales condiciones los caudales ascienden a 5-16 l/s, dependiendo del grado de fracturamiento. El pozo perforado en la Fm. Orotina (C3) tiene un caudal bajo de 2 l/s, de acuerdo con el reporte de perforación del pozo, no se detalla específicamente las rocas encontradas, pero se reporta una baja permeabilidad aparente, por lo tanto, en este estudio se considera que puede tratarse de rocas tobáceas con matriz fina, las cuales son características de la Fm. Orotina.

Los pozos perforados en la Fm. Tivives (C9 y C25) poseen caudales superiores a los que se han reportado para la zona, entre 6 y 5 l/s; de acuerdo con las descripciones litológicas, estos pozos se encuentran en lahares, los cuales están constituidos por bloques angulares ígneos distribuidos en una matriz areno-arcillosa; la granulometría de la matriz y la angularidad de los bloques pueden ser factores importantes en la permeabilidad del acuífero. Los caudales de los pozos perforados en el Grupo Aguacate dependen de la permeabilidad y del grado de fracturamiento que poseen estas rocas, las cuales generalmente incluyen lavas y tobas, pero no describen el grado de fracturamiento, en estas condiciones geológicas los caudales varían en el rango de 1 y 7,5 l/s.

De acuerdo con el análisis de los caudales reportados en los pozos, las litologías que afloran en el área de estudio no aparentan tener acuíferos muy productores, a menos que presenten gran fracturamiento, el cual ha sido observado tanto en las unidades volcánicas como en las sedimentarias. Las unidades sedimentarias con litologías de grano fino, por ejemplo, lutitas y areniscas de grano fino tienen caudales bajos, al igual que las lavas y tobas del Grupo Aguacate. Independientemente del grado de fracturamiento, los pozos perforados en la Fm. Tivives y los depósitos aluviales, suelen tener caudales mayores, de modo que estos materiales geológicos son más productores. La presencia de fracturas puede jugar un papel adverso, desde el punto de vista de la calidad de las aguas subterráneas y superficiales, ya que pueden ser un medio para la circulación de aguas con distinto origen, posiblemente más profundas, con características geoquímicas que podrían afectar la potabilidad de las aguas.

4.3.2. Hidrogeoquímica

4.3.2.1. Parámetros de campo

En esta sección, se describen los resultados de los parámetros medidos en el campo. Como fue explicado en la sección (metodología), en cada sitio de muestreo se tomaron mediciones de pH, conductividad eléctrica (CE), temperatura (T), oxígeno disuelto (OD), potencial redox (Eh) y sólidos totales disueltos (TDS). En la tabla 21, se muestran los resultados obtenidos de la estadística básica de cada parámetro de campo, en los anexos se encuentran los mapas de cada variable.

Tabla 21. Estadística básica de las variables medidas *in situ* en las aguas subterráneas del área de estudio.

Elemento	N° muestras	Media	Desv. Est.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
pH	25	6,78	0,71	4,18	6,30	6,92	7,11	7,59
CE (μS)	25	262,16	164,38	44	182,75	222,00	313,75	892,00
T ($^{\circ}\text{C}$)	25	28,4	3,19	22,4	27,12	28,70	30	37,00
OD (mg/L)	25	1,72	1,44	0,31	0,87	1,15	2,05	5,56
Eh (mV)	25	85,33	119,01	-145	-31,05	92,6	190,93	258,00
TDS (mg/L)	25	120,45	51,08	22,00	91,25	111,00	156,50	262,00

Los valores de pH en el área de estudio varían en un rango entre 4,18 - 7,59 con una mediana de 6,92, no se obtuvieron valores alcalinos y los valores más bajos fueron medidos en las muestras C24 y C21, ubicadas en Dulce Nombre de San Mateo y en San Rafael de Esparza, estas muestras tienen valores de 4,18 y 5,55 respectivamente (ver figura 125 en anexos sección 6.6). Los valores de CE varían en un rango entre 44 – 892 μS con una mediana de 222 μS . En general los valores más altos se ubican en las partes bajas de las cuencas, la muestra C6, un pozo ubicado en Uvita de Orotina tiene el valor más elevado de CE con 892 μS . Se observa un aumento en la CE a lo largo de la dirección de flujo del agua con una dirección NE-SW hacia la costa (ver figura 127 en anexos sección 6.6).

Los valores de temperatura se encuentran dentro del rango de 22,4 – 37,0 $^{\circ}\text{C}$ con una mediana de 28,7 $^{\circ}\text{C}$. Las temperaturas menos elevadas se ubican en las muestras colectadas en la parte alta de las cuencas, en los alrededores de Berlín, Dulce Nombre y Guadalupe, en su mayoría

corresponden con muestras de nacientes y un pozo. Las temperaturas más elevadas se ubican en las partes bajas de las cuencas, principalmente los valores >28 °C, estas temperaturas no son comunes en las aguas subterráneas, por lo que podrían estar influenciadas por procesos geotermiales, la temperatura más elevada de 37,0 °C fue encontrada en la muestra C8 la cual corresponde con un pozo ubicado en el sector de Cascajal de Orotina (ver figura 129 en anexos sección 6.6).

Los valores de oxígeno disuelto (OD) se encuentran dentro del rango de 0,31 – 5,56 mg/L con una mediana de 1,15 mg/L. En general la mayoría de las muestras tienen concentraciones bajas de OD, principalmente las ubicadas en las partes bajas de la cuenca, exceptuando las muestras C23 y C17 ubicadas en Berlín y Desmonte, respectivamente. Las aguas subterráneas presentan condiciones sub-óxicas, estas condiciones se acentúan en las muestras ubicadas en el graben de Tivives, en los alrededores de Labrador, Jesús María, San Juan Grande y Juanilama, donde se midieron valores menores a 1,38 mg/L de OD (ver anexos sección 6.6, figura 131). Hay una correlación inversa con la temperatura y el oxígeno disuelto, lo cual es esperado debido a que el oxígeno es un gas y su solubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura, por consiguiente, las altas temperaturas de las aguas subterráneas en las partes bajas de las cuencas se correlacionan con los valores más bajos de OD.

Las concentraciones de sólidos totales disueltos (TDS) varían en un rango de 22,0 – 262,0 mg/L con una mediana de 111,0 mg/L. Los valores de TDS más elevados ($> 141,0$ mg/L) se encuentran en las partes bajas de las cuencas, la muestra C12, un pozo ubicado en Artieda de Esparza tiene la concentración más elevada con 262,0 mg/L (ver figura 135 en anexos sección 6.6).

De acuerdo con la información de la figura 74, los datos hidrogeoquímicos de las variables medidas in situ de pH y potencial redox o Eh, evidencian poca variación de los datos con respecto al pH; en general se mantienen entre el intervalo 6-8, con excepción de las muestras 21 y 24, cuyos valores de pH son relativamente ácidos 5,55 y 4,18, respectivamente.

Con respecto a los valores de Eh se distinguen tres grupos predominantes (ver figuras 74 y 75). Un grupo con valores de Eh negativos menores a 0 hasta -0,15 V (C4, C6, C15, C16, C19, C20, C21 y C23). Se distingue un segundo grupo con valores positivos mayores a 0 hasta +0,15 (C7, C8, C9, C10, C11, C17, C18, C22 y C25), y finalmente un tercer grupo cuyos valores se encuentran en un rango entre +0,15 a +0,30 (C1, C2, C3, C5, C12, C13, C14 y C24). En el

diagrama de la derecha de la figura 73.b, tomado y editado de Apello & Postma (1999), se muestra el ambiente geoquímico en el que se sitúan las aguas subterráneas estudiadas con respecto a los parámetros de pH y Eh. Las aguas que pertenecen al primer grupo tienen valores de Eh negativos y se encierran en un círculo rojo, además, están situados por debajo de la zona de transición, con una tendencia hacia ambientes geoquímicos aislados con la atmósfera; mientras que los otros dos grupos con valores de Eh positivos, delineados por círculos color amarillo y azul, están situados en la zona de transición de agua subterránea.

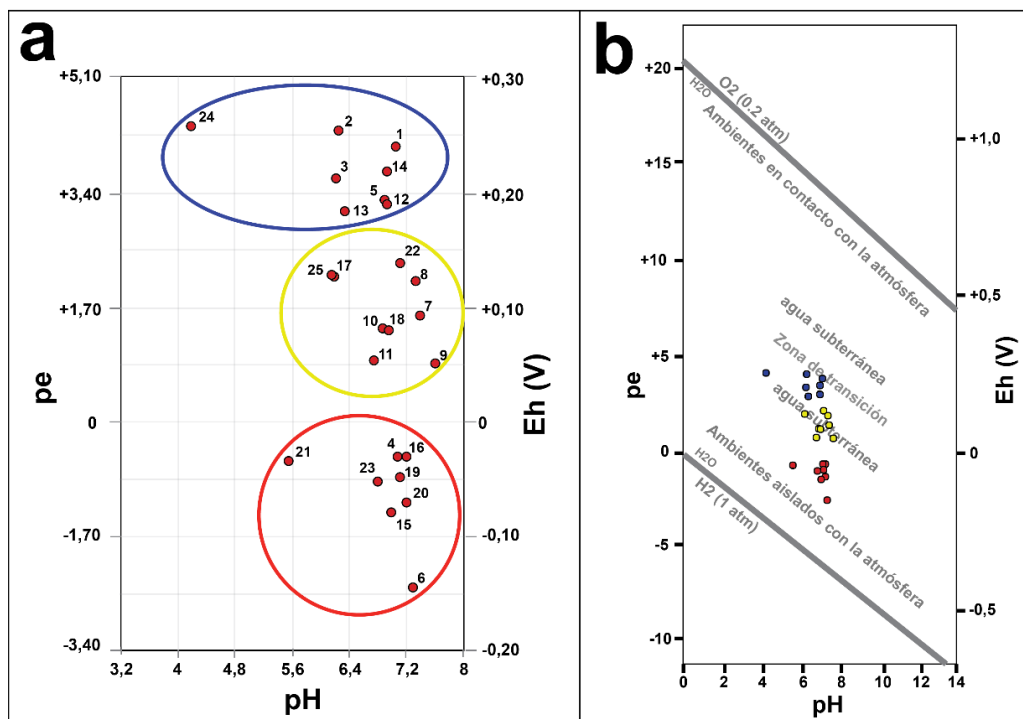


Figura 74. Diagramas de Eh-pH-pe de las aguas subterráneas relativos a las cuencas hidrográficas Jesús María y Barranca, basados en Apello & Postma (1999).

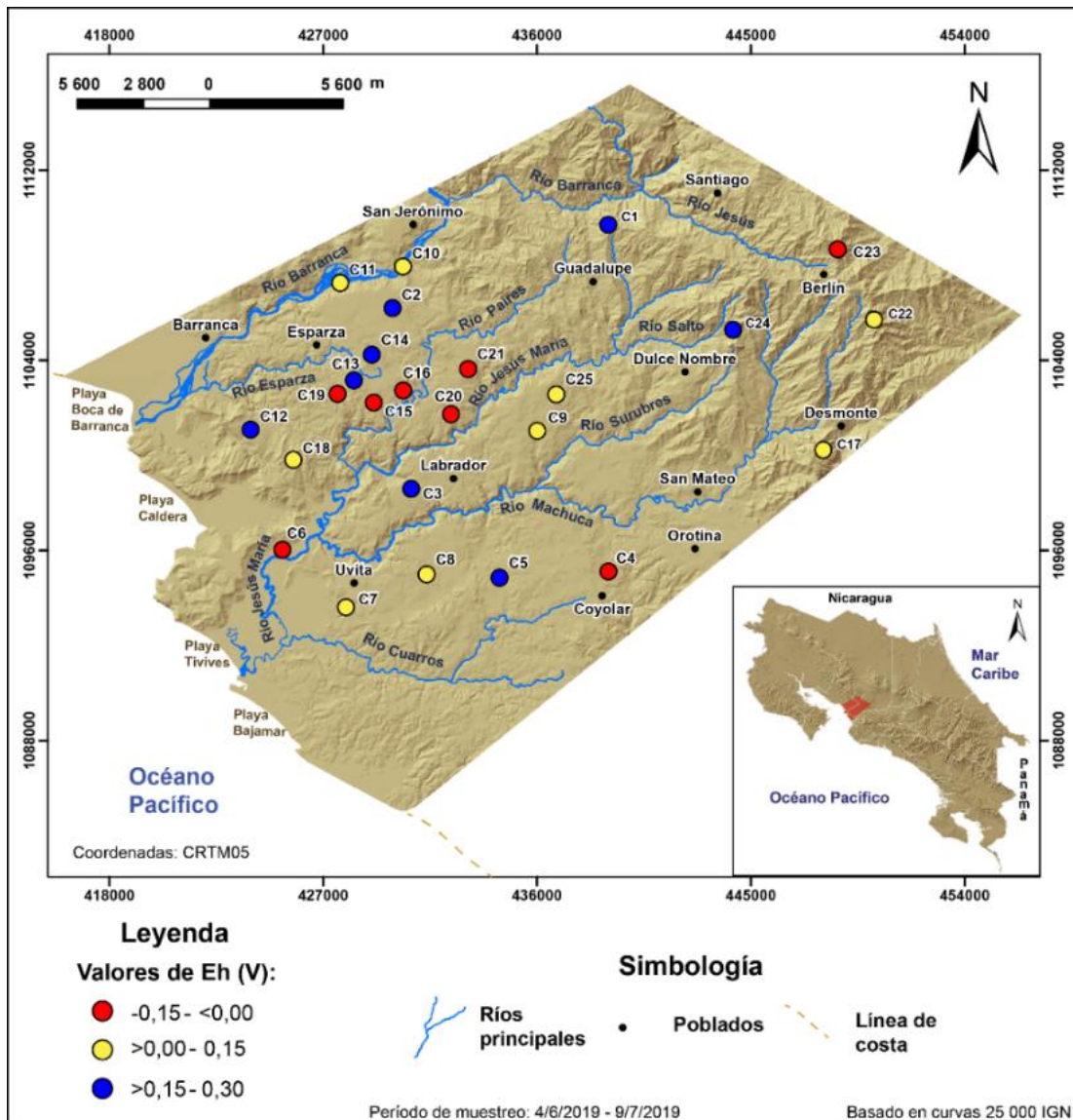


Figura 75. Valores de Eh en voltios basados en los datos de la figura 74.

4.3.2.2. Datos hidrogeoquímicos

El muestreo del agua subterránea en el área de estudio tiene una escala a nivel prospectiva, tomando en cuenta la ausencia de estudios hidrogeoquímicos en el área, la información obtenida funciona como base y antecedente para estudiar otras áreas con mayor detalle en el futuro. En total se analizaron 25 muestras de agua subterránea, 21 pozos y 4 manantiales, los resultados analíticos de los elementos mayores se muestran en la tabla 11. En general las concentraciones elementales en aguas son mucho menores comparadas con las concentraciones en sedimentos

fluviales, ya que estas dependen de la solubilidad y movilidad de los elementos químicos en el medio acuoso, sin embargo, a parte de los iones mayores (Cl^- , Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , NO_3^- y SO_4) fueron detectados elementos menores y trazas que han sido muy poco estudiados en las aguas subterráneas de Costa Rica, como el Al^{+3} , B^{+3} , Ba^{+2} , Br , Cu total, Ge^{+4} , Li^+ , Mo total, P total, Rb^+ , Sc^{+3} , Sr^{+2} , V total, Zn total y U total. En las descripciones de la cartografía hidrogeoquímica, las comparaciones de abundancia y el uso de los términos elevado y bajo, se utilizan con respecto a la población estadística de los datos obtenidos en este estudio, además, las descripciones de abundancia se comparan con los datos de valores promedio tomados de Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966).

4.3.2.2.1. Elementos (iones) mayores

En la tabla 22, se presenta información estadística básica de los principales iones mayores analizados en las aguas subterráneas de la zona de estudio, junto con los valores promedios globales de estos iones en las aguas subterráneas de acuerdo con Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966).

Tabla 22. Estadística básica de los iones mayores obtenidos en las aguas subterráneas del área de estudio. Contenidos promedio de elementos mayores en aguas subterráneas según Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966).

Elemento	N° muestras	Media	Desv. Est.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Valor promedio global* (mg/L)
Cl^- (mg/L)	25	7,02	18,55	0,50	0,50	3,00	6,00	95,00	20
Ca^{+2} (mg/L)	25	29,42	15,66	0,75	24,22	28,32	34,38	84,57	50
Na^+ (mg/L)	25	19,52	37,77	0,84	7,17	9,10	16,70	195,07	30
K^+ (mg/L)	25	1,95	2,13	0,08	0,54	1,32	2,14	7,70	3
Mg^{+2} (mg/L)	25	7,93	4,79	0,54	4,59	6,88	10,75	20,39	7
NO_3^- (mg/L)	25	0,62	1,06	0,01	0,01	0,14	0,87	4,39	-
SO_4	25	6,4	6,4	0,5	1,7	3,2	9,9	23,0	-
HCO_3^- (mg/L)	25	115,7	69,6	4,0	74,7	97,0	143,5	319,0	-

Las concentraciones de Ca^{+2} se encuentran dentro del rango de 0,75 – 84,57 mg/L con una mediana de 28,32 mg/L, la concentración más elevada fue identificada en la muestra C12, que corresponde con un pozo ubicado en Juanilama de Esparza el cual tiene una concentración de 84,57 mg/L (ver anexos 6.6, figura 147). Las concentraciones de Cl^- se encuentran en un rango de 0,50 – 95,00 mg/L con una mediana de 3,00 mg/L, en general la mayoría de las muestras tienen concentraciones menores a 11,00 mg/L, la muestra C6 reportó la concentración más

elevada de Cl^- con 95 mg/L, esta muestra corresponde con un pozo ubicado en Uvita de Orotina (ver anexos 6.6, figura 149). Los valores de Na^+ se encuentran dentro del rango de 0,84 – 195,07 mg/L con una mediana de 9,10 mg/L; en general la mayoría de las muestras tienen concentraciones menores a 46,12 mg/L, excepto la muestra C6, un pozo ubicado en Uvita de Orotina, la cual alcanza la concentración más elevada de 195,07 mg/L (ver anexos 6.6, figura 169). Las concentraciones de K^+ se encuentran dentro del rango de 0,08 – 7,70 mg/L con una mediana de 1,32 mg/L; en general las concentraciones son bajas, mientras que las muestras C7 y C8, ubicadas entre Uvita y Cascajal de Orotina, tienen las concentraciones más elevadas con 7,70 y 7,67 mg/L, respectivamente (ver anexos 6.6, figura 159).

Las concentraciones de Mg^{+2} están en el rango de 0,54 y 20,39 mg/L con una mediana de 6,88 mg/L, en donde las muestras C7 y C12, ubicadas en Uvita de Orotina y Juanilama de Esparza, alcanzan las concentraciones más elevadas con 19,93 y 20,39 mg/L respectivamente (ver anexos 6.6, figura 163). Las concentraciones de NO_3^- rondan el rango entre 0,01-4,39 mg/L con una mediana de 0,14 mg/L; en general las concentraciones de nitrato son bajas, la muestra C22, ubicada en Zapote en los alrededores de Berlín, alcanzó la concentración más elevada con 4,39 mg/L (ver anexos 6.6, figura 171), pero de igual forma se considera baja. Los valores de SO_4^{-2} se encuentran dentro del rango de 0,5 – 23,0 mg/L, con una mediana de 3,2 mg/L, la muestra C15, ubicada en San Juan Grande de Esparza, tiene la concentración más elevada de SO_4^{-2} de 23,0 mg/L (ver anexos 6.6, figura 183). Las concentraciones de HCO_3^- varían en el rango de 4,0 – 319,0 mg/L, con una mediana de 97,0 mg/L, las concentraciones más elevadas (>170 mg/L) se ubican principalmente en la parte baja de la cuenca en las muestras más cercanas a la costa C6, C7, C12 y C18.

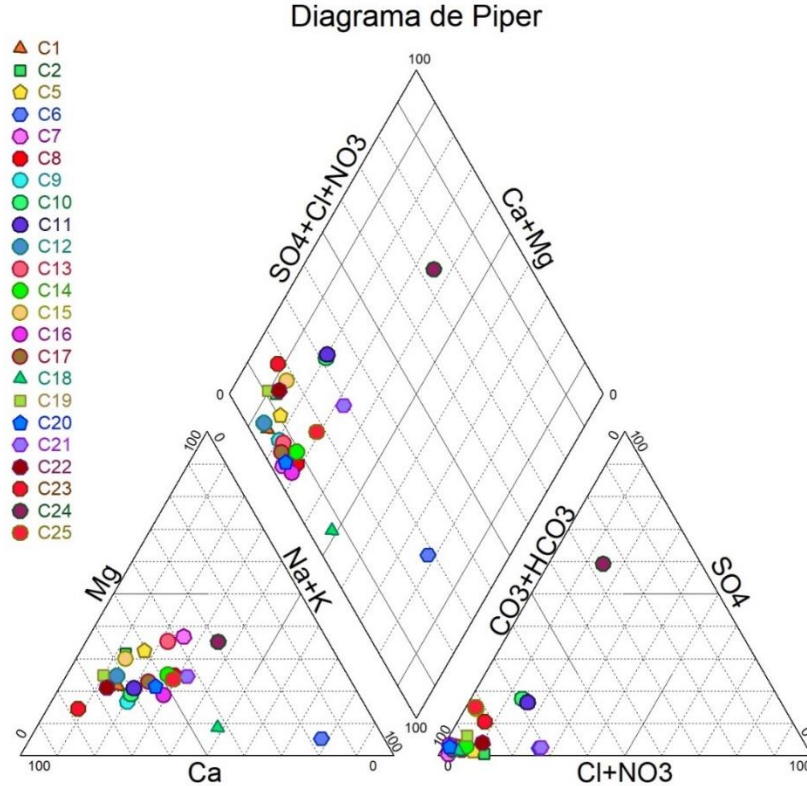


Figura 76. Diagrama de Piper con los datos hidrogeoquímicos del área de estudio.

El diagrama de Piper observado en la figura 76, muestra una clasificación geoquímica general de las aguas subterráneas muestreadas. En términos generales se identifican tres fases hidrogeoquímicas y una de transición; la mayoría de las muestras se encuentran en la categoría de aguas bicarbonatadas cálcicas, algunas muestras (C25, C21, C10 y C11) tienen una ligera separación hacia la derecha del grupo dominante, que puede indicar que tienen características distintas tendientes a la mezcla de aguas. La muestra C18 se encuentra muy cerca del límite entre dos categorías de aguas, bicarbonatadas cálcicas y bicarbonatadas sódicas, lo cual puede sugerir una posible mezcla de entre los dos tipos de aguas. La muestra C6 se encuentra en la categoría de aguas bicarbonatadas sódicas, pues muestra contenidos más altos de Na^+ , Cl^- , F^- y de conductividad eléctrica (CE), esta muestra podría tener una influencia de agua marina, o de las agua superficiales del río Jesús María, tomando en cuenta las elevadas concentraciones de

los iones mencionados anteriormente, y de CE, junto con su ubicación en la llanura aluvial del río Jesús María, no obstante, para verificarlo es necesario realizar un estudio más detallado en el sitio de muestreo.

La muestra C24 se encuentra en la categoría de aguas sulfatadas cálcicas, sin embargo, no contiene los contenidos más altos de SO_4^{-2} , y tiene los contenidos más bajos de los iones Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , Cl^- , CO_3^{-2} y HCO_3^- ; además alcanza la concentración más alta de Al^{+3} obtenida con respecto al resto de los datos, la muestra fue colectada en una zona que presenta mucha alteración hidrotermal en los alrededores de Dulce Nombre de San Mateo. Como el diagrama Piper está basado en proporciones porcentuales de los iones más abundantes en las aguas, posiblemente la muestra C24, al tener las concentraciones más bajas del resto de iones, con excepción del SO_4^{-2} , la categoriza como un agua sulfatada cálcica, en términos de proporciones con respecto al resto de las muestras, aunque no necesariamente lo sea; además, no toma en cuenta otros elementos que pueden estar influenciando la geoquímica del agua como es el caso del Al^{+3} , el cual se encuentra en concentraciones anormales en esta muestra e influye en el resultado del balance iónico.

En la figura 77, se muestran los diagramas de Stiff de cada muestra analizada en el área de estudio, estos diagramas permiten realizar una clasificación de las aguas utilizando los iones mayores (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , Cl^- , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^-$, SO_4^{-2} y NO_3^-). En general se identifican aproximadamente 5 grupos de aguas, entre ellos se encuentran las muestras C6 y C11, las cuales se pueden considerar como muestras anormales, ya que presentan concentraciones más elevadas en distintos iones, por ejemplo, la muestra C6 posee contenidos elevados de K^+ , Na^+ , HCO_3^- y de conductividad eléctrica CE, lo que puede sugerir una posible influencia de agua marina o agua proveniente del río Jesús María; la muestra C12 presenta concentraciones elevadas de Ca^{+2} y HCO_3^- , particularmente esta muestra, de acuerdo con el reporte de perforación, presenta fragmentos de caliza, de modo que estas concentraciones pueden tener un origen geogénico relacionado con el tipo de roca. El segundo grupo identificado formado por las muestras C7, C8, C16, C18, C19 y C20, las cuales presentan contenidos ligeramente elevados de $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{-2}$; el tercer grupo identificado está compuesto por las muestras C1, C2, C5, C9, C14, C15, C22 y C23, las cuales disminuyen la concentración de todos los iones. El cuarto grupo está formado por las muestras C10, C11, C13, C17 y C25, las cuales presentan contenidos aún menores de todos los iones; y finalmente el quinto grupo compuesto por las muestras C21 y C24, las cuales se pueden considerar como muestras anormales, presentan los contenidos más bajos

de todos los iones, ambas muestras corresponden con manantiales ubicados en rocas volcánicas del Grupo Aguacate.

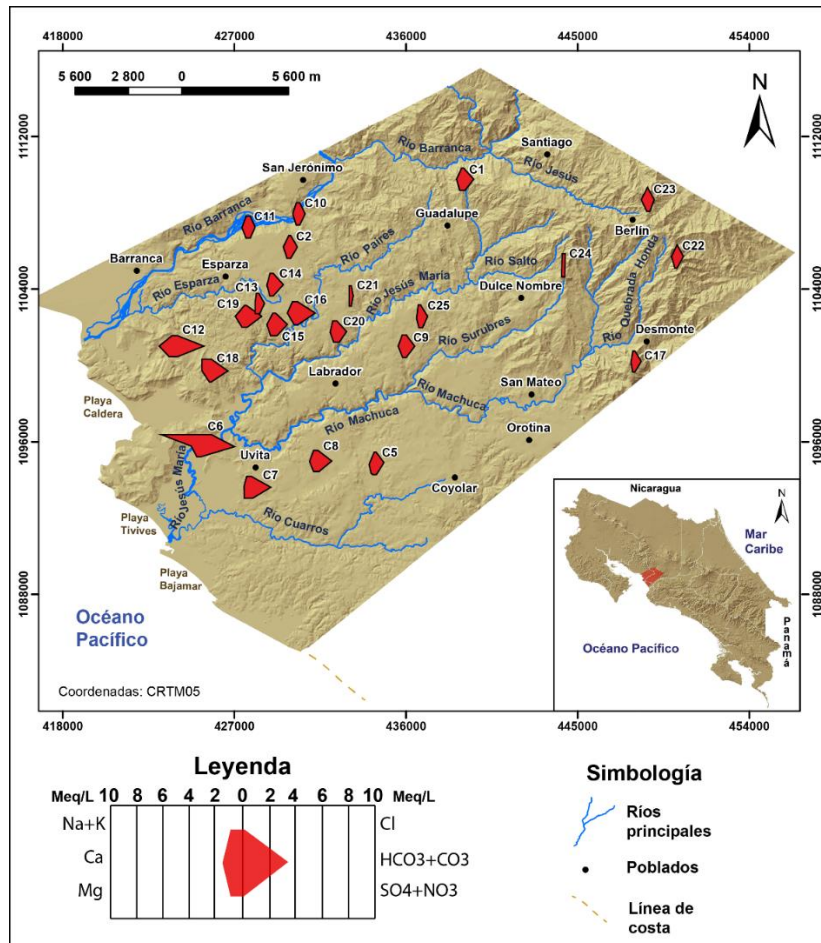


Figura 77. Mapa de diagramas de Stiff de las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

4.3.2.2.2. Elementos menores y traza

Además de las variables medidas *in situ*, y de los iones mayores, se analizaron elementos menores y traza en las aguas subterráneas, a pesar de que el análisis químico y la metodología de ICP-MS, puede analizar una gran cantidad de elementos (ver anexos 6.1, figura 88), los elementos mayormente detectados en las aguas subterráneas de esta investigación se muestran en la tabla 23, con su respectiva estadística. Al igual que en los iones mayores, los resultados obtenidos se comparan con los valores de abundancia promedio globales de cada elemento, acuerdo con Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966), como se muestra en la tabla 23; estos

valores corresponden con abundancias promedio en las aguas subterráneas, no son equivalentes a los valores guía de reglamentos ambientales basados desde el punto de vista toxicológico, por el contrario estos son datos más estadísticos.

Tabla 23. Estadística básica de elementos menores y traza obtenidos en las aguas subterráneas del área de estudio. *Contenidos promedio de elementos traza en aguas subterránea según Turekian (1977) y Davis & DeWeist (1966).

Elemento	N° muestras	Media	Desv. Est.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Valor promedio global* (µg/L)
Al ⁺³ (µg/L)	25	33,58	134,99	0,50	1,00	3,00	7,75	680,00	10
As total (µg/L)	25	1,80	1,89	0,25	0,25	1,40	2,12	8,00	2
B ⁺³ (µg/L)	25	47,36	82,77	2,50	2,50	11,00	75,00	379,00	10
Ba ⁺² (µg/L)	25	78,74	113,88	1,74	10,07	45,63	98,83	526,76	20
Br- (µg/L)	25	22,16	59,59	2,50	2,50	7,00	18,25	305,00	20
Cu total (µg/L)	25	2,30	3,33	0,10	0,27	0,60	3,12	10,00	3
F- (mg/L)	25	0,118	0,059	0,025	0,090	0,100	0,150	0,320	100
Fe total (µg/L)	25	97,76	234,49	5,00	5,00	5,00	90,75	1113,00	100
Ge ⁺⁴ (µg/L)	25	0,12	0,10	0,02	0,02	0,10	0,18	0,37	-
Li ⁺ (µg/L)	25	2,39	2,68	0,10	0,27	1,70	3,25	11,60	3
Mn total (µg/L)	25	67,58	109,27	0,16	0,86	17,12	80,85	408,05	15
Mo total (µg/L)	25	0,38	0,39	0,05	0,17	0,30	0,35	1,50	1,5
P total (µg/L)	25	132,7	93,12	5,0	66,0	115,0	197,7	346,0	20
Rb ⁺ (µg/L)	25	3,58	4,33	0,05	0,52	1,77	5,35	16,09	1
S total (mg/L)	25	0,5	2,4	0,5	0,5	0,5	4	8	3-7 (SO ₄)
Sc ⁺³ (µg/L)	25	2,3	1,09	0,5	2,0	2,0	3,0	5,0	-
Si ⁺⁴ (µg/L)	25	21690	8661,10	3396	14743	22419	28326	35840	16000
Sr ⁺² (µg/L)	25	213,64	151,28	16,81	97,29	194,02	295,16	600,62	400
U total (µg/L)	25	0,05	0,07	0,01	0,01	0,01	0,04	0,28	0,5
V total (µg/L)	25	3,64	3,27	0,10	0,32	2,80	6,37	9,60	2
Zn total (µg/L)	25	17,08	42,21	0,25	1,72	2,80	11,60	188,40	20

Las concentraciones de Al⁺³ se encuentran en un rango de 0,50 – 680,00 µg/L y una mediana de 3,00 µg/L; en general la mayoría de las muestras tienen concentraciones menores a 30,00 µg/L, con excepción de la muestra C24 que tiene la concentración más elevada de 680,00 µg/L, ubicada en Dulce Nombre de San Mateo, aproximadamente el 20% de los datos supera el valor promedio global de Al (10 µg/L) indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 137). En cuanto al As (total), los valores de concentración se encuentran dentro del rango de 0,25 – 8,00 µg/L, con una mediana de 1,40 µg/L; la muestra C15, ubicada en San Juan Grande de Esparza, tiene la concentración más elevada con 8,00 µg/L (ver anexos 6.6, figura 139), a pesar de que el valor supera el dato promedio global de As (2 µg/L) de la tabla 23, este cumple con la normativa de agua potable (N°38924-S, 2015) ya que no supera el valor guía de 10 µg/L.

Las concentraciones de B^{+3} están dentro del rango de 2,50 – 379,00 $\mu\text{g/L}$ con una mediana de 11,00 $\mu\text{g/L}$; la mayoría de las muestras se encuentran por debajo de 184,00 $\mu\text{g/L}$, las concentraciones más elevadas se presentan en la muestra C6, ubicada en Uvita de Orotina, con un valor de 379,00 $\mu\text{g/L}$, alrededor del 52 % de los datos de B^{+3} superan el valor promedio global de 10 $\mu\text{g/L}$, mostrado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 141). Las concentraciones de Ba^{+2} varían en un rango de 1,74 – 526,76 $\mu\text{g/L}$, con una mediana de 45,63 $\mu\text{g/L}$, y la mayoría de los valores se sitúan por debajo de 229,06 $\mu\text{g/L}$, excepto la muestra C12, ubicada en Juanilama de Esparza, la cual tiene la concentración más elevada con 526,76 $\mu\text{g/L}$; aproximadamente el 56% de los datos supera el valor promedio global de 20 $\mu\text{g/L}$, indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 143).

Las concentraciones de Br^- se encuentran dentro del rango de 2,50 – 305,00 $\mu\text{g/L}$, con una mediana de 7,00 $\mu\text{g/L}$, y la mayoría de las muestras no sobrepasan los 33,00 $\mu\text{g/L}$, excepto la muestra C6, ubicada en Uvita de Orotina, la cual tiene la concentración más elevada con 305,00 $\mu\text{g/L}$; la mayoría de los datos se encuentran por debajo del valor promedio de 20 $\mu\text{g/L}$, solo el 16% de los datos superan este valor (ver anexos 6.6, figura 145). Los valores de Cu (total) se sitúan en el rango de 0,10 – 10,00 $\mu\text{g/L}$, con una mediana de 0,60 $\mu\text{g/L}$, y las muestras que tienen las concentraciones mayores por encima de 9,00 $\mu\text{g/L}$, son las muestras C16 ubicada en San Juan Grande de Esparza, la C18 localizada en Juanilama de Esparza y la C25 situada en Jesús María de San Mateo (ver anexos 6.6, figura 151), estos valores superan el valor promedio global de concentración de Cu (3 $\mu\text{g/L}$) en las aguas subterráneas (ver tabla 23), y forman parte del 24% de los datos que sobrepasan dicho valor.

Las concentraciones de F^- , varían dentro en el rango de 0,025 - 0,320 mg/L , con una mediana de 0,100 mg/L , la concentración más elevada fue encontrada en la muestra C6, ubicada en Uvita de Orotina, con un valor de 0,320 mg/L , este valor supera el valor promedio global de F^- (0,100 mg/L) indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 153). Las concentraciones de Fe (total) varían dentro del rango de 5,00 – 1113,00 $\mu\text{g/L}$, con una mediana de 5,00 $\mu\text{g/L}$, y la concentración más elevada fue encontrada en la muestra C15, ubicada en San Juan Grande de Esparza, con un valor de 1113,00 $\mu\text{g/L}$ (ver anexos 6.6, figura 155), este valor supera hasta 10 veces el valor promedio global de Fe (100 $\mu\text{g/L}$), ver tabla 23, de igual manera las muestras C4, C7, C19 y C23 superan dicho valor.

Los valores de concentración de Ge^{+4} varían en un rango de 0,02 – 0,37 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una mediana de 0,10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, y el valor más elevado fue encontrado en la muestra C25, ubicada en Jesús María de Orotina, con un valor de 0,37 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ver anexos 6.6, figura 157). Los valores de Li^{+} están dentro del rango de 0,10 – 11,60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una mediana de 1,70 $\mu\text{g}/\text{kg}$, y la muestra C16, ubicada en San Juan Grande de Esparza, alcanza el valor más elevado de 11,60 $\mu\text{g}/\text{L}$, este valor forma parte del 28 % de los datos que supera el valor promedio global de Li (3 $\mu\text{g}/\text{L}$) mostrado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 161).

Las concentraciones de Mn (total) varían dentro de un rango de 0,16 – 408,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una mediana de 17,12 $\mu\text{g}/\text{kg}$, las concentraciones más elevadas fueron detectadas en las muestras C7 y C19, ubicadas en Uvita de Orotina y Juanilama de Esparza, respectivamente; estas muestras tienen concentraciones de 327,92 y 408,05 $\mu\text{g}/\text{kg}$, las cuales superan más de 21 y 27 veces el valor promedio global de Mn (15 $\mu\text{g}/\text{L}$) indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 165). Los valores de Mo (total) varían en un rango de 0,05 – 1,50 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una mediana de 0,30 $\mu\text{g}/\text{kg}$, las concentraciones más elevadas fueron encontradas en las muestras C6 y C7, ubicadas en Uvita de Orotina, con concentraciones de 1,50 y 1,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente, las concentraciones son cercanas al valor promedio global de Mo (1,5 $\mu\text{g}/\text{L}$) mostrado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 167).

Las concentraciones de P (total) se encuentran en un rango de 5,0 – 346,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, con una mediana de 115,0 $\mu\text{g}/\text{kg}$, y las concentraciones más elevadas fueron detectadas en las muestras C4, ubicado en Mastate de Orotina, y la muestra C17 ubicada en Desmonte de San Mateo, en donde las muestras tienen concentraciones de 305,00 y 346,00 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivamente, las cuales superan más de 15 veces el valor promedio global de P indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 173). Los valores de Rb^{+} varían dentro del rango de 0,05 – 16,09 $\mu\text{g}/\text{L}$, con una mediana de 1,77 $\mu\text{g}/\text{L}$; el valor de concentración más elevado fue encontrado en la muestra C8, ubicada en Cascajal de Orotina, la cual tiene un valor de 16,09 $\mu\text{g}/\text{L}$, este y otros valores superan el dato promedio global de Rb, de 1 $\mu\text{g}/\text{L}$, indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 175).

Los valores de S total varían en el rango de 0,5 – 0,8 mg/L , con una mediana de 0,5 mg/L ; las concentraciones más elevadas fueron encontradas en las muestras C11 con 8 mg/L , y C15 con 7 mg/L , ubicadas en San Juan Chiquito y Esparza (cerca del río Barranca), respectivamente (ver anexos 6.6, figura 177). Los valores de concentración de Sc^{+3} se encuentran dentro del rango de 0,50 – 5,00 $\mu\text{g}/\text{L}$, con una mediana de 2,00 $\mu\text{g}/\text{L}$; el valor más elevado fue encontrado en la

muestra C2, ubicada en Macacona de Esparza, y en la muestra C19, ubicada en Juanilama de Esparza, ambos con concentraciones de 5,00 µg/L (ver anexos 6.6, figura 179).

Los datos de Si⁺⁴ se encuentran dentro del rango de 3396,00 – 35840,00 µg/L, con una mediana de 22419 µg/L, y las concentraciones más elevadas de Si, ubicadas dentro del ámbito de 34028,00 – 35840,00 µg/L, fueron encontrados en las muestras C5, C7 y C4, en todos pozos ubicados en Mastate, Ceiba y Uvita de Orotina, respectivamente, más del 50% de los datos supera el valor promedio de Si indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 181). Las concentraciones de Sr⁺² varían dentro de en un rango de 16,81 – 600,62 µg/L, con una mediana de 194,02 µg/L; las concentraciones más elevadas, ubicadas dentro del ámbito de 551,97 – 600,62 µg/L, fueron detectadas en las muestras C2 y C23, ambos pozos están ubicados en Macacona de Esparza y en Berlín de San Ramón, respectivamente, además, las concentraciones superan el valor promedio global de Sr de 400 µg/L indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 185).

Las concentraciones de U (total) varían dentro del rango de 0,01 – 0,28 µg/L, con una mediana de 0,01 µg/L; en general las concentraciones de U son relativamente bajas, y los valores más elevados (>0,1) fueron detectados en las muestras C4, C5 y C8 ubicadas en Mastate, Ceiba y Cascajal de Orotina, respectivamente, los valores de U se encuentran por debajo y cercanos a la concentración promedio global (0,5 µg/L) indicada en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 187). Las concentraciones de V (total) varían dentro del rango de 0,10 – 9,60 µg/L, con una mediana de 2,80 µg/L; las concentraciones más elevadas fueron detectadas en las muestras C3 y C5, ubicadas en Labrador de San Mateo y Ceiba de Orotina, respectivamente, estas muestras tienen concentraciones dentro del rango de 9,30 – 9,60 µg/L. Más del 50% de los datos supera el valor promedio de V (2 µg/L) de la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 189).

Los valores de concentración de Zn se encuentran dentro del rango de 0,25 – 188,40 µg/L, con una mediana de 2,80 µg/L, y las concentraciones más elevadas (>100 µg/L) fueron detectadas en las muestras C15 y C18, ubicadas en San Juan Grande y Juanilama de Esparza, respectivamente, estos valores junto con la muestra C23 superan el valor promedio de Zn de 20 µg/L, indicado en la tabla 23 (ver anexos 6.6, figura 191).

4.3.3. Análisis estadístico de los datos hidrogeoquímicos

Con el objetivo de estudiar con mayor detalle los datos químicos, fue realizado un análisis estadístico utilizando correlaciones estadísticas, como el coeficiente de correlación de Pearson, para identificar asociaciones hidrogeoquímicas entre las especies disueltas, también, el análisis de grupos o conglomerados “*cluster analysis*” para identificar grupos y zonas con distintas características hidrogeoquímicas.

4.3.3.1. Análisis de las correlaciones de Pearson de los datos hidrogeoquímicos

En la figura 78, se muestran algunas correlaciones de Pearson altas positivas entre los iones Na^+ , B^{+3} , Br^- , Cl^- y F^- ; los aniones Br^- , Cl^- y F^- comparten propiedades químicas que los catalogan como parte del grupo de los halógenos, así que no es extraño sus altas correlaciones; la correlación entre Na^+ y B^{+3} en esta agrupación de elementos podría estar asociada con la formación de sales como boratos, no obstante, con los datos obtenidos, y la escala de estudio, en esta investigación no es posible justificar con claridad esta correlación de elementos, para ello es necesario realizar un estudio más detallado. La correlación alta entre la Conductividad Eléctrica (CE) y los iones mencionados anteriormente, podría estar relacionada con la concentración de especies disueltas en el agua, sin embargo, la CE no presenta correlaciones altas con otras especies, lo cual puede deberse a que las especies iónicas Na^+ , B^{+3} , Br^- , Cl^- y F^- pueden formar compuestos de sales que influyen con mayor significancia en la CE, lo cual se refleja en la correlación positiva alta, sin embargo, las concentraciones de estas especies son relativamente bajas por lo que no tienen mucha influencia en las interacciones químicas.

Na+	0.89	0.97	0.96	0.75	0.87	0.21	0.74
	B+	0.84	0.84	0.70	0.81	0.30	0.73
		Br-	1.00	0.70	0.81	0.12	0.64
			Cl-	0.70	0.82	0.14	0.64
				F-	0.75	0.30	0.70
					CE	0.63	0.95
						Ca+	0.76
							Alca. total

Matriz de correlación.
Datos: 25.

Figura 78. Correlaciones de Pearson entre los iones Na⁺, B⁺, Br⁻, Cl⁻, F⁻ y Ca²⁺, junto con las variables de CE y alcalinidad total.

En la figura 79, se observan algunas correlaciones positivas altas entre elementos, como As-Fe (total) que se debe a dos muestras en específico la C4 y la C15, las cuales reportaron las concentraciones más elevadas de ambos elementos, principalmente la muestra C15 con las concentraciones de Fe (1113 µg/L) y As (8 µg/L) más elevadas con respecto al resto de los datos. En ambos casos se presenta este comportamiento de aumento en la concentración de ambos elementos; el resto de las muestras no muestran esta correlación positiva alta, de modo que los datos de la muestra C4 y C15, para estos elementos en específico, se pueden considerar como valores de influencia, ya que alteran la estadística de la población de datos.

De acuerdo con Castillo (2019) la solubilidad de la especie As⁺⁵ es controlada por la formación de óxidos de Mn, Fe y Ca, principalmente, bajo condiciones de alto oxígeno disuelto, pH con tendencia a lo alcalino (5-8) y alto potencial de oxidación-reducción (200-300 mV); por el contrario, la solubilidad de la especie As⁺³ es favorecida por condiciones reductoras (Adriano, 2001). Ambas muestras tienen potenciales redox menores a cero y contenidos bajos de oxígeno disuelto, la correlación entre Fe-As total en estas muestras, podría estar relacionada con aspectos mineralógicos de las rocas por donde circula el agua subterránea, entre ellas rocas sedimentarias (areniscas y lutitas) del Mb. Roca Carballo, y rocas volcánicas (lavas y tobas alteradas) del Grupo Aguacate, no obstante, para poder explicar y determinar mejor el origen de esta correlación es necesario realizar estudios más detallados en cada sitio de muestreo.

El Fe y el Zn totales presentan una correlación fuerte positiva (ver figura 79) dada por la muestra C15, el cual es la única que exhibe este comportamiento de alta concentración de Fe y Zn total, posiblemente se encuentre asociado con aspectos litológicos de las unidades litoestratigráficas donde fue perforado el pozo, específicamente se trata de areniscas y lutitas meteorizadas asociadas al Mb. Roca Carballo. La correlación alta positiva entre K^+ y Rb^+ se manifiesta mayoritariamente en toda la población de datos, por el contrario, las correlaciones de Fe-As y Fe-Zn son dadas por un valor de influencia, en este caso la muestra C15, la cual es la única que presenta este comportamiento de aumento tanto de Fe, As y Zn. El K y el Rb como elementos comparten propiedades químicas que los catalogan dentro del grupo de los metales alcalinos, a pesar de que el Na, Cs y el Li también pertenecen a este grupo, estos elementos no presentan correlaciones altas entre sí (ver figura 94) ni con el K^+ ni Rb^+ , solo la asociación Cs^+-Li^+ tienen una correlación alta de 0,8. Según Castillo (2019) el Rb es químicamente similar al potasio, y siempre se logra acomodar dentro de los retículos cristalinos de los feldespatos potásicos y micas, por lo que su presentación es muy pronunciada en los últimos cristalizados magmáticos, en particular en los de composición granítica. Además, Castillo (2019) explica que elementos como el Rb y el Cs pueden ser acumulados por las micas, además acompañan al K en los últimos filones hidrotermales, por ejemplo, en la adularia, que a la vez son característicos de muchas aguas minerales de este origen, mientras que, en el ambiente geoquímico secundario, estos elementos se incorporan a la solución acuosa por medio de la meteorización, el Rb y el Cs son absorbidos mayormente que el potasio por los sedimentos arcillosos.

La correlación alta positiva entre SO_4^- y S total, de 0.96, es debida a la estrecha relación química que existe entre ambas especies, ya que parte del S total detectado por el ICP-MS proviene del SO_4^- , además el cálculo de los moles del S provenientes del SO_4^- y el S total del ICP-MS son muy similares, es posible que hayan concentraciones de S provenientes de otras especies disueltas, sin embargo, eso no se puede determinar en esta investigación, y la alta correlación entre S total y SO_4^- nos podría indicar que la mayor parte del S total en disolución está ligado al SO_4^- (ver figura 79).

As+	0.70	0.08	0.12	0.55	0.24	0.31
	Fe+	-0.02	-0.02	0.75	0.40	0.52
		K+	0.96	-0.18	-0.25	-0.26
			Rb+	-0.14	-0.16	-0.16
				Zn+	0.32	0.44
					S+	0.96
						SO4-

Matriz de correlación.
Datos: 25.

Figura 79. Correlaciones de Pearson entre los iones As total, Fe total, K+, Rb+, Zn total, S total y SO4-2.

En la figura 80, se observan correlaciones altas negativas entre varios elementos y variables, estas correlaciones inversas describen un comportamiento opuesto, lo cual quiere decir que mientras un elemento y/o variable aumenta el otro disminuye. La correlación alta negativa entre el Al y pH indica que conforme aumentan las concentraciones de Al el pH disminuye, este comportamiento se evidencia con claridad en la muestra C24, una naciente ubicada en Dulce Nombre de San Mateo; en este sitio de muestreo se detectaron las concentraciones más altas de Al (0,68 mg/L) y más bajas de pH (4,18). La correlación inversa entre Al y pH se debe a que el Al puede formar compuestos con los iones de OH⁻ en un ambiente acuoso, esto juega un papel muy importante en las variaciones de pH, autores como Dobrzyński (2006) mencionan que la solubilidad del Al está regida principalmente por el pH, efectos del pH del agua y la hidrólisis de Al(H₂O)₆⁺³, como consecuencia de sus propiedades anfóteras, el Al muestra su máxima solubilidad en condiciones ácidas y básicas.

Además, Dobrzyński (2006) explica que en aguas subterráneas con pH por debajo de 6,7, la actividad del aluminio es usualmente controlada por la versión versátil de las formas de Al(OH)₃, en este caso este comportamiento de máxima solubilidad en pH ácidos es lo que refleja la correlación negativa alta entre Al y pH en la población estadística de datos, en donde la mayoría de los valores de pH se mantienen por encima de 6 y por debajo de 7,37; en estos casos la solubilidad del Al se ve reflejada en valores bajos, pues cuando el pH comienza a variar hacia tendencias más ácidas las concentraciones de Al tienen a aumentar. No se midieron pH básicos

en este estudio en particular, de modo que no se encontraron correlaciones altas positivas entre Al y pH, el cual es un escenario geoquímico que podría suceder.

Se obtuvo una correlación alta negativa entre F^- y Eh de -0.73 (ver figura 80), esta correlación indica que conforme las aguas se vuelven más oxidantes (valores de Eh positivos), disminuyen las concentraciones de fluoruro en el agua. No se han encontrado antecedentes o referencias de este comportamiento inverso entre el F^- y Eh en otros casos de estudio a nivel nacional y global, para dar una posible explicación a esta correlación es necesario realizar estudios más detallados y verificar con otras bases de datos si este comportamiento se repite en otras zonas, o si se da solo en áreas específicas, que pueden estar relacionadas con aspectos mineralógicos.

Por último, se obtuvo una correlación alta negativa entre la temperatura (T °C) y el oxígeno disuelto (OD), esto quiere decir que conforme aumenta la T disminuye el OD, lo cual es debido a que el oxígeno, al ser un gas su solubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura. Autores como Custodio & Llamas (1983) mencionan que el contenido de oxígeno disuelto en aguas profundas es pequeño o nulo, debido a que es consumido sin posibilidad de renovación, con algunas excepciones; no obstante, estos indicadores además podrían sugerir que las aguas con temperaturas altas y niveles bajos de OD pueden tener un origen más profundo, que el que se podría deducir del perfil litológico del pozo, considerando el complejo sistema de fallas y fracturas que caracteriza el área, no se descarta que haya ascenso y circulación de aguas profundas hasta niveles más superficiales, sin embargo esto es algo que se puede estudiar en el futuro mediante análisis de isótopos estables en el agua subterránea.

Al ⁺	-0.76	-0.35	0.31	-0.40	0.49
	pH	0.50	-0.39	0.43	-0.45
		F-	-0.73	0.46	-0.38
			Eh	-0.34	0.35
				T	-0.77
					OD

Matriz de correlación.
Datos: 25.

Figura 80. Correlaciones de Pearson entre Al³⁺, pH, F⁻, Eh, T °C y OD.

4.3.3.2. Resultados del análisis multivariado de grupos/conglomerados o “clúster” con los datos de aguas subterráneas

Al aplicar el método iterativo de análisis de grupos, conocido como K-media a los datos de aguas subterráneas, se identificaron cuatro grupos o conglomerados (ver figura 81), las muestras dentro de cada grupo comparten ciertas características geoquímicas entre sí, al mismo tiempo estas características sirven para diferenciar cada grupo identificado. El grupo 1, es la agrupación de muestras menos diferenciada y mayormente distribuida espacialmente, y está caracterizada por tener contenidos bajos a intermedios de todos los elementos químicos mayormente detectados en las aguas subterráneas, con excepción del SO₄⁻². Este grupo está conformado por 8 muestras (C1, C9, C10, C11, C18, C23, C24 y C25) las cuales captan diversas unidades litológicas como el Mb. Mata de Limón, Mb. Roca Carballo, depósitos aluviales del río Barranca, Fm. Tivives, dos nacientes que descargan en el Grupo Aguacate y un pozo que capta Aguacate. Los grupos 2 (verde), 3 (azul) y 4 (morado) fueron mejor identificados, y estos se describen a continuación.

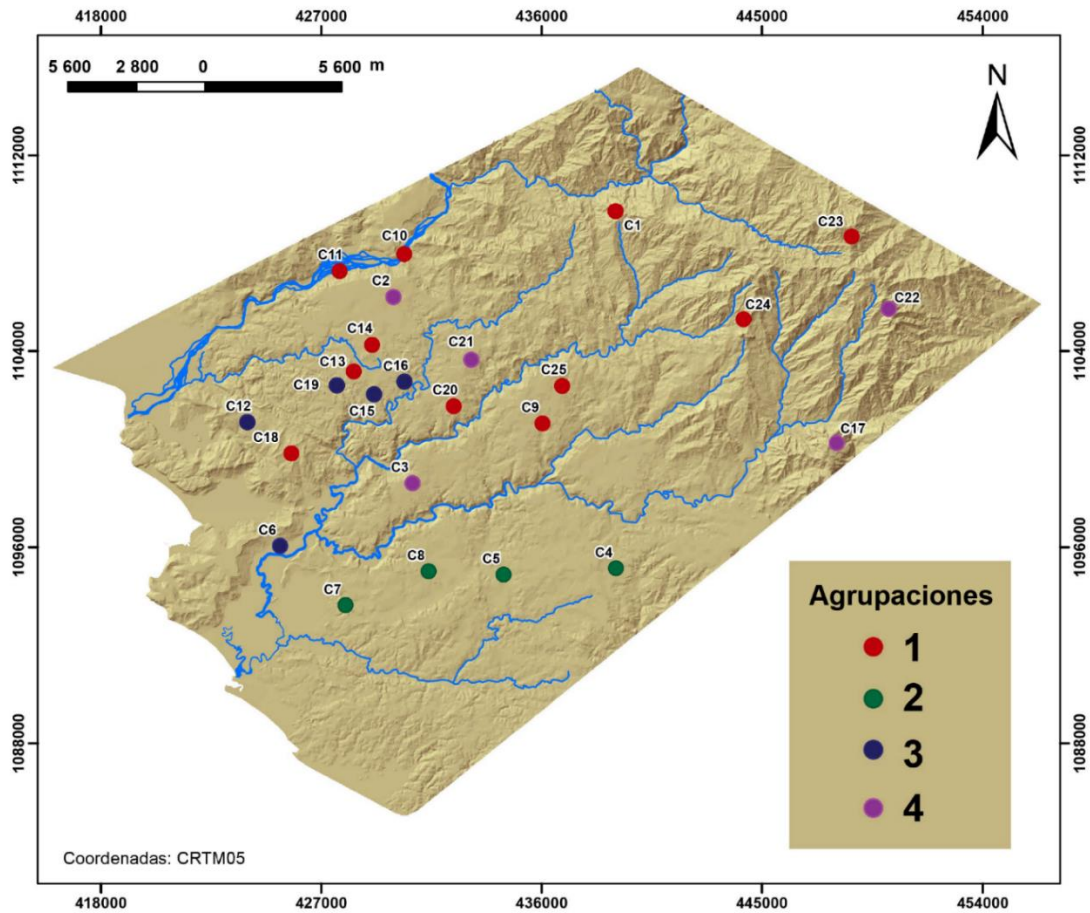


Figura 81. Mapa de análisis de grupos en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

4.3.3.2.1. Grupo 2

El grupo 2, identificado con color verde en el mapa de la figura 81, se ubica en el graben de Tivives y se caracteriza por presentar los contenidos más elevados de K^+ , Mg^{+2} , Mo total, Rb^+ , Si^{+4} , U total y V total; junto con el grupo 3 tienen los contenidos más elevados de As total, Fe total y Mn total, y uno de los contenidos más elevados de P (ver figura 82 y tabla 24), con respecto al resto de datos.

Tabla 24. Comparación entre los elementos asociados al grupo 2 respecto al resto de las agrupaciones.

Elemento	Grupo 2			Grupo 1	Grupo 3	Grupo 4
	Rango	Mediana	Media	Media	Media	Media
As total (µg/L)	1,30 – 5,70	2,45	2,97	0,99	3,08	0,62
Fe total (µg/L)	5,0 – 352,0	91,0	134,8	47,62	296,8	5,0
K⁺ (mg/L)	4,02 – 7,70	6,50	6,18	1,15	0,73	1,90
Mg⁺² (mg/L)	9,38 – 19,93	11,69	13,17	4,26	11,87	6,14
Mn total (µg/L)	9,86 – 408,05	85,20	147,08	21,75	166,86	7,69
Mo total (µg/L)	0,70 – 1,40	0,80	0,92	0,29	0,5	0,09
P total (µg/L)	87,0 – 305,0	220,5	208,2	86,38	45,6	227,6
Rb⁺ (µg/L)	8,06 – 16,09	11,12	11,60	2,24	1,20	3,61
Si⁺⁴ (µg/L)	31050 - 35840	34922	34183	14970	18939	24770
U total (µg/L)	0,01 – 0,28	0,18	0,16	0,03	0,02	0,04
V total (µg/L)	0,10 – 9,60	6,25	5,55	2,17	0,20	7,06

Elementos como el K y el Rb, son químicamente similares, de acuerdo con Castillo (2019), en el ambiente geoquímico secundario el Rb se moviliza junto con el K, los cuales pueden provenir de aluminosilicatos, feldespatos potásicos y micas en las rocas volcánicas. En el ambiente geoquímico secundario el Mg puede derivarse de la meteorización de los silicatos magnésicos y ferromagnesianos (Castillo, 2019). El Mo es movilizado en el ambiente geoquímico secundario o exógeno de meteorización, como ion molibdato (MoO_4^{2-}) y posiblemente como complejos orgánicos solubles (Rose *et al.*, 1979). El ión molibdato puede ser absorbido fuertemente por los óxidos de Fe y Al, aunque el hidróxido de Fe lo hace más fuertemente que el del Al y algunas arcillas, como la haloisita, la montronita y la caolinita (Adriano, 2001).

De acuerdo con Castillo (2019) la sílice (SiO_2) puede disolverse en un ambiente alcalino, a partir de los minerales silicáticos, formando aniones de hidrosilicato e hidrosoles, en donde las cantidades de sílice disuelta y coloidal que constituyen la solución acuosa por estos procesos son bastante pequeñas, en comparación con el contenido total de sílice en los silicatos que componen las rocas bajo los efectos de la meteorización.

En el ambiente geoquímico secundario de meteorización, el uranio es movilizado en la forma de los iones U_2O^{+2} , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$, $\text{UO}_2(\text{CO}_2)_2^{-2}$, $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{-2}$ en rocas, suelos y sedimentos fluviales; el U es más móvil en condiciones oxidantes que en condiciones reductoras, especialmente en

aguas ácidas o ricas en carbonato y en la forma de complejos orgánicos o partículas coloidales; en condiciones reductoras puede ser fuertemente adsorbido y absorbido por materia orgánica y por óxidos de hierro (Castillo, 2019). El V es movilizado en la forma de ion vanadato (VO_4^{-3}) que se mantiene en solución en un amplio rango de pH, por lo tanto, el V puede viajar considerables distancias en los suelos y en los sistemas acuáticos y puede ser inmovilizado por precipitados de óxidos de Fe y Mn (Castillo, 2019). La concentración de V típica en el agua de consumo humano es inferior a 1 $\mu\text{g/L}$ (Nordberg *et al.*, 2015).

De acuerdo con Wright & Belitz (2010) un estudio de V en aguas subterráneas realizado en California encontró que las concentraciones más altas de V estuvieron siempre asociadas con aguas en condiciones óxicas y alcalinas, en donde la distribución de las concentraciones significativas de V en el agua sugirió que provenían de rocas máficas y andesíticas, las actividades antropogénicas no parecieron ser un gran contribuyente de V en este estudio.

Con respecto al As, Adriano (2001) indica que este puede ser movilizado en dos formas As^{+3} y As^{+5} , donde el primero es más tóxico que el segundo y además es predominante en condiciones reductoras y es más móvil en sedimentos y aguas subterráneas.

De acuerdo con Custodio & Llamas (1983) el catión hierro puede provenir del ataque de silicatos ferríferos, ataque de sulfuros y óxidos de hierro, y del ataque de la mayoría de las rocas sedimentarias, por lo que muy lentamente y con carácter local procede del entubado de los pozos; su estabilidad depende fundamentalmente del potencial redox, se solubiliza y precipita con facilidad, en medios oxidantes sólo se tienen cantidades mínimas de Fe disuelto. En el ambiente geoquímico secundario o exógeno de la superficie terrestre, el elemento Mn es trasladado con movilidad baja a intermedia en el ambiente oxidante como ion Mn^{+4} (1963; Rose *et al.*, 1979). En el ambiente ácido y reductor de los pantanos orgánicos el ion Mn^{+2} , es movilizado más rápidamente; un gran número de elementos traza pueden ser precipitados o absorbidos por los óxidos de manganeso (Castillo, 2019).

De acuerdo con Castillo (2019), el P se presenta en la naturaleza en forma de fosfatos, en donde el mineral del grupo apatito es el más frecuente en la naturaleza, en especial es las rocas ígneas, pues contiene un 95% de la corteza terrestre. En el ambiente geoquímico secundario el P se moviliza en tres formas iónicas: PO_4^{-3} , HPO_4^{2-} y $\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$, su movilidad es intermedia a baja, limitada por la solubilidad de los fosfatos de calcio (Rose *et al.*, 1979).

El grupo 2 está conformado por las muestras C4, C5, C7 y C8, estas muestras presentan concentraciones de iones como K^+ (4,02 – 7,70 mg/L), Mg^{+2} (9,38 – 19,93 mg/L), P total (87 – 305 $\mu\text{g/L}$), Rb^+ (8,06 – 16,09 $\mu\text{g/L}$) y Si^{+4} (31,05 – 35,84 mg/L), las cuales superan los valores promedio globales mostrados en las tablas 22 y 23 para estos elementos en las aguas subterráneas. Algunas muestras como la C4 y C7 tienen concentraciones elevadas de Fe total (177 y 352 $\mu\text{g/L}$) y Mn total (134,38 y 408,05 $\mu\text{g/L}$), respectivamente, con respecto al valor promedio global de la tabla 12 para ambos elementos (Fe: 100 $\mu\text{g/L}$ y Mn: 15 $\mu\text{g/L}$); las muestras C4, C5 y C8 tienen concentraciones de V (5 – 9,6 $\mu\text{g/L}$) que sobrepasan el valor promedio global de 2 $\mu\text{g/L}$ (Turekian, 1967; Davis & DeWeist, 1966). Las concentraciones de As se encuentran en un rango de 1,3 – 5,7 $\mu\text{g/L}$, hay valores que superan el valor promedio global de As de 2 $\mu\text{g/L}$ (Turekian, 1967; Davis & DeWeist, 1966), sin embargo, las concentraciones de As en la zona no son altas y se mantienen por debajo de las normas establecidas por el Ministerio de Salud (decreto N°38924-S, 2015) y de la OMS (2008), bajo el umbral de 10 $\mu\text{g/L}$. las concentraciones de Mo (0,7 – 1,4 $\mu\text{g/L}$) y U (0,01 – 0,28 $\mu\text{g/L}$) se encuentran dentro de los rangos normales de concentración promedio global (ver tabla 20).

En general, de acuerdo con la información descrita anteriormente, los elementos que caracterizan al grupo 2 (ver figura 98) tienen sus orígenes en las rocas volcánicas del Grupo Aguacate, las muestras asociadas a este grupo (C4, C5, C7 y C8) captan únicamente litologías del Grupo Aguacate, específicamente se trata de lavas y tobas de acuerdo con los reportes de perforación del SENARA y AyA. Con respecto a los resultados químicos de los núcleos de perforación, descritos en la sección 6.2.2 de rocas, los núcleos de los pozos Uvita y Ceiba, ubicados en el graben de Tivives, tienen contenidos elevados de elementos como Fe, K, Mg, U y V (ver tablas 19 y 20); no se obtuvieron núcleos de perforación de lavas ubicadas en este sitio, pero de acuerdo con resultados analíticos de lavas muestreadas en otros sitios en afloramientos del Grupo Aguacate pueden tener contenidos elevados de Mn, P y U (ver tablas 16 y 17); elementos identificados en el grupo 2.

A pesar de que otros sitios de muestreo, que no pertenecen a este grupo en particular, fueron colectados en pozos que se encuentran en el Grupo Aguacate, estos no tienen concentraciones tan elevadas de los elementos mencionados anteriormente, es importante tener en cuenta que las muestras de esta agrupación se ubican en un contexto estructural dominado por una secuencia de fallas menores con dirección NE (Tivives, Trinidad, Diablo, Pozón y Coyote) como fue descrito anteriormente en la sección 4.6 de geología estructural. Las altas temperaturas

encontradas en estas muestras (>29,5 °C), incluyendo la temperatura más alta medida de 37,0 °C; debido a lo anterior, se considera que este complejo sistema estructural tiene una influencia directa o indirecta en las concentraciones elementales y parámetros medidos en las aguas subterráneas de este grupo, por ejemplo, una mezcla de aguas profundas con aguas más superficiales. Además, las aguas con temperaturas más elevadas tienen mayor facilidad para disolver los minerales de las rocas, y esto se ve reflejado en mayores concentraciones de las especies disueltas. No obstante, para trazar la procedencia de estas aguas, es necesario y recomendable realizar un estudio más detallado en la zona incluyendo análisis de isótopos estables en dichas aguas.

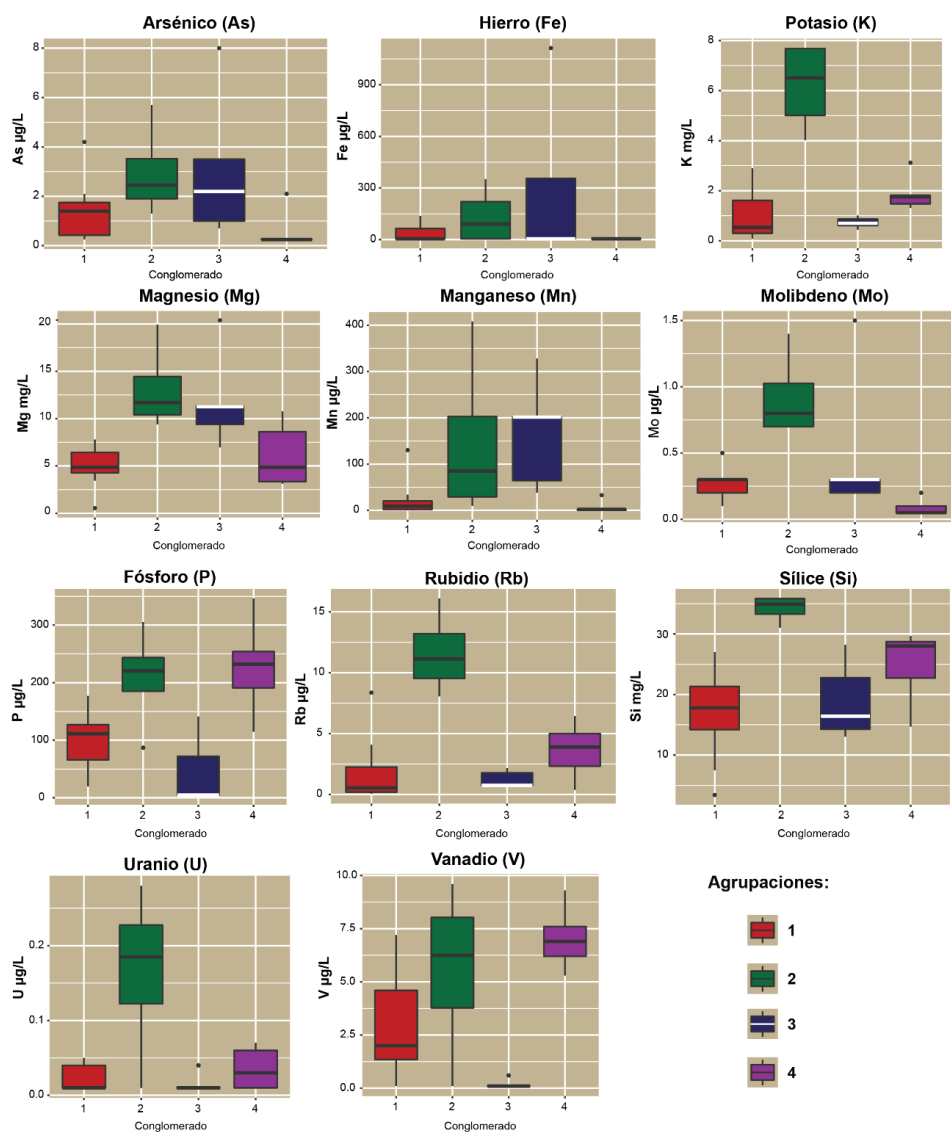


Figura 82. Elementos con concentraciones elevadas en el grupo 2 con respecto al resto de los grupos.

4.3.3.2.2. Grupo 3

El grupo 3, identificado con color azul en el mapa de la figura 81, se caracteriza por presentar los contenidos elevados de Ba⁺², B⁺³, Ca⁺², F⁻, Ge⁺⁴, Li⁺, Mn total, Fe total y Sr⁺² (ver figura 83 y tabla 25).

Tabla 25. Comparación entre elementos asociados con el grupo 3 respecto al resto de las agrupaciones.

Elemento	Grupo 3			Grupo 1	Grupo 2	Grupo 4
	Rango	Mediana	Media	Media	Media	Media
Ba ⁺² (µg/L)	1,82 – 526,76	166,55	185,68	65,24	49,77	61,86
B ⁺³ (µg/L)	12,0 – 379,0	74,0	134,6	32,06	11,50	3,4
Ca ⁺² (µg/L)	35,86 – 84,57	43,51	49,97	23,91	30,56	21,10
F ⁻ (µg/L)	0,11 – 0,32	0,15	0,19	0,09	0,13	0,09
Ge ⁺⁴ (µg/L)	0,15 – 0,27	0,20	0,21	0,10	0,13	0,04
Li ⁺ (µg/L)	1,30 – 11,60	4,90	5,52	1,19	1,55	1,28
Mn total (µg/L)	38,58 – 327,92	201,55	166,86	21,75	147,08	7,69
Fe total (µg/L)	5,0 – 1113,0	5,0	296,8	47,62	134,80	5,0
Sr ⁺² (µg/L)	69,21 – 429,77	328,97	251,77	189,32	252,9	278,7

De acuerdo con Castillo (2019), el Ba puede estar concentrado en el ambiente geoquímico secundario en los hidróxidos de manganeso, como el mineral psilomelana ((Ba,H₂O)₂Mn₅O₁₀), que puede existir en suelos y sedimentos fluviales; en el ambiente acuoso se moviliza como Ba⁺², es de movilidad intermedia limitada probablemente por la solubilidad de la barita. La concentración del Ba en los óxidos de manganeso hace que los depósitos sedimentarios de Mn sean altos en Ba (Castillo, 2019). El Boro puede existir en distintos ambientes geoquímicos, en los últimos estadios de la cristalización magmática, en las emanaciones volcánicas y en los depósitos evaporíticos, la turmalina es uno de los cristales más abundantes y relevantes que contienen boro y existen turmalinas sódicas, magnésicas y férricas, pero estos cristales cristalizan en rocas graníticas y pegmatíticas graníticas; también se puede encontrar en gases y aguas termales, comúnmente en la forma de ácido bórico (B(OH)₃), y combinado con el flúor en la forma de fluorboratos y ácido fluorhídrico (Castillo, 2019). No han sido cartografiadas rocas graníticas en la zona de estudio de la hoja topográfica Barranca, al menos no hasta el momento, sin embargo, es posible que existan dentro del Grupo Aguacate, tampoco han sido encontrados depósitos evaporíticos en el contexto geológico del área de estudio.

De acuerdo con Custodio & Llamas (1983), el catión calcio puede provenir de la disolución de calizas, dolomías, yeso y anhidrita, también del ataque de feldspatos y otros silicatos cálcicos, disolución de cemento calcáreo de muchas rocas, y concentración del agua de lluvia; está frecuentemente en estado de saturación y puede precipitarse con facilidad. De acuerdo con Castillo (2019), los principales minerales de flúor existen en cuatro formas: depósitos fumarólicos, depósitos neumatolíticos e hidrotermales, minerales accesorios y pegmatíticos, por ejemplo, biotita, muscovita, hornblenda, apatito, turmalina, topacio, flogopita y lepidolita; en el ambiente geoquímico secundario acuoso el flúor es movilizado en forma aniónica como F^- y en complejos catiónicos como flúor (Rose *et al.*, 1979).

De acuerdo con Castillo (2019), el Ge proviene de sulfuros polimetálicos y mineralizaciones hidrotermales; durante la meteorización el Ge tiende a ser transportado en la forma de sales solubles en la solución acuosa, y posteriormente, tiende a enriquecerse en los sedimentos hidrolizados y oxidados (arcillas, menas de hierro). Según Castillo (2019) el Li se presenta en algunos minerales aluminosilicáticos, cloruros, fluoruros y fosfatos, además del ambiente ígneo como parte de las estructuras silicáticas de los minerales fémcicos o máfcicos, ricos en magnesio y hierro como los piroxenos, anfíboles y micas, presentes en las rocas graníticas y sieníticas, en las pegmatitas asociadas a estas rocas y en las formadas en el ambiente hidrotermal. En el ambiente geoquímico secundario de meteorización, el Li es movilizado en el medio acuoso como ion litio (Li^+) y su movilidad es intermedia en los suelos y sedimentos fluviales (Castillo, 2019).

De acuerdo con Rankama & Sahama (1954), el Sr puede encontrarse en el ambiente geoquímico secundario de meteorización en los carbonatos, cloruros y sulfatos; junto con el Ba, están disueltos en soluciones acuosas, y este viaja en la forma del ion Sr^{+2} en los suelos, sedimentos fluviales y en las aguas. El Sr puede sustituir al Ca en las redes cristalinas de los minerales con calcio, debido a su similitud con el radio iónico, lo que genera que el Sr se encuentre muy concentrado en las rocas ígneas más ricas en Ca y en las rocas sedimentarias con carbonato de calcio (Castillo, 2019).

El grupo 3 está conformado por las muestras C6, C12, C15, C16 y C19; estas muestras tienen concentraciones de B^{+3} (12 – 379 $\mu\text{g/L}$), F^- (0,11 – 0,32 mg/L) y Mn tota (38,58 – 327,92 $\mu\text{g/L}$), que sobrepasan los valores promedio globales de estos elementos (ver tabla 23). Las concentraciones de Ba^{+2} (1,82 – 526,76 $\mu\text{g/L}$), Ca^{+2} (35,86 – 84,57 mg/L), Li^+ (1,3 – 11,6 $\mu\text{g/L}$), Fe total (5 – 1113 $\mu\text{g/L}$), Sr^{+2} (69,21 – 429,77 $\mu\text{g/L}$) y As total (0,7 – 8,0 $\mu\text{g/L}$), varían en los rangos definidos y no todas las muestras superan los valores promedio globales para cada elemento (ver

tablas 22 y 23). Las muestras que sobrepasan los valores promedio globales de Turekian (1967) y Davis & DeWeist (1966) son: C6 con concentraciones de Ba (229,06 µg/L), Li (3,7 µg/L) y Sr (429,77 µg/L); C12 con concentraciones de Ba (526,76 µg/L) y Ca (84,57 mg/L); la muestra C15 con concentraciones de Li (6,1 µg/L) y Fe (1113 µg/L); la muestra C16 con concentraciones de Ba (166,55 µg/L) y Li (11,6 µg/L), y la muestras C19 con concentraciones de Li (4,9 µg/L) y Fe (356 µg/L). Las concentraciones de As varían en un rango de 0,7 – 8,0 µg/L, a pesar de que algunas muestras superan el valor promedio global de 2 µg/L (Turekian, 1967; Davis & DeWeist, 1966), los valores se encuentran por debajo de la norma de 10 µg/L, tanto del reglamento del MINSA (decreto N°38924-S, 2015) como de la OMS (2008). Los valores de Ge⁺⁴ varían en un rango de 0,15 – 0,27 µg/L, no se tienen datos de promedios globales para comparar estos valores, no obstante, las muestras de este grupo presentaron los valores más elevados de Ge⁺⁴ con respecto al resto de las muestras.

Las muestras que conforman el grupo 3 (C6, C12, C15, C16 y C19), captan aguas que circulan principalmente en las unidades sedimentarias de la Fm. Punta Carballo, específicamente los miembros Mata de Limón y Roca Carballo; de acuerdo con los reportes de perforación, los pozos que captan el Mb. Mata de Limón (C6 y C12) se encuentran en rocas volcanoclásticas, areniscas finas, brechas y lutitas tobáceas con coloraciones moradas; los pozos que captan el Mb. Roca Carballo (C15, C16 y C19) se encuentran en areniscas de grano fino y lutitas, principalmente calcáreas. De acuerdo con Denyer *et al.* (2003) y Žáček *et al.* (2012), las rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo suelen tener cemento calcáreo, esta puede ser una posible fuente para las concentraciones elevadas de Ca⁺², Ba⁺² y Sr⁺² de las muestras de esta agrupación, además, de acuerdo con la descripción litológica del pozo C12, fueron encontrados fragmentos centimétricos y milimétricos de caliza a una profundidad aproximada de 56 hasta 79 m.

La presencia de Ge⁺⁴ en el agua subterránea de estas muestras podría estar relacionado con la existencia de materiales hidrolizados y oxidados, ya que las muestras presentan contenidos elevados de Fe total y Mn total, estos elementos se encontraron en concentraciones elevadas en las rocas sedimentarias muestreadas de los miembros Mata de Limón y Roca Carballo (ver tablas 16 y 17). Las concentraciones de F⁻, B⁺³ y Li⁺, pueden estar asociadas con la presencia de minerales asociados con el flúor, y por la adsorción del fluoruro por parte de sedimentos de grano fino durante la formación de las rocas sedimentarias. De acuerdo con Krauskopf (1967), el Li suele ser más alto en las rocas sedimentarias de grano fino, como las lutitas alrededor de un 60 mg/kg, comparadas con rocas volcánicas ácidas y máficas. Como fue explicado anteriormente,

estos elementos también pueden tener un origen derivado de gases volcánicos, no obstante, el origen de estos valores en la zona de estudio debe estudiarse con mayor detalle, ya que hasta el momento no hay referencias bibliográficas de la existencia de fumarolas en el área de estudio, no obstante, esto no implica que no existan. Aunado a lo anterior, es recomendable estudiar a detalle la zona, incluyendo análisis de difracción de rayos X en los núcleos de perforación, para determinar la posible existencia de minerales compuestos por estos elementos (F^- , B^{+3} y Li^+), junto con análisis de isótopos estables para determinar el origen de estas aguas.

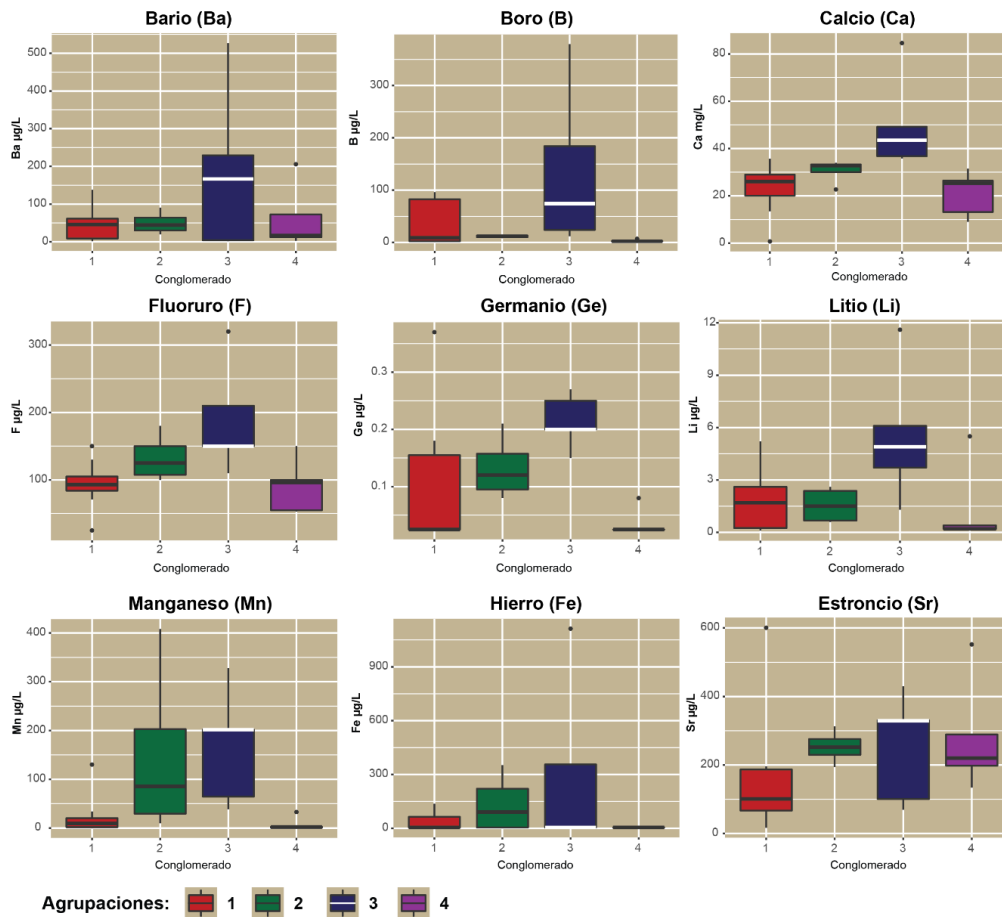


Figura 83. Elementos asociados con el grupo 3 en las aguas subterráneas.

4.3.3.2.3. Grupo 4

El grupo 4, identificado con color morado en el mapa de la figura 81, está conformado por las muestras C2, C3, C17, C21 y C22. Esta agrupación de muestras se caracteriza por tener concentraciones elevadas de NO_3^- , OD, P total y Sc^{+3} , con respecto al resto de los datos, además, tiene concentraciones elevadas de Si^{+4} y V total, por debajo del grupo 2 (ver figura 84 y tabla 26).

Tabla 26. Comparación entre los elementos asociados del grupo 4 respecto al resto de las agrupaciones.

Elemento	Grupo 4			Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
	Rango	Mediana	Media	Media	Media	Media
NO ₃ (mg/L)	0,14 – 4,39	1,67	2,00	1,30	0,31	0,01
OD (mg/L)	1,01 – 4,52	2,30	2,46	2,50	0,63	0,74
P (µg/L)	115,0 – 346,0	232,0	227,6	86,38	208,2	45,6
Sc (µg/L)	2 - 5	2	3	1,81	2,25	2,60
Si (µg/L)	14699 - 29682	28015	24770	14970	34183	18939
V (µg/L)	5,30 – 9,30	6,90	7,06	2,17	5,55	0,20

Los valores de concentración de NO₃⁻ se encuentran en el rango de 0,94 – 4,39 mg/L, son valores muy bajos los cuales indican que las aguas subterráneas estudiadas no han sido afectadas por procesos antrópicos de contaminación de nitratos. Los valores de OD se encuentran en un rango de 1,01- 4,52 mg/L, en general son valores bajos.

El grupo 4, junto con el grupo 2, tienen los contenidos más elevados de P total (115 – 346 µg/L) con respecto al resto de las muestras, estos valores de P total sobrepasan el dato promedio global de 20 µg/L (Turekian, 1967; Davis & DeWeist, 1966) mostrado en la tabla 23. El P de acuerdo con Castillo (2019), se presenta en la naturaleza en forma de fosfatos, en donde el mineral del grupo apatito es el más frecuente en la naturaleza, en especial es las rocas ígneas, pues contiene un 95% de la corteza terrestre, también, se puede encontrar en los fondos oceánicos por la acumulación de restos orgánicos, derivados principalmente de vertebrados más ricos en fósforo y de coloides de hidróxido de hierro (Fe(OH)₃) en los sedimentos marinos que producen algunos tipos de depósitos de minerales fosfáticos. Las muestras que conforman el grupo 4 son aguas que circulan en rocas sedimentarias del Mb. Roca Carballo, tobas e ignimbritas, y rocas volcánicas del Grupo Aguacate; por lo que se considera que este elemento podría tener un origen asociado con minerales fosfáticos presentes en las unidades litológicas mencionadas anteriormente, de momento, de acuerdo con la bibliografía existente de la geología de la zona, no se ha descrito la presencia de rocas fosfatadas en el área de estudio, como por ejemplo fosforitas.

Las concentraciones de Sc⁺³ se encuentran en un rango de 2 – 5 µg/L, no se tienen datos de valores promedio globales, ni información hidrogeoquímica a nivel nacional para comparar estos datos. De acuerdo con Krauskopf (1967), las concentraciones de Sc suelen ser más elevadas en rocas ígneas básicas como el basalto, con una concentración promedio de 38 mg/kg; en los

resultados de rocas, el Sc fue encontrado en concentraciones más elevadas en rocas del pozo Uvita, asociados con el Mb. Roca Carballo, y en las rocas volcánicas (lavas) del Grupo Aguacate, en condiciones más sanas, también fue encontrado Sc en concentraciones elevadas con respecto a otras unidades litoestratigráficas (ver tablas 16 y 17), de modo que las concentraciones del ión Sc^{+3} en las aguas subterráneas pueden estar asociadas con la geología de la zona.

El grupo 4 se caracteriza por tener concentraciones elevadas de Si^{+4} y V total, junto con el grupo 2, con respecto al resto de las muestras, las concentraciones de V varían en un rango de 5,3 – 9,3 $\mu g/L$, estas concentraciones superan el valor promedio global de 2 $\mu g/L$ (Turekian, 1967; Davis & DeWeist, 1966) indicado en la tabla 23. De acuerdo con la figura 99, el fondo geoquímico de V total es mucho más estrecho en el grupo 4, comparado con el grupo 2, que también tiene concentraciones elevadas de este elemento. Las concentraciones de Si^{+4} se encuentran en un rango de 14,69 – 29,68 mg/L , todas las muestras excepto la C22, sobrepasan el valor promedio global de Si de 16 mg/L (Turekian, 1967; Davis & DeWeist, 1966) indicado en la tabla 23. Ambos iones pueden tener un origen asociado con el tiempo de residencia del agua y a las condiciones geológicas.

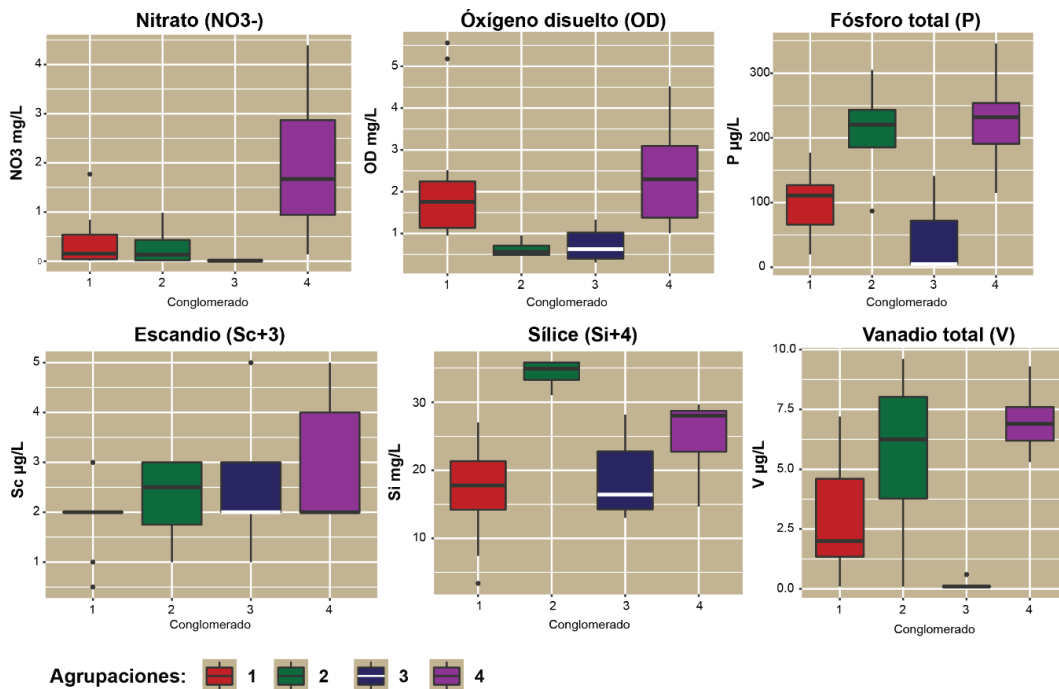


Figura 84. Elementos asociados con el grupo 4.

4.4. Caracterización de la interacción agua-roca

En esta sección, se realizaron modelamientos hidrogeoquímicos con los datos de cada pozo y manantial, con el fin de obtener los índices de saturación de cada sitio de muestreo, los resultados de este procesamiento se muestran en la tabla 27. En general los resultados obtenidos indican una sobresaturación del agua en casi todas las muestras, excepto en la muestra C24, la cual solo obtuvo solo valores subsaturados (negativos). Los minerales más comunes que podrían precipitar son: mica potásica (k) ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$) y cuarzo (SiO_2), los cuales fueron detectados en las 24 muestras. Otros minerales que se pueden formar, ya que presentan índices de saturación positivos, son: la gibsita ($Al(OH)_3$), excepto en las muestras C4, C5, C6, C8, C11, C12, C16, C19 y C20; la Montmorrillonita-Ca ($(Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$) aparece en la mayoría de las muestras, excepto en la C1, C6, C8, C11, C12, C16, C19, C20 y C22; y finalmente la calcedonia (SiO_2) fue obtenida en la mayoría de las muestras, excepto en la C1, C6, C10, C11, C12, C16, C20, C22 Y C23.

Minerales como la goetita ($FeOOH$) y la hematita (Fe_2O_3) podrían precipitarse en todas las muestras, excepto en la muestra C21; también la Caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) únicamente no fue obtenida en la muestra C6. La illita ($(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$) solo se formaría en las muestras C2, C3, C7, C9, C13 y C17; el hidróxido de hierro III ($Fe(OH)_3$) fue obtenido en las muestras C6, C7, C9, C15 y C19. Solo las muestras C7 y C9 presentan sobresaturación de hidroxiapatito ($Ca_5(PO_4)_3OH$); solo la muestra C7 tiene sobresaturación de rodocrosita ($MnCO_3$), y el talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) solo fue detectado en las muestras C7 y C8.

Principalmente los minerales formados por hidróxidos de aluminio-hierro y silicatos fueron los que presentaron sobresaturación en la mayoría de las muestras; no obstante, para que se lleven a cabo procesos de precipitación del mineral, es necesario que las aguas subterráneas de cada sitio de muestreo cumplan con ciertas condiciones de pH, Eh y temperatura para que pueda ocurrir el proceso. Como fue mencionado en la sección 5.1.4.3 de la metodología, se analizaron los diagramas de estabilidad termodinámica, o diagramas de *Pourbaix* (pH-Eh), para cada especie mineral sobresaturada, utilizando los parámetros de pH y Eh medidos en cada sitio de muestreo, junto con la temperatura promedio, esto con el fin de determinar si existe la posibilidad de que estos minerales puedan precipitar en las aguas subterráneas estudiadas.

En todos los sitios de muestreo de agua subterránea, se presenta sobresaturación y por lo tanto podrían formarse distintos minerales, ya que tienen las condiciones de Eh, pH y temperatura propicias para su formación, tal y como se ilustra en las figuras 85 y 86. Sin embargo, estos resultados son basados en probabilidades de formación del mineral, el diagrama de estabilidad refleja la estabilidad termodinámica del mineral, no obstante, para comprobar la formación del mineral en el ambiente geoquímico secundario acuoso es necesario realizar estudios más detallados con análisis microscópicos, como Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y análisis de Difractometría de Rayos X. No fue posible realizar el diagrama de *Pourbaix* de la montmorillonita-Ca, debido a que el programa no trae la opción de modelar esa especie mineral, la montmorillonita es una arcilla muy compleja la cual, al igual que los demás minerales, deben de estudiarse con mayor detalle.

Tabla 27. Resultados de los índices de saturación obtenidos en el modelamiento hidrogeoquímico de las aguas subterráneas del área de estudio.

Muestra	Gibbsite	Goetite	Hematite	Mica-K	Caolinite	Quartz	Montmorillonite-Ca	Calcite	Illite	Hydroxapatite	Rhodochrosite	Talc
C1	0,10	5,71	13,42	2,46	1,81	0,39	-0,06	-0,04	-2,19	-2,68	-3,47	-4,91
C2	1,82	3,97	9,97	8,86	5,75	0,64	4,67	0,22	2,65	-5,92	-3,30	-7,24
C3	1,15	3,19	8,40	6,87	4,35	0,61	3,00	0,19	1,04	-7,28	-3,27	-7,75
C4	-0,20	3,56	9,14	4,28	1,81	0,69	0,43	0,27	-0,60	-1,31	-0,69	-2,00
C5	-0,33	4,89	11,80	3,83	1,56	0,69	0,10	0,28	-1,00	-2,11	-2,02	-2,79
C6	-0,82	0,31	2,67	0,78	-0,28	0,26	-2,45	-0,15	-3,66	-4,76	-0,36	-2,63
C7	0,05	6,20	14,43	5,55	2,25	0,65	1,04	0,24	0,46	0,45	0,07	0,79
C8	-0,48	5,33	12,72	3,64	0,95	0,52	-0,57	0,13	-1,18	-0,37	-0,96	0,24
C9	0,76	5,83	13,68	6,59	3,23	0,43	1,90	0,01	0,99	0,89	-0,23	-1,07
C10	0,81	2,83	7,67	5,57	3,07	0,31	1,29	-0,11	-0,18	-4,41	-3,68	-6,09
C11	-0,12	2,87	7,76	2,72	1,30	0,36	-0,74	-0,06	-2,31	-4,96	-3,22	-6,33
C12	-0,40	4,85	11,72	1,26	0,53	0,25	-1,61	-0,17	-3,26	-5,12	-1,20	-3,69
C13	1,71	3,00	8,01	8,39	5,45	0,60	4,23	0,18	2,23	-7,66	-2,01	-7,56
C14	0,47	5,30	12,62	4,09	2,79	0,51	1,26	0,09	-0,80	-3,18	-1,66	-4,06
C15	0,26	3,03	8,09	4,59	2,49	0,56	1,08	0,15	-0,41	-1,82	-0,59	-2,53
C16	-0,57	1,89	5,81	1,47	0,42	0,36	-1,56	-0,05	-2,99	-4,96	-1,16	-2,85
C17	1,15	1,55	5,10	7,14	4,41	0,64	3,00	0,22	1,11	-7,80	-3,77	-9,40
C18	0,35	3,18	8,38	3,89	2,40	0,43	0,78	0,02	-1,14	-2,87	-3,43	-4,67
C19	-0,24	3,27	8,56	2,86	1,35	0,49	-0,30	0,08	-1,78	-1,63	-0,31	-2,44
C20	-0,06	1,41	4,85	3,03	1,48	0,37	-0,32	-0,04	-1,78	-1,23	-3,31	-2,81
C21	0,56	-2,82	-3,62	4,13	2,95	0,49	0,93	0,08	-1,52	-13,32	-2,76	-13,20
C22	0,07	4,28	10,55	3,68	1,74	0,40	-0,13	-0,04	-1,47	-1,74	-3,65	-4,93
C23	1,09	1,57	5,14	5,12	3,20	0,10	1,08	-0,34	-0,79	-4,80	-2,19	-8,40
C24	-0,55	-1,08	-0,17	-3,61	-0,74	-0,23	-5,08	-0,67	-8,91	-31,69	-5,46	-27,72
C25	0,52	1,62	5,27	4,96	2,97	0,55	1,25	0,13	-0,62	-8,98	-2,51	-9,02

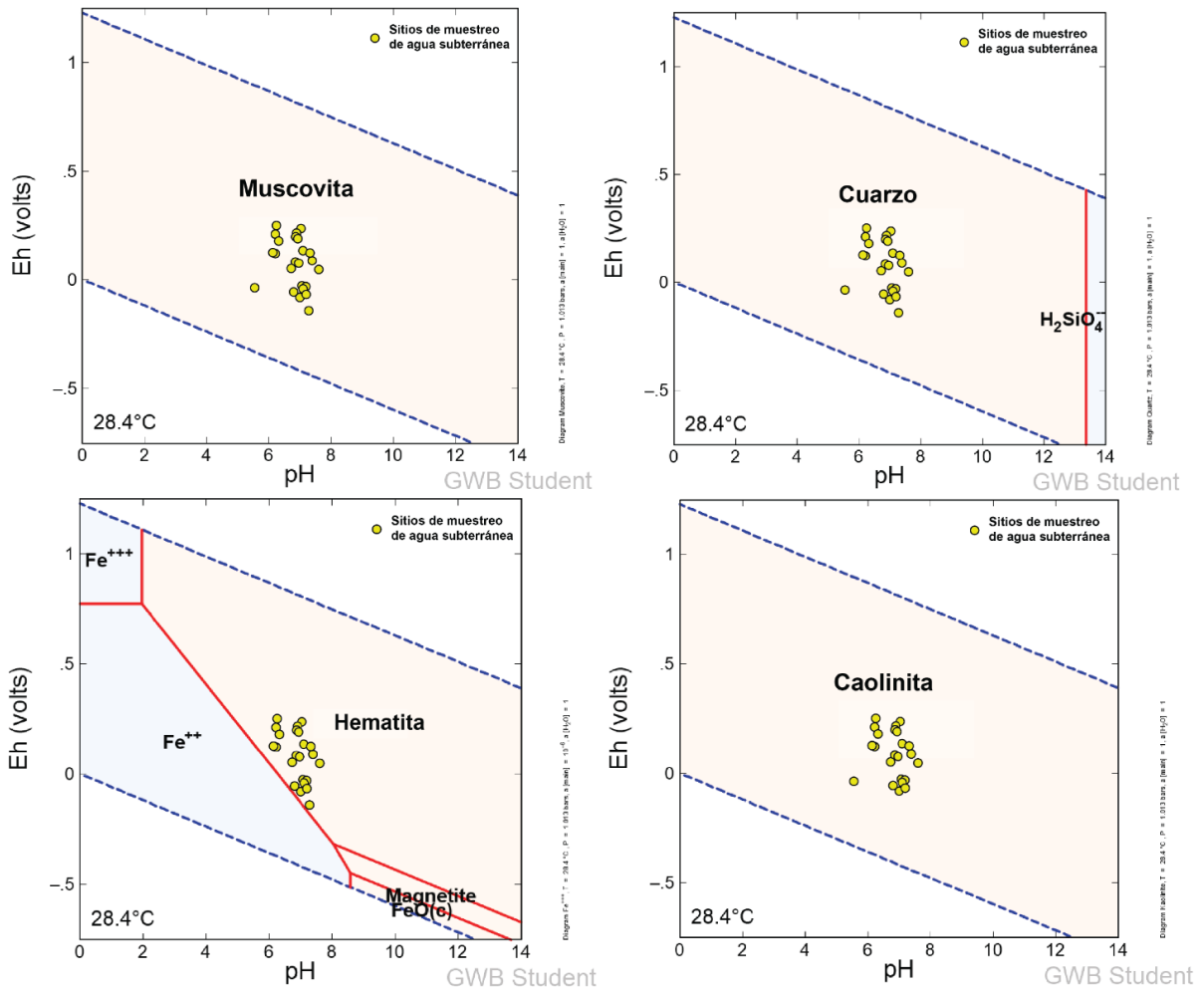


Figura 85. Diagramas de estabilidad termodinámica (Pourbaix) de la muscovita, cuarzo, hematita y caolinita.

La mayoría de las muestras de agua subterránea estudiadas presentan sobresaturación de los minerales mostrados en la figura 85. Dentro de los minerales se encuentra la muscovita ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), el cual es un aluminosilicato de potasio y aluminio, el cuarzo (SiO_2) es un silicato y uno de los minerales más abundantes en la corteza, la hematita (Fe_2O_3) un óxido de hierro y la caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) un mineral silicático arcilloso. En cuanto a la goetita, las mismas muestras que tienen sobresaturación de hematita tienen sobresaturación de goetita, de acuerdo con Garrels (1960), la goetita tiene una asociación natural muy cercana con la hematita en minerales de hierro sedimentarios, lo que indica que la hematita y la goetita son casi igualmente estables en soluciones acuosas de baja temperatura. Debido a lo anterior, solo fue utilizado el diagrama de la hematita para hacer referencia a la goetita, ya que las mismas muestras presentan índices de saturación positivos para ambos minerales (ver tabla 27), y de acuerdo con el diagrama estas muestras

tienen las condiciones de Eh, pH y temperatura para que el mineral pueda precipitar, como una probabilidad, la cual debería ser probada con estudios más detallados.

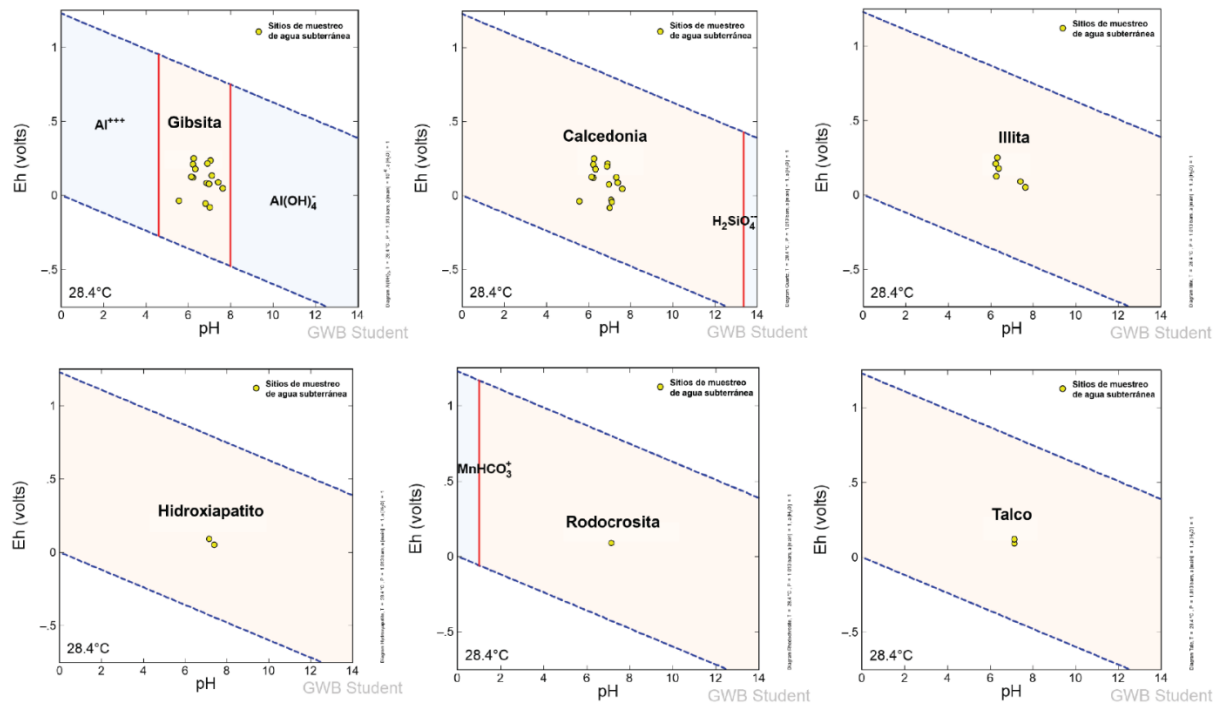


Figura 86. Diagramas de estabilidad termodinámica (*Pourbaix*) de la gibsita, calcedonia, illita, hidroxiapatito, rodocrosita y talco.

Los minerales de la figura 86, se presentan en una cantidad de muestras más restringidas que los minerales anteriores, principalmente el hidroxiapatito, la rodocrosita y el talco. La gibsita es un hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) producto de la meteorización de minerales aluminicos, este mineral se presenta sobresaturado en muestras que captan aguas que circulan por diversas unidades litoestratigráficas como los miembros Roca Carballo y Mata de Limón, Fm. Orotina, Grupo Aguacate, Fm. Tivives y depósitos aluviales.

La illita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) es mineral silicático arcilloso del grupo de las micas, este mineral fue detectado sobresaturado en muestras de agua subterránea que captan el Mb. Roca Carballo, Fm. Orotina, Grupo Aguacate y Fm. Tivives. La calcedonia, cuya fórmula es igual a la del cuarzo (SiO_2), pero se presenta en una variedad microcristalina de este, fue detectado en muestras que captan los miembros Roca Carballo y Mata de Limón, Fm. Orotina, Fm. Tivives y Grupo Aguacate.

El hidroxiapatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) es un mineral formado por fosfato de calcio, el cual solo fue detectado sobresaturado en las muestras C7 y C9, las cuales captan litologías del Grupo Aguacate y la Fm. Tivives. La rodocrosita (MnCO_3), un carbonato de manganeso fue

detectado sobresaturado en la muestra C7, la cual capta el Grupo Aguacate, esta muestra tiene la particularidad de presentar las concentraciones más altas de Mn con 408,05 µg/L. El talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), es un mineral filosilicato formado a partir de la alteración de silicatos de magnesio, este mineral se encuentra sobresaturado en las muestras C7 y C8, ambas captan litologías del Grupo Aguacate.

Todos los minerales mencionados anteriormente, con posibilidades de sobresaturación en las muestras de agua subterránea estudiadas, se derivan de modelos hidrogeoquímicos basados en los datos obtenidos en esta investigación, no obstante, es recomendable estudiar más a detalle cada sitio de muestreo incluyendo análisis de difracción de rayos X de muestras de núcleos de perforación, para determinar si efectivamente estos minerales han precipitado en este contexto hidrogeológico e hidrogeoquímico.

4.5. Comparación de resultados con valores guía

Los estudios geoquímicos ambientales tienen una gran utilidad en la detección de valores normales o de fondo geoquímico, transicionales superiores e inferiores y extremos, obtenidos durante el análisis estadístico de los datos, para compararlos con umbrales ambientales o “valores guía”. Es importante indicar que no existe información oficial relativa a valores guía de elementos, de importancia ambiental geogénica o antrópica, en sedimentos fluviales de Costa Rica, por lo que no ha sido posible establecer zonas de riesgo ambiental en la zona, dictados por las autoridades de cada país. En Costa Rica, el Ministerio de Salud es el ente encargado de determinar los valores guía tanto en suelos como en aguas.

Lo que existe a nivel de país es el decreto ejecutivo N°37757-S (2013), donde se indican valores máximos admisibles en suelos únicamente, de manera que no es compatible comparar los resultados obtenidos en sedimentos fluviales con los valores guía en suelos, ya que hay que considerar que existen diferencias entre los suelos y los sedimentos fluviales, el sedimento fluvial se encuentra en un ambiente más dinámico controlado principalmente por la erosión hídrica, y hasta cierto grado es influenciado por las condiciones químicas del agua superficial como el pH, conductividad eléctrica, la temperatura y el potencial redox, también por factores tales como, la presencia de materia orgánica y ciertos tipos de óxidos que absorben y coprecipitan elementos químicos. Las concentraciones de elementos químicos en sedimentos fluviales de ciertos ambientes podrían ser superiores, para algunos elementos, a las concentraciones en los suelos,

dependiendo de la cercanía de la fuente; en los suelos ocurren otros procesos que de igual manera modifican las concentraciones de elementos químicos, no solo considerando la roca parental que origina el material, también el pH, la materia orgánica, procesos de adsorción y lixiviación, movilización de suelos, presencia de materia orgánica, tipos de arcillas y bioturbación entre otros.

Los valores guía del decreto ejecutivo N°37757-S (2013) están basados en suelos, de modo que los resultados obtenidos en sedimentos fluviales no son comparables debido a los factores discutidos con anterioridad. Idealmente tanto para comparar suelos como sedimentos fluviales, desde el punto de vista geogénico, se debe considerar un rango o fondo geoquímico, no un umbral o valor fijo, por ello es tan importante que existan estudios a escala país como el Atlas Geoquímico de Costa Rica vol.1, basado en suelos, de Castillo (2019), donde se establecen los valores de fondo geoquímico considerando los elementos geológicos y geoquímicos del territorio nacional, este mismo procedimiento debería ser realizado a escalas menores para determinar con mayor detalle el fondo geoquímico de cada elemento.

En la tabla 28 se muestran los resultados obtenidos de los análisis del agua subterránea y su respectiva comparación con el decreto N°38924-S (2015) del Ministerio de Salud, y las guías para la calidad del agua potable de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2008) y las guías de calidad del agua de la Agencia de Protección Ambiental (EPA, 2018). Con respecto al decreto N°38924-S (2015), se identifican varios elementos que sobrepasan los niveles de alerta y algunos niveles admisibles, la muestra C6 “Pozo Incop N°3” ubicado en las cercanías de Uvita de Orotina, propiedad del Acueductos y Alcantarillados (AyA), tiene concentraciones de Cl⁻ (95,00 mg/L) y Na⁺ (195,07 mg/L) que sobrepasan el nivel de alerta (25 mg/L) del reglamento del Ministerio de Salud, no obstante se considera potable, debe vigilarse en el tiempo si hay un aumento en estos parámetros. La muestra C16 “Pozo el tigre” ubicado en San Juan Grande de Esparza, propiedad de la Asada de San Juan Grande, tiene una concentración de Na⁺ (27,17 mg/L) que sobrepasa el valor alerta (25 mg/L) del Ministerio de Salud, al igual que la muestra C18 “Pozo El Edén” ubicada en Juanilama, propiedad de la Asada de Juanilama, que sobrepasa el valor alerta de Na⁺ (25 mg/L) del mismo reglamento con una concentración de 45,12 mg/L, en ambos sitios debe darse un control periódico para detectar a tiempo si hay aumento en las concentraciones de estos parámetros y tomar las medidas correctivas adecuadas.

La muestra C24, fue recolectada en una captación de un manantial propiedad de la Asada de Dulce Nombre de San Mateo, donde la concentración de Al^+ (0,68 mg/L) sobrepasa el valor máximo admisible (0,2 mg/L) del reglamento del Ministerio de Salud, esta concentración de Al supera más de 3 veces el valor límite, por lo que se le debe prestar mucha atención y corregir el problema, una posible solución es la instalación de un filtro selectivo para el Al en el agua. Autores como Nordberg et al. (2015) describen el Al como un neurotóxico, que puede producir problemas renales y se sospecha que puede tener una relación con enfermedades como el Alzheimer, fibrosis pulmonar, cáncer y la enfermedad isquémica del corazón, no obstante, aún no existen investigaciones contundentes.

Tres muestras sobrepasan el valor admisible de Fe (0,3 mg/L) del reglamento del Ministerio de Salud, estas corresponden con los pozos C4 “Pozo El Rincón N°2”, con una concentración de 0,35 mg/L, propiedad del AyA ubicado en Mastate de Orotina; la muestra C15 “Pozo don Fernando”, con una concentración de 1,11 mg/L, propiedad de la Asada de San Juan Grande ubicado en San Juan Grande de Esparza; y la muestra C19 “Pozo La Plaza”, con una concentración de 0,36 mg/L, propiedad de la Asada de Juanilama ubicado en Juanilama de Esparza.

Con respecto al reglamento de guías para la calidad del agua potable de la OMS, solo fue identificado un valor muy cercano al valor guía de Mn (0,4 mg/L) y corresponde con la muestra C7 “Pozo Uvita La Trinidad” propiedad del AyA ubicado en Uvita de Orotina, el cual tiene una concentración de Mn de 0,41 mg/L. De acuerdo con los valores máximos admisibles del reglamento de la EPA (2018), se identifican varias muestras que sobrepasan estos valores para elementos, por ejemplo, la muestra C24 (0,68 mg/L) sobrepasa el rango valores admisibles de Al (0,05-0,2 mg/L), las muestras C4 (0,352 mg/L), C15 (1,113 mg/L) y C19 (0,356 mg/L) superan el valor admisible para Fe (0,3 mg/L), y las muestras C4 (0,134 mg/L), C6 (0,202 mg/L), C7 (0,408 mg/L), C9 (0,130 mg/L), C12 (0,064 mg/L), C15 (0,201 mg/L) y C19 (0,328 mg/L) superan el valor admisible para Mn (0,05 mg/L). Es importante considerar que instituciones como la EPA en los Estados Unidos, realizan estudios muy detallados de la calidad de las aguas, y definen valores de fondo geoquímico relacionados con las distintas unidades litoestratigráficas que conforman el territorio. Lo recomendable es que se realicen este tipo de estudios en las aguas subterráneas de Costa Rica, y que se establezca una red de monitoreo de la calidad de las aguas, donde los datos puedan ser procesados estadísticamente para definir y caracterizar geoquímicamente zonas con respecto a las distintas unidades litoestratigráficas que conforman el territorio nacional.

Tabla 28. Comparación de los resultados obtenidos en las aguas subterráneas del área de estudio con valores guía de los reglamentos ambientales del MINSA, OMS y EPA.

Elemento	Valores obtenidos en aguas subterráneas		Valores guía para la calidad del agua potable en Costa Rica (No. 38924-S, 2015)		Guías para la calidad del agua potable (OMS, 2008)	Normas para el Agua Potable y advertencias sanitarias EPA (2018)
	Mediana (mg/L)	Rango (mg/L)	Valor alerta CR (mg/L)	Valor admisible CR (mg/L)	Valor de guía OMS (mg/L)	Nivel máximo admisible EPA (mg/L)
Al	0,003	0,0005 – 0,68	-	0,2	-	0,05 – 0,2
As	0,0014	0,00025 – 0,008	-	0,01	0,01	0,01
B	0,011	0,0025 – 0,379	-	-	0,5	-
Ba	0,046	0,0017 – 0,527	-	-	0,7	2
Ca	28,32	13,13 – 84,57	-	100	-	-
Cl	3,00	0,50 – 95,00	25	250	-	250
Cu	0,0006	0,0001 – 0,01	1,0	2,0	-	1,0
Cr	0,0005	0,0005 – 0,0047	-	-	-	0,1
F	0,00012	0,00002 – 0,00032	-	0,7 – 1,5	1,5	2,0
Fe	0,098	0,005 – 1,113	-	0,3	-	0,3
K	1,95	0,08 – 7,7	-	10	-	-
Mg	7,93	0,54 – 20,39	30	50	-	-
Mn	0,017	0,0001 – 0,41	0,1	0,5	0,4	0,05
Mo	0,0003	0,00005 – 0,0015	-	-	0,07	-
Na	9,10	0,84 – 195,07	25	200	-	-
NO3	0,14	0,01 – 4,39	25	50	50	-
Pb	0,0002	0,0002 – 0,0013	-	-	-	0,015
Se	0,0005	0,0005 – 0,0031	-	-	-	0,05
Sb	0,00005	0,00005 – 0,001	-	-	-	0,006
SO4	3,20	0,50 – 23,00	25	250	-	250
TI	0,00001	0,00001 -0,00005	-	-	-	0,002
U	0,00001	0,00001 – 0,00028	-	-	0,015	0,03
Zn	0,0028	0,00025 – 0,188	-	3,0	-	5

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1. Conclusiones

Se encontraron concentraciones anómalas de varios elementos en tres muestras puntuales; la muestra SD.9 ubicada en el río Esparza, la cual tiene una concentración anormal de Hg; la muestra SD.30, ubicada en el río Machuca, con valores elevados de Au y Ag, que reflejan la existencia de mineralizaciones aguas arriba; y la muestra SD.49, ubicada en la quebrada Turbina, la cual tiene valores extremos superiores de Ag, As, Au, Hg, Sb, Ti, Tl, V y Zn. Esta muestra (SD.49) podría no solo reflejar una mineralización existente en la zona, sino también estar asociada con depósitos de antiguos relaves derivados de extracción aurífera, por lo tanto, puede tener una posible influencia antrópica relacionada con el manejo inadecuado de depósitos o relaves de minas, no obstante, son necesarios estudios más detallados para corroborar o descartar esta hipótesis. Aunado a lo anterior, no fueron encontrados valores tan elevados de As en el río Machuca como los detectados por el estudio de Los Álamos (1987) de 3175 mg/kg, de acuerdo con nuestros datos los valores más elevados de As encontrados en la subcuenca del río Machuca rondan los 67,80 mg/kg, estas diferencias pueden deberse a las distintas metodologías de muestreo aplicadas entre ambos estudios, las cuales fueron descritas en la sección 4.1.3.

Por medio de los patrones geoquímicos de concentración de elementos en sedimentos fluviales se delimitaron tres principales zonas. Una de ellas se ubicada en el sector noreste del área de estudio, en los alrededores de San Mateo y Desmonte, se caracteriza por presentar patrones geoquímicos con concentraciones elevadas de Au, Ag y As, que reflejan una mineralización en las rocas presentes en la zona de estudio. Una segunda zona ubicada en la parte norte del área de estudio, en los alrededores del río Jesús, caracterizada por presentar patrones geoquímicos con concentraciones elevadas de elementos como S, Se, Te, Bi y Mo, probablemente asociados a alteraciones metasomáticas por hidrotermalismo en rocas del Grupo Aguacate. La tercera zona se ubica en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, y está caracterizada por presentar patrones geoquímicos con contenidos elevados de Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Th, Ti, Tl, V y U; estos corresponden con concentraciones que no pudieron ser asociadas con alguna unidad litoestratigráfica ubicada en ese sector. Lo anterior debido a la baja cantidad de muestras de roca colectadas en ese sector, adicionalmente, las concentraciones de esos elementos en sedimentos fluviales son

mucho mayores que las detectadas en rocas de las distintas unidades litoestratigráficas, y podrían tener un origen asociado con una anomalía hidromórfica o de fuga, tomando en cuenta el complejo sistema de fallas que conforman el graben de Tivives, estos patrones podrían sobreponerse con los patrones ya existentes de origen superficial.

Como no se cuenta con un reglamento de valores guía de elementos en sedimentos fluviales, no fue posible comparar los resultados de estos. No es compatible comparar los resultados de sedimentos fluviales con el decreto ejecutivo N°37757-S “Reglamento sobre valores guía en suelos para descontaminación de sitios afectados por emergencias ambientales y derrames”, ya que el suelo y el sedimento son materiales distintos.

Con el análisis de grupos o “*clúster analysis*” realizado en sedimentos fluviales se obtuvo como resultado la identificación de 4 grupos principales, donde el primer grupo, ubicado en la parte sur de la cuenca del río Jesús María, se caracteriza por presentar las concentraciones más elevadas de Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Pb, Sc, Th, Ti, Tl, V, U, Ba y La. El segundo grupo, principalmente ubicado en la cuenca Barranca y en el sector este de la cuenca del río Jesús María, se caracteriza por concentraciones intermedias de todos los elementos analizados. El tercer grupo, ubicado principalmente a lo largo del río Machuca y en el sector noreste de la cuenca del río Jesús María, se caracteriza por presentar las concentraciones más elevadas de Au, Ag, As, K, Mg, P y Sr. El cuarto grupo ubicado en la parte norte del área de estudio se caracteriza por presentar las concentraciones más elevadas de S, Se, Te y Bi. La ubicación de estos grupos se asocia espacialmente con la ubicación de los patrones geoquímicos en los mapas interpolados, de las tres principales zonas identificadas descritas con anterioridad.

A partir de la información de los reportes de perforación de pozos se identifica un acuífero regional que tiene una dirección de flujo aproximada NE-SW, con caudales que varían en el rango de 1-32 l/s, este acuífero abarca distintas unidades litológicas tanto sedimentarias como volcánicas. Los pozos localizados en la Fm. Tivives y los depósitos aluviales, suelen tener caudales mayores en comparación con las unidades sedimentarias (Mb. Roca Carballo y Mb. Mata de Limón) con litologías de grano fino, por ejemplo, lutitas y areniscas de grano fino, al igual que las rocas volcánicas (Grupo Aguacate e ignimbritas), estas unidades reportan caudales mayores cuando se describe la presencia de fracturas.

Las aguas subterráneas presentan en general contenidos menores de 5,56 mg/L de oxígeno disuelto (< 5,56 mg/L), principalmente las muestras ubicadas en la parte de baja

de la cuenca del río Jesús María tienen concentraciones menores de 2 mg/L, llegando hasta condiciones sub-óxicas. Las aguas presentan temperaturas promedio de 28,4 °C, y se detectó un valor anormal de 37°C en la muestra C8 en Cascajal de Orotina probablemente asociado con fallamiento local. Los valores de pH medidos varían en el rango de 4,18 a 7,59 con un valor promedio de 6,72, el valor más bajo medido de 4,18 fue detectado en la muestra C24 ubicada en Dulce Nombre de San Mateo. Los valores de Eh son variables, se identificaron principalmente tres agrupaciones, uno con valores reductores asociados con ambientes aislados de la atmósfera, y los otros dos con valores positivos (>0 mV) asociados con ambientes de transición de agua subterránea.

En cuanto a los iones mayores, se identificaron principalmente tres fases hidrogeoquímicas y una de transición. En general la mayoría de las muestras son bicarbonatadas cálcicas; la muestra C6 se encuentra en la categoría de aguas bicarbonatadas sódicas con una posible influencia de agua de mar; y la muestra C24 se encuentra en la categoría de aguas sulfatadas cálcicas, no obstante, esta muestra no tiene concentraciones tan elevadas de sulfato para categorizarla como sulfatada, así que se considera como una muestra anómala.

En cuanto a la hidrogeoquímica de los elementos traza, se detectaron concentraciones anormales de Al en la muestra C24, ubicada en Dulce Nombre de San Mateo; fueron detectados concentraciones anormales de Fe en la muestra C15, ubicada en San Juan Chiquito; y concentraciones elevadas de Mn en la muestra C7, ubicada de Uvita de Orotina, se recomienda realizar estudios más detallados en estas localidades

En las aguas subterráneas se encontraron concentraciones que superan los umbrales definidos en el decreto N°38924-S (2015) del Ministerio de Salud, por ejemplo, las muestras C6 (195,07 mg/L), C16 (27,17 mg/L) y C18 (45,12 mg/L) superan el valor alerta de Na⁺ de 25 mg/L; la muestra C6 (95,00 mg/L) supera el valor alerta de Cl⁻ de 25 mg/L; la muestra C24 (0,68 mg/L) supera el valor admisible de Al³⁺ de 0,2 mg/L. Las muestras C4 (0,35 mg/L), C15 (1,11 mg/L) y C19 (0,36 mg/L) superan el valor admisible de Fe de 0,3 mg/L. Con respecto al reglamento de la OMS (2008) solo la muestra C7 (0,41 mg/L) tiene un valor igual al valor guía de Mn de 0,4 mg/L. Con respecto al reglamento de la EPA (2018), la muestra C24 (0,68 mg/L) supera el rango establecido dentro de los valores máximos admisibles para Al de 0,05-0,2 mg/L; las muestras C4 (0,352 mg/L), C15 (1,113 mg/L) y C19 (0,356 mg/L) superan el máximo admisible para Fe de 0,3 mg/L; y las muestras C4

(0,134 mg/L), C6 (0,202 mg/L), C7 (0,408 mg/L), C9 (0,130 mg/L), C12 (0,064 mg/L), C15 (0,201 mg/L) y C19 (0,328 mg/L) superan el máximo admisible para Mn de 0,05 mg/L.

En cuanto al análisis de grupos de las aguas subterráneas se lograron identificar 4 agrupaciones principales. El primer grupo se caracteriza por tener concentraciones intermedias de los elementos analizados; el segundo grupo es caracterizado por presentar concentraciones elevadas de As total, Fe total, K⁺, Mg⁺², Mn total, Mo total, P total, Rb⁺, Si⁺⁴, U total y V total. El tercer grupo se caracteriza por presentar concentraciones elevadas de Ba⁺², B⁺³, Ca⁺², F⁻, Ge⁺⁴, Li⁺, Mn total, Fe total y Sr⁺². El cuarto grupo tiene concentraciones intermedias de la mayoría de los elementos, pero se caracteriza por tener concentraciones elevadas de NO₃⁻, OD, P total, Sc⁺³, Si⁺⁴ y V total.

El modelamiento de los datos hidrogeoquímicos logró identificar sobresaturación en distintas muestras, por lo que podría formarse minerales como gibsita, goetita, hematita, mica-K, caolinita, cuarzo, montmorillonita-Ca, Calcedonia, Illita, hidroxiapatito, rodocrosita y talco. Principalmente podrían formarse minerales como la muscovita (mica-K), cuarzo, hematita y caolinita, los cuales fueron pronosticados en una mayor cantidad de muestras, el resto fueron detectados en una menor cantidad de estas (ver tabla 27). Al realizar los diagramas de Pourbaix se determinó que las muestras cumplen con los rangos de pH, Eh y temperatura, para que estos minerales puedan precipitar. Sin embargo, los resultados obtenidos en este modelo son basados en los datos y se presentan como probabilidades, por lo que es recomendable estudiar cada sitio de muestreo con mayor detalle, para verificar si efectivamente se ha llevado a cabo la precipitación de alguno de estos minerales en los sitios de muestreo.

5.2. Recomendaciones

Esta investigación fue realizada a una escala de mapeo a nivel de prospección regional tanto en sedimentos fluviales como en aguas subterráneas, por lo que se recomienda realizar estudios más detallados dentro del área de estudio. En aquellas zonas en donde los patrones geoquímicos se puedan asociar a mineralizaciones metálicas en rocas volcánicas, es recomendable realizar análisis de difracción de rayos X para caracterizar las alteraciones desde el punto de vista mineralógico, y realizar un muestreo geoquímico más detallado de diferentes materiales geológicos (sedimentos fluviales, rocas, suelos y aguas subterráneas) más denso.

En la parte sur de la cuenca del río Jesús María es recomendable realizar un estudio geológico y geoquímico mucho más detallado, que involucre un muestreo más denso de sedimentos fluviales, rocas, suelos y aguas subterráneas con análisis de isótopos, que permitan trazar y delimitar mejor el origen de esas concentraciones, y estudiar si hay otros procesos del ambiente geoquímico secundario que puedan estar influenciando esos valores altos, como la hipótesis asociada con una posible anomalía de fuga o hidromórfica.

Con respecto a la comparación de valores con reglamentos ambientales, es recomendable que el país genere sus propios valores guías o valores de fondo geoquímico para sedimentos fluviales, suelos y aguas, tanto subterráneas como superficiales, haciendo un mapeo geoquímico en todas las cuencas del territorio nacional; para determinar cuáles son los contenidos normales geogénicos en las diferentes partes del país, y partiendo de esa base poder diferenciar e identificar alguna posible contaminación antrópica. Adicionalmente, sería recomendable utilizar la base de datos de análisis de aguas que manejan las distintas instituciones públicas encargadas de los estudios de calidad del agua, y realizar un procesamiento estadístico por zonas para determinar los valores de fondo geoquímico en los distintos acuíferos, por ejemplo, utilizando métodos multivariados de procesamiento de datos que permitan diferenciar agrupaciones con ciertas características geoquímicas y realizar una zonificación de las aguas subterráneas.

Se recomienda realizar estudios más detallados para delimitar espacialmente las zonas en donde hay tendencia a presentar concentraciones altas de hierro, manganeso y aluminio, entre otros elementos traza menormente estudiados en Costa Rica, para orientar a los operadores de agua en la zona para maximizar los recursos que se inviertan a futuro en nuevas captaciones.

Por el tipo de investigación, fue posible colaborar y tener contacto con distintas ASADAS de la zona de estudio, algunas de ellas muy pequeñas y con escasos recursos económicos, que muchas veces sus ingresos no les permiten costear un análisis químico, muchos acueductos comunales en ocasiones se encuentran poco asesorados por los entes gubernamentales encargados de la gestión del recurso hídrico. En esta investigación fue posible identificar que aproximadamente 40 abonados de la ASADA de Dulce Nombre de San Mateo llevan 26 años ingiriendo agua no potable con altas concentraciones de aluminio, de hasta tres veces más el valor guía permitido de acuerdo con el Ministerio de Salud. El acceso al agua potable es un derecho humano, y es de suma importancia que las

instituciones públicas encargadas de la gestión del recurso hídrico les brinden el acompañamiento y asesoramiento necesario para su óptimo desarrollo y funcionamiento.

6. Anexos

6.1. Análisis químicos

■ Ultratrace by ICP-MS

ICP-MS analysis of a 0.5, 15 or 30 g sample after modified aqua regia digestion (1:1:1 HNO₃:HCl:H₂O) for low to ultra-low determination on soils, sediments and lean rocks. Larger splits (15 or 30 g) give a more representative analysis of elements subject to nugget effect (e.g., Au). Gold solubility can be limited in refractory and graphitic samples. Lead: isotopes add Pb isotopes (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb) are suitable for geochemical exploration of U and other commodities where gross differences in non-radiogenic to radiogenic Pb ratios are of benefit.

CODE	ELEMENT	DETECTION LIMIT	UPPER LIMIT	USD
AQ250	Aqua Regia ICP-ES/MS, 37 elements, 0.5 g			\$19.00
AQ251	Aqua Regia ICP-ES/MS, 37 elements, 15 g			\$23.10
AQ252	Aqua Regia ICP-ES/MS, 37 elements, 30 g			\$26.70
	Ag	2 ppb	10000 ppb	
	Al	0.01 %	10 %	
	As	0.1 ppm	10000 ppm	
	Au	0.2 ppb	10000 ppm	
	B*	20 ppm	2000 ppm	
	Ba	0.5 ppm	10000 ppm	
	Bi	0.02 ppm	2000 ppm	
	Ca	0.01 %	40 %	
	Cd	0.01 ppm	2000 ppm	
	Co	0.1 ppm	2000 ppm	
	Cr	0.5 ppm	10000 ppm	
	Cu	0.01 ppm	10000 ppm	
	Fe	0.01 %	40 %	
	Ga	0.1 ppm	1000 ppm	
	Hg	5 ppb	50000 ppb	
	K	0.01 %	10 %	
	La	0.5 ppm	10000 ppm	
	Mg	0.01 %	30 %	
	Mn	1 ppm	10000 ppm	
	Mo	0.01 ppm	2000 ppm	
	Na	0.001 %	5 %	
	Ni	0.1 ppm	10000 ppm	
	P	0.001 %	5 %	
	Pb	0.01 ppm	10000 ppm	
	S	0.02 %	10 %	
	Sb	0.02 ppm	2000 ppm	
	Sc	0.1 ppm	100 ppm	
	Se	0.1 ppm	100 ppm	
	Sr	0.5 ppm	2000 ppm	
	Te	0.02 ppm	1000 ppm	
	Th	0.1 ppm	2000 ppm	
	Ti	0.001 %	5 %	
	Tl	0.02 ppm	1000 ppm	
	U	0.1 ppm	2000 ppm	
	V	1 ppm	10000 ppm	
	W	0.1 ppm	100 ppm	
	Zn	0.1 ppm	10000 ppm	
+ PGM	Pt Pd, add-on			\$2.15

*Detection limit = 1 ppm for 15/30 g analysis.

Figura 87. Elementos químicos analizados en sedimentos fluviales y rocas en el laboratorio Acme Lab de Bureau Veritas, Vancouver, Canadá.

■ Analysis of Natural Waters ICP-MS

Surface and groundwater surveys are an effective means for exploration of remote and blind ore deposits. Method SO200 (analysis by ICP-MS) provides the low detection limits needed to define background and anomalous levels of cations in natural water. For this analysis all water samples must have less than 0.1% total dissolved solids (TDS). This method is not suitable for brines or processed solutions.

CODE	ELEMENT	DETECTION LIMIT	ELEMENT	DETECTION LIMIT	USD
SO200*	Full Suite - Cations, 50 ml				\$29.80
	Ag	0.05 ppb	Na	0.05 ppm	
	Al	1 ppb	Nb	0.01 ppb	
	As	0.5 ppb	Nd	0.01 ppb	
	Au	0.05 ppb	Ni	0.2 ppb	
	B	5 ppb	P	10 ppb	
	Ba	0.05 ppb	Pb	0.1 ppb	
	Be	0.05 ppb	Pd	0.2 ppb	
	Bi	0.05 ppb	Pr	0.01 ppb	
	Br	5 ppb	Pt	0.01 ppb	
	Ca	0.05 ppm	Rb	0.01 ppb	
	Cd	0.05 ppb	Re	0.01 ppb	
	Ce	0.01 ppb	Rh	0.01 ppb	
	Cl	1 ppm	Ru	0.05 ppb	
	Co	0.02 ppb	S	1 ppm	
	Cr	0.5 ppb	Sb	0.05 ppb	
	Cs	0.01 ppb	Sc	1 ppb	
	Cu	0.1 ppb	Se	0.5 ppb	
	Dy	0.01 ppb	Si	40 ppb	
	Er	0.01 ppb	Sm	0.02 ppb	
	Eu	0.01 ppb	Sn	0.05 ppb	
	Fe	10 ppb	Sr	0.01 ppb	
	Ga	0.05 ppb	Ta	0.02 ppb	
	Gd	0.01 ppb	Tb	0.01 ppb	
	Ge	0.05 ppb	Te	0.05 ppb	
	Hf	0.02 ppb	Th	0.05 ppb	
	Hg	0.1 ppb	Ti	10 ppb	
	Ho	0.01 ppb	Tl	0.01 ppb	
	In	0.01 ppb	Tm	0.01 ppb	
	K	0.05 ppm	U	0.02 ppb	
	La	0.01 ppb	V	0.2 ppb	
	Li	0.1 ppb	W	0.02 ppb	
	Lu	0.01 ppb	Y	0.01 ppb	
	Mg	0.05 ppm	Yb	0.01 ppb	
	Mn	0.05 ppb	Zn	0.5 ppb	
	Mo	0.1 ppb	Zr	0.02 ppb	

CODE	ELEMENT	DETECTION LIMIT	USD
SOPRE	Acidify cation bottle with concentrated environmental grade nitric acid		\$8.00
SO001*	Per element , 100 ml*		\$14.70
	Cl	0.5 mg/L	
	SO ₄	0.5 mg/L	
	Br	0.4 mg/L	
	NO ₂	0.01 mg/L	
	NO ₃	0.01 mg/L	
	F	0.01 mg/L	
SO002*	pH and EC, 100 ml*		\$18.35
	pH	0.1 units	
	Conductivity	1.0 µS/cm	
SO003*	Full Suite - CaCO₃, HCO₃⁻, OH⁻, 100 ml*		\$13.70
	Alkalinity	0.5 mg/L	

CODE	USD
SOPKG	\$138.95

SO200, SO001, SO002, SO003
Water sampling bottles, 0.45 µm filters, syringes, environmental grade nitric acid, and de-ionized water (for field blanks) can be provided with advanced notice at no charge

■ Brine Analysis

CODE	USD
ICPTV-W	by quote

ICP-ES/MS analysis for high TDS water samples. Analysis is also applicable for Li-brines. (performed by Maxxam, a Bureau Veritas Group Company).

*Samples for SO200, SO001, SO002 and SO003 must be submitted in separate bottles.

Figura 88. Elementos químicos analizados en aguas subterráneas en el laboratorio Acme Lab de Bureau Veritas, Vancouver, Canadá.

6.2. Balance iónico de las aguas subterráneas

Tabla 29. Resultados del balance iónico.

Muestra	Cationes					Aniones				Σ cationes	Σ aniones	% E.B.
	Na (meq/L)	K (meq/L)	Mg (meq/L)	Ca (meq/L)	Al (meq/L)	Cl (meq/L)	HCO3 (meq/L)	SO4 (meq/L)	NO3 (meq/L)			
C1	0,363	0,002	0,503	1,480	0,000	-0,045	-2,261	-0,067	0,000	2,348	-2,373	-1
C2	0,317	0,034	0,885	1,571	0,003	-0,197	-1,632	-0,010	-0,027	2,810	-1,867	20
C3	0,289	0,047	0,708	1,322	0,001	-0,130	-1,402	-0,010	-0,015	2,366	-1,558	21
C4	0,582	0,103	0,772	1,134	0,000	-0,042	-1,513	-0,037	0,000	2,591	-1,593	24
C5	0,406	0,137	1,038	1,622	0,000	-0,175	-1,938	-0,031	-0,016	3,202	-2,160	19
C6	8,485	0,026	0,573	1,834	0,000	-2,821	-6,868	-0,250	0,000	10,918	-9,938	5
C7	0,942	0,197	1,640	1,695	0,000	-0,113	-3,927	-0,027	0,000	4,473	-4,067	5
C8	0,835	0,196	0,884	1,650	0,000	-0,189	-2,924	-0,065	-0,004	3,566	-3,181	6
C9	0,372	0,048	0,342	1,300	0,003	-0,068	-2,057	-0,067	-0,001	2,066	-2,192	-3
C10	0,382	0,045	0,400	1,274	0,001	-0,282	-1,462	-0,375	-0,012	2,101	-2,130	-1
C11	0,434	0,038	0,489	1,390	0,000	-0,367	-1,623	-0,396	-0,014	2,350	-2,399	-1
C12	0,921	0,012	1,677	4,220	0,000	-0,203	-5,746	-0,119	0,000	6,830	-6,068	6
C13	0,320	0,027	0,556	0,673	0,003	-0,071	-1,589	-0,044	-0,004	1,579	-1,707	-4
C14	0,690	0,003	0,641	1,234	0,000	-0,147	-2,295	-0,077	-0,006	2,568	-2,524	1
C15	0,396	0,022	0,933	1,789	0,000	-0,107	-2,771	-0,479	0,000	3,141	-3,357	-3
C16	1,182	0,016	0,772	2,171	0,000	-0,062	-3,731	-0,135	0,000	4,140	-3,929	3
C17	0,199	0,080	0,275	0,655	0,001	-0,039	-1,309	-0,027	-0,002	1,210	-1,378	-6
C18	2,006	0,007	0,360	1,779	0,000	-0,197	-3,553	-0,056	-0,003	4,152	-3,809	4
C19	0,353	0,018	0,926	2,454	0,000	-0,189	-3,298	-0,250	0,000	3,751	-3,737	0
C20	0,665	0,014	0,566	1,413	0,000	-0,045	-2,184	-0,067	-0,001	2,658	-2,297	7
C21	0,297	0,045	0,258	0,453	0,003	-0,240	-0,773	-0,027	-0,046	1,055	-1,087	-1
C22	0,203	0,038	0,400	1,264	0,000	-0,104	-1,504	-0,069	-0,071	1,904	-1,748	4
C23	0,149	0,014	0,284	1,512	0,001	-0,104	-1,530	-0,194	-0,029	1,959	-1,856	3
C24	0,037	0,008	0,044	0,037	0,076	-0,042	-0,076	-0,173	0,000	0,202	-0,292	-18
C25	0,402	0,074	0,383	0,773	0,000	-0,045	-1,479	-0,271	-0,001	1,634	-1,795	-5

6.3. Resumen de los valores extremos encontrados en sedimentos fluviales

Tabla 30. Cuadro de resumen de valores extremos detectados en sedimentos fluviales

Muestras	Coordenadas	
	Este	Norte
SD.1	441391	1110751
SD.3	444232	1109361
SD.4	445686	1108354
SD.5	437821	1110368
SD.6	424974	1102000
SD.7	425989	1103802
SD.8	427312	1104460
SD.9	428317	1104468
SD.15	432259	1110718
SD.18	434509	1093216
SD.19	435271	1091591
SD.20	432511	1090385
SD.21	428900	1091167
SD.22	428695	1093060
SD.23	430778	1102609
SD.25	428382	1099401
SD.26	427760	1096032
SD.27	433709	1099680
SD.28	443800	1098162
SD.29	445733	1100858
SD.30	440258	1097966
SD.31	436180	1098932
SD.32	436393	1098612
SD.33	433866	1096484
SD.34	430993	1097123
SD.37	445634	1100589
SD.38	448212	1102133
SD.39	448746	1103717
SD.40	448264	1104072
SD.44	440486	1100956
SD.45	426968	1096852
SD.46	433445	1101250
SD.48	433858	1103432
SD.49	432564	1105678
SD.55	424476	1093266
SD.56	439643	1104227

Tabla 31. Valores extremos detectados en los datos de sedimentos fluviales (parte I).

Cod. SD	Au µg/kg	Ag µg/kg	As mg/kg	Hg µg/kg	Sb mg/kg	Tl mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg	Mn mg/kg	Co mg/kg	Sr mg/kg	Ba mg/kg	Na %	K %	Al %	Ca %
SD.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	327,7	-	-	-	-	-
SD.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	276,7	-	-	-	-	-
SD.15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,31
SD.20	-	-	-	-	-	0,25	-	-	-	-	55	-	845,9	-	-	-	-
SD.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2222	54,1	-	921,8	-	0,21	-	-
SD.25	16,6	-	-	283	0,98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.26	17,8	412	-	-	-	-	0,346	404	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.28	41,9	378	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.30	3619,3	1532	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.31	-	-	-	-	-	-	0,37	420	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.32	43,6	265	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.34	-	178	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.37	26,9	372	67,8	-	-	-	-	-	-	-	-	217,5	-	-	-	-	-
SD.38	-	337	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.39	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,94	-
SD.40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	228,4	-	-	0,19	5,03	-
SD.45	-	-	-	107	0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.49	142,4	181	196	1149	9,03	0,32	0,359	473	127,6	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.55	-	166	-	95	-	-	-	-	-	2072	-	-	-	0,292	-	-	-

Tabla 32. Valores extremos detectados en los datos de sedimentos fluviales (parte II).

Cod. SD	Ag µg/kg	Bi mg/kg	Cd mg/kg	Mo mg/kg	Se mg/kg	Te mg/kg	S mg/kg	Co mg/kg	Cr mg/kg	Fe %	V mg/kg	Pb mg/kg	Ti %	Mn mg/kg	Ga mg/kg	Ni mg/kg	Hg µg/kg	Sc mg/kg	Th mg/kg
SD.1	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.3	-	0,16	-	-	1,6	0,31	0,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.4	-	-	-	-	2,4	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.5	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.18	-	-	-	-	-	-	-	45,5	82,7	-	451	14,5	0,418	-	-	-	-	-	-
SD.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	443	-	0,621	-	-	-	-	-	6,7
SD.21	-	-	-	-	-	-	-	50,8	79,3	11,23	606	-	0,683	-	-	-	-	-	-
SD.27	-	-	-	-	-	-	-	46	-	-	-	-	-	2026	-	-	-	-	6,7
SD.29	-	-	-	-	-	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	37,5	-	-	-
SD.33	-	-	-	-	-	-	-	67,7	115,3	15,38	808	-	0,884	2040	19,3	32,1	-	20,9	6,4
SD.44	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SD.46	-	-	-	-	-	-	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	102	-	-
SD.48	-	-	0,13	6,88	2,8	0,54	0,47	-	-	-	-	14,75	-	-	-	-	247	-	-
SD.56	225	0,18	0,13	3,45	1,7	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

6.4. Matriz de correlación total con grados de correlación de Pearson (r) de los datos de sedimentos fluviales

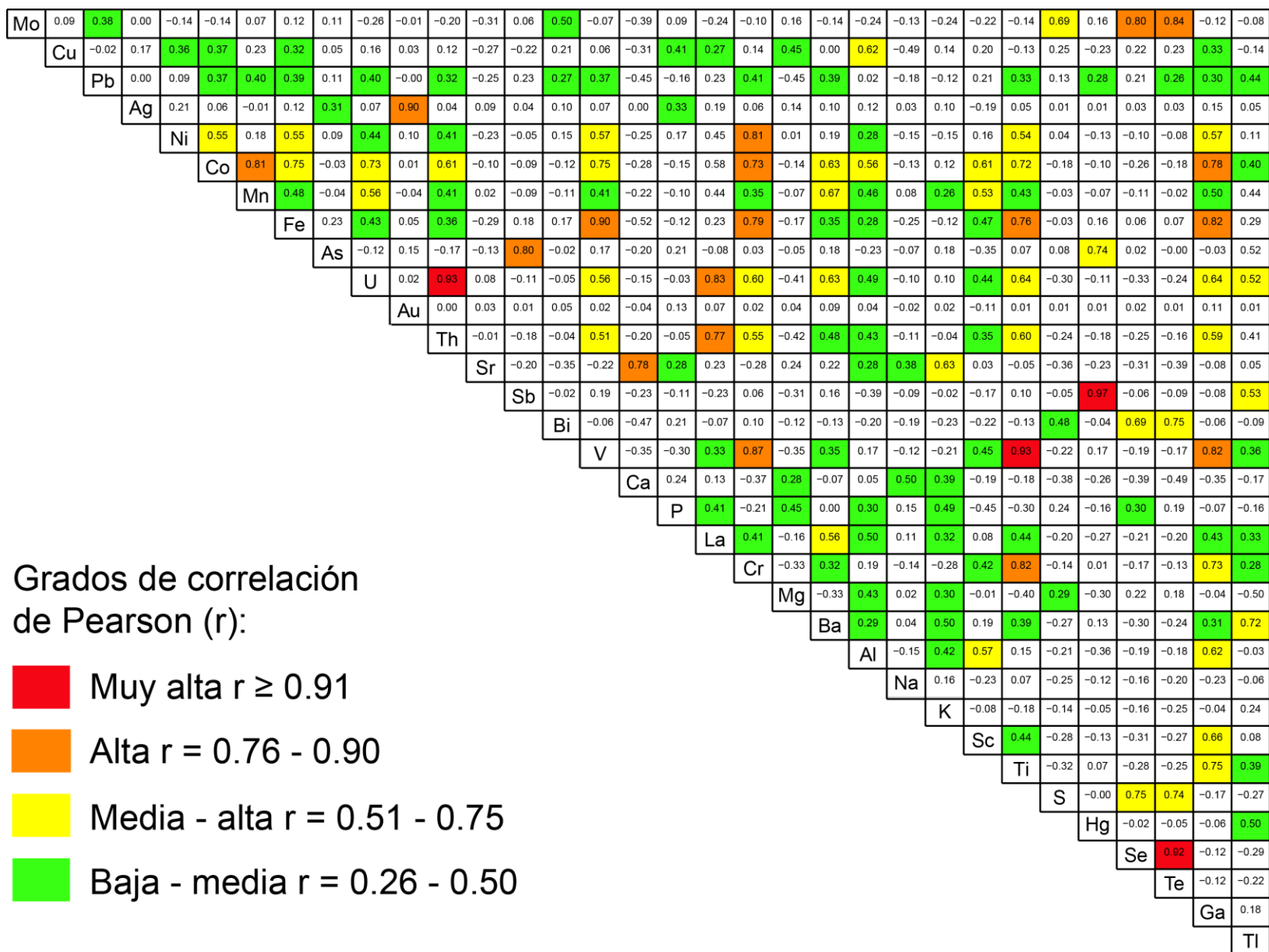


Figura 89. Matriz de correlación total de los datos geoquímicos de sedimentos fluviales.

6.5. Estadística descriptiva de los elementos en sedimentos fluviales

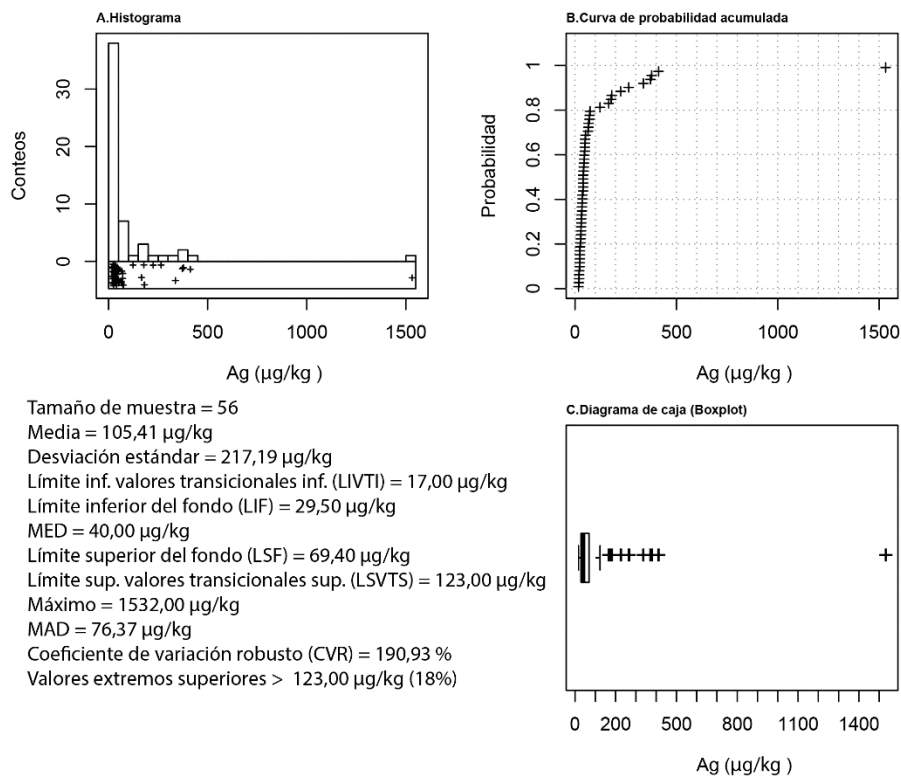


Figura 90. Resumen estadístico de plata (Ag) en sedimentos fluviales.

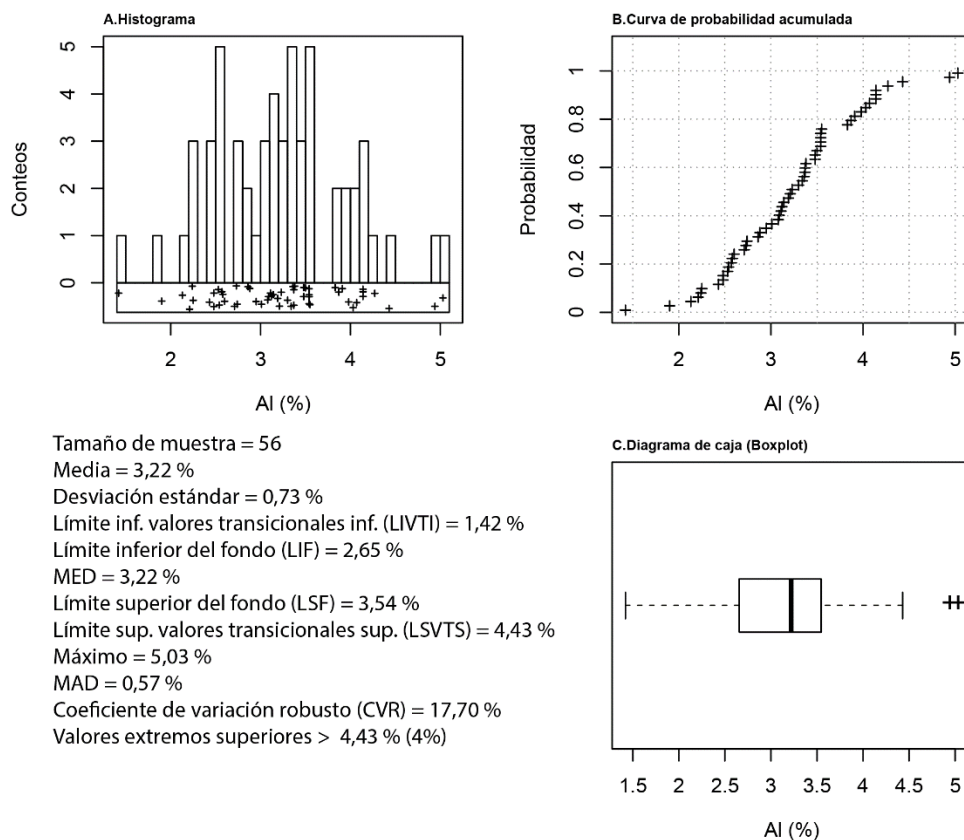


Figura 91. Resumen estadístico de aluminio (Al) en sedimentos fluviales.

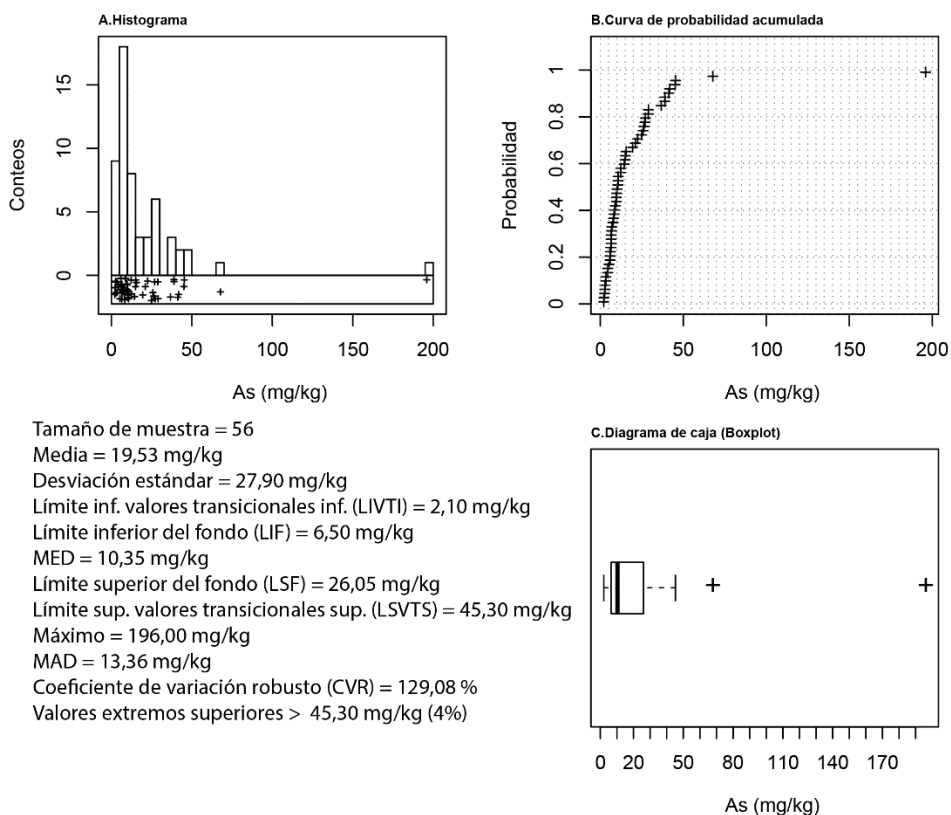


Figura 92. Resumen estadístico de arsénico (As) en sedimentos fluviales.

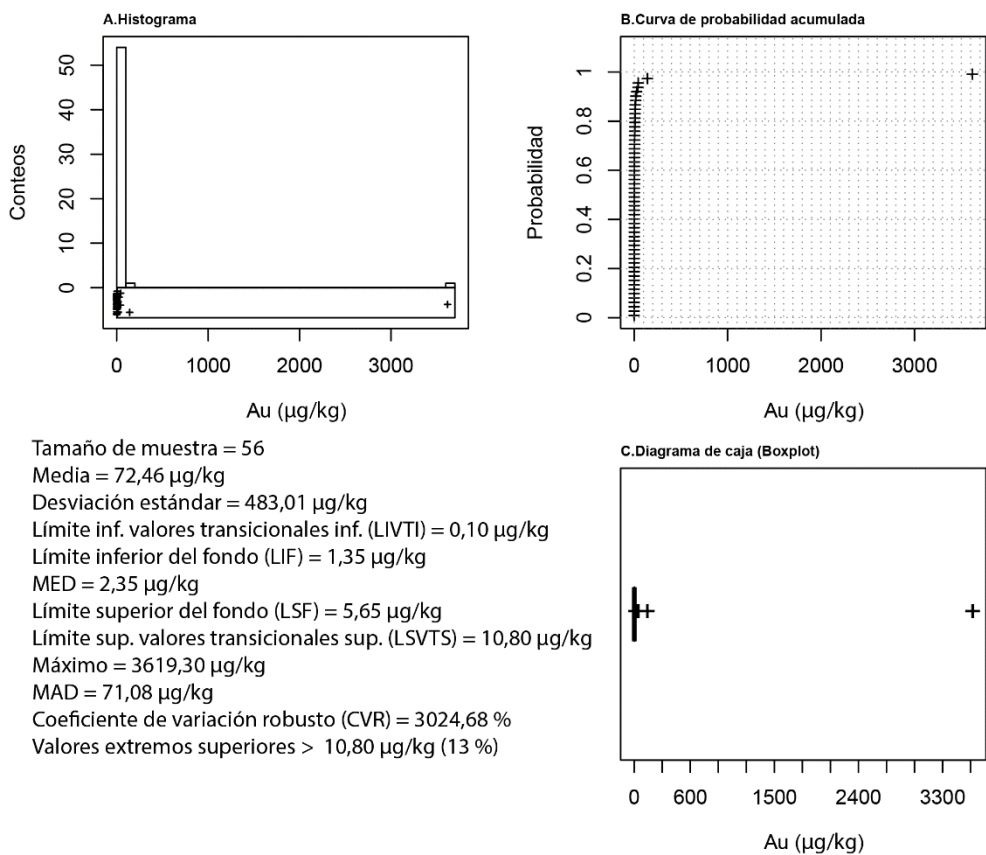


Figura 93. Resumen estadístico de oro (Au) en sedimentos fluviales.

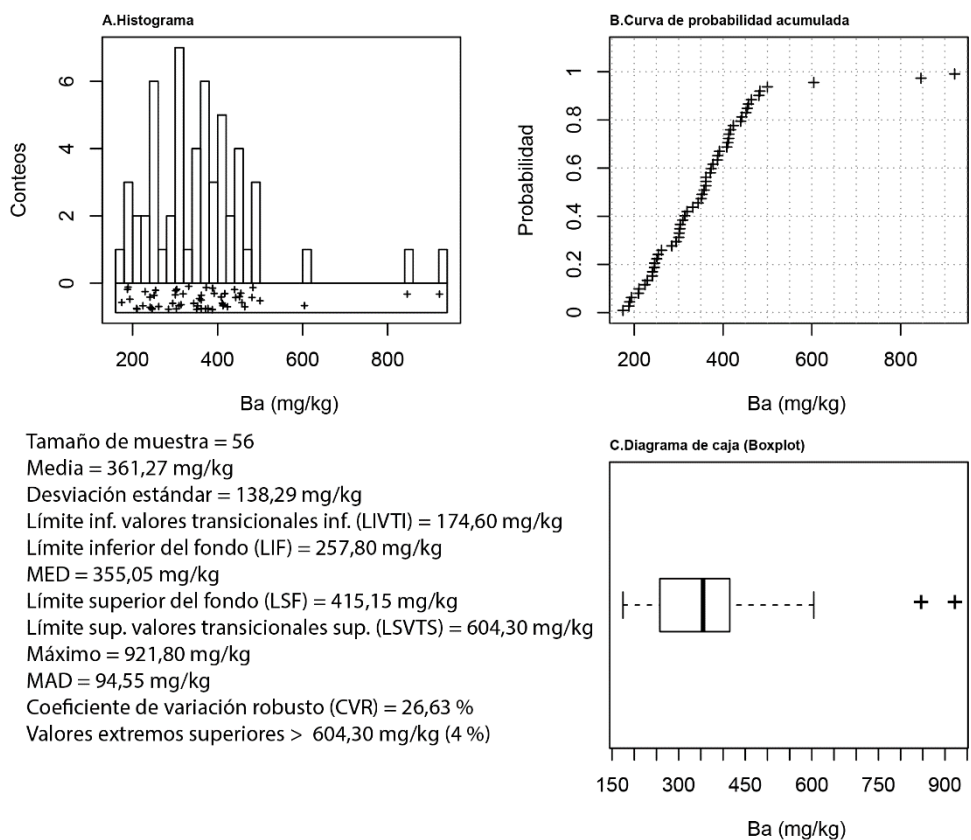


Figura 94. Resumen estadístico de bario (Ba) en sedimentos fluviales.

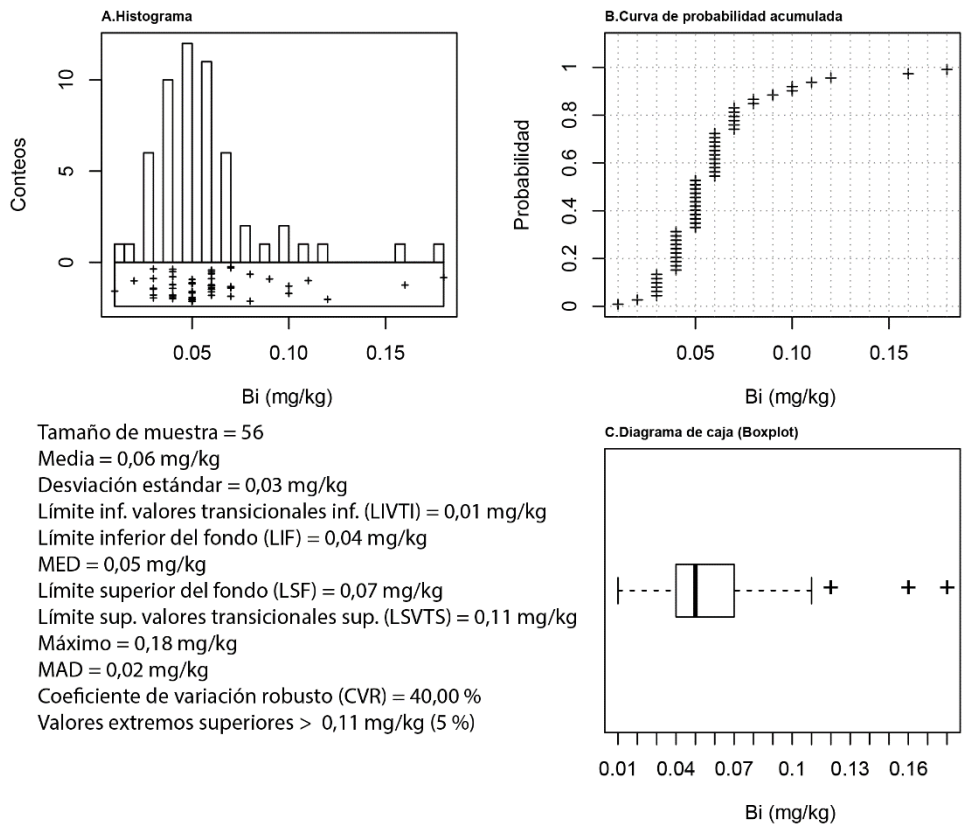


Figura 95. Resumen estadístico de bismuto (Bi) en sedimentos fluviales.

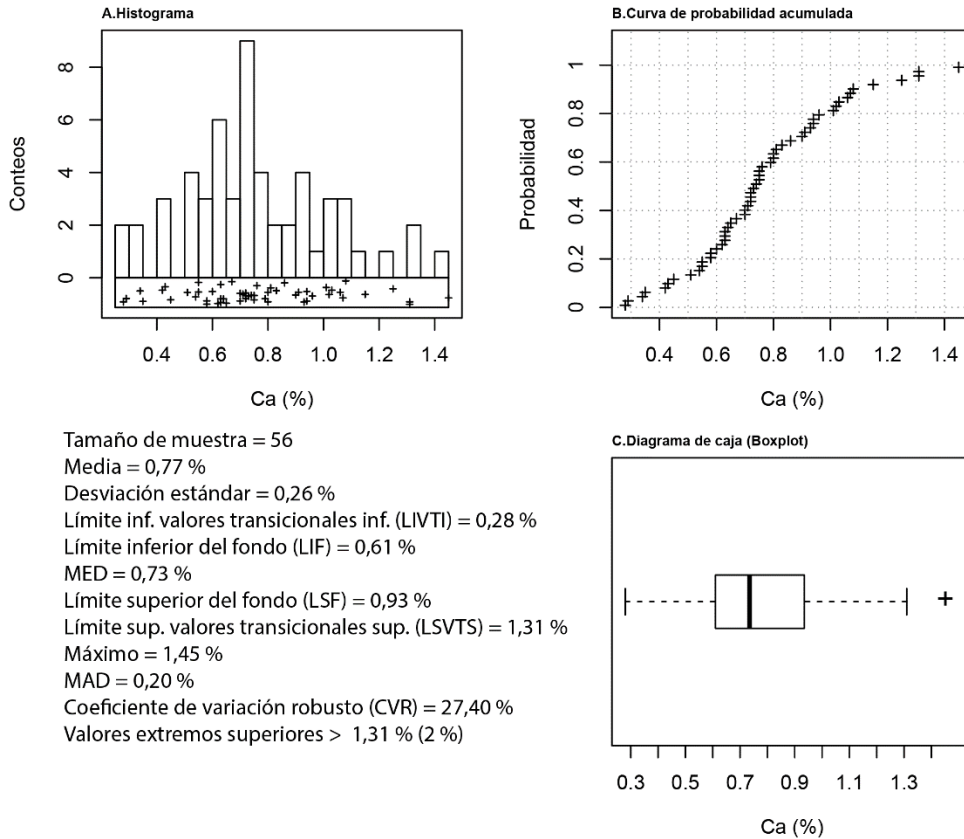


Figura 96. Resumen estadístico de calcio (Ca) en sedimentos fluviales.

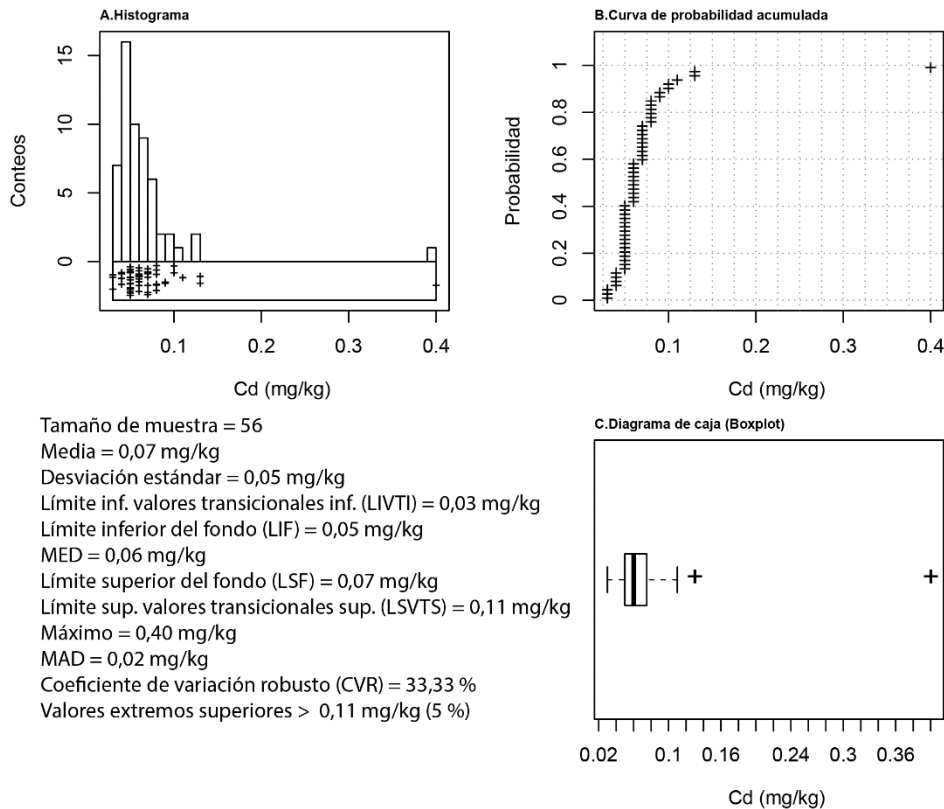


Figura 97. Resumen estadístico de cadmio (Cd) en sedimentos fluviales.

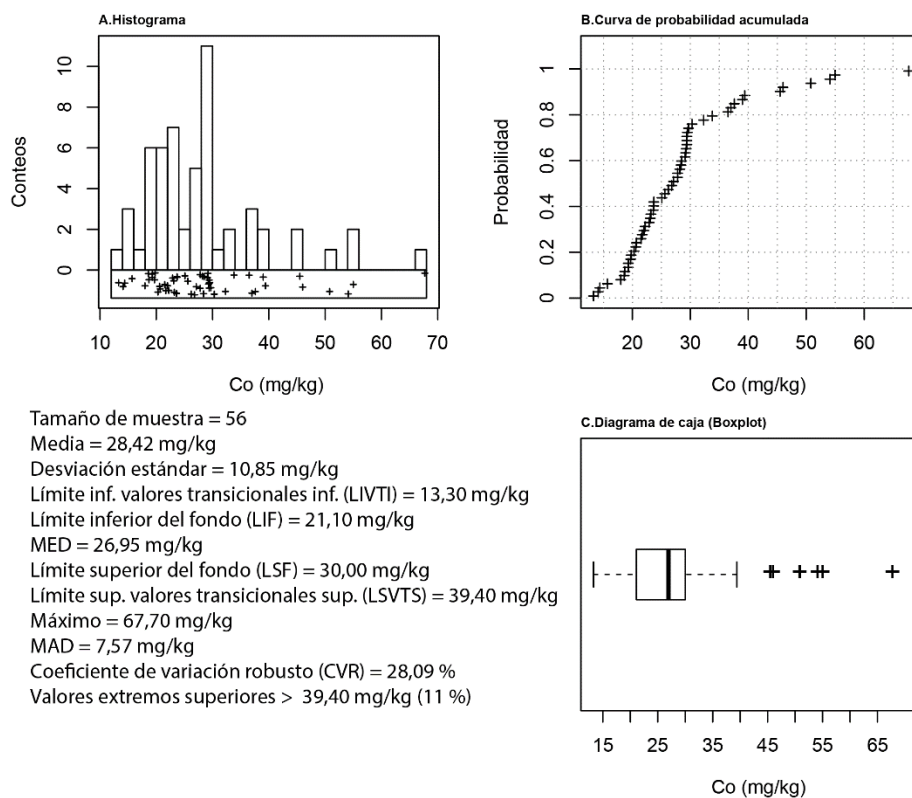


Figura 98. Resumen estadístico de cobalto (Co) en sedimentos fluviales.

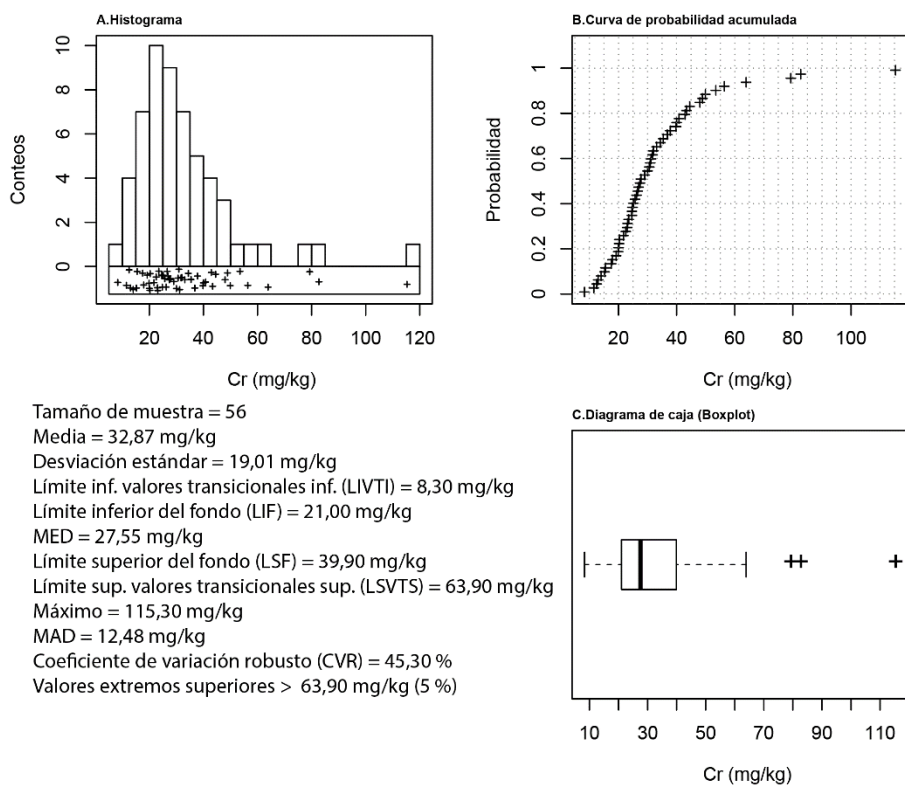


Figura 99. Resumen estadístico de cromo (Cr) en sedimentos fluviales.

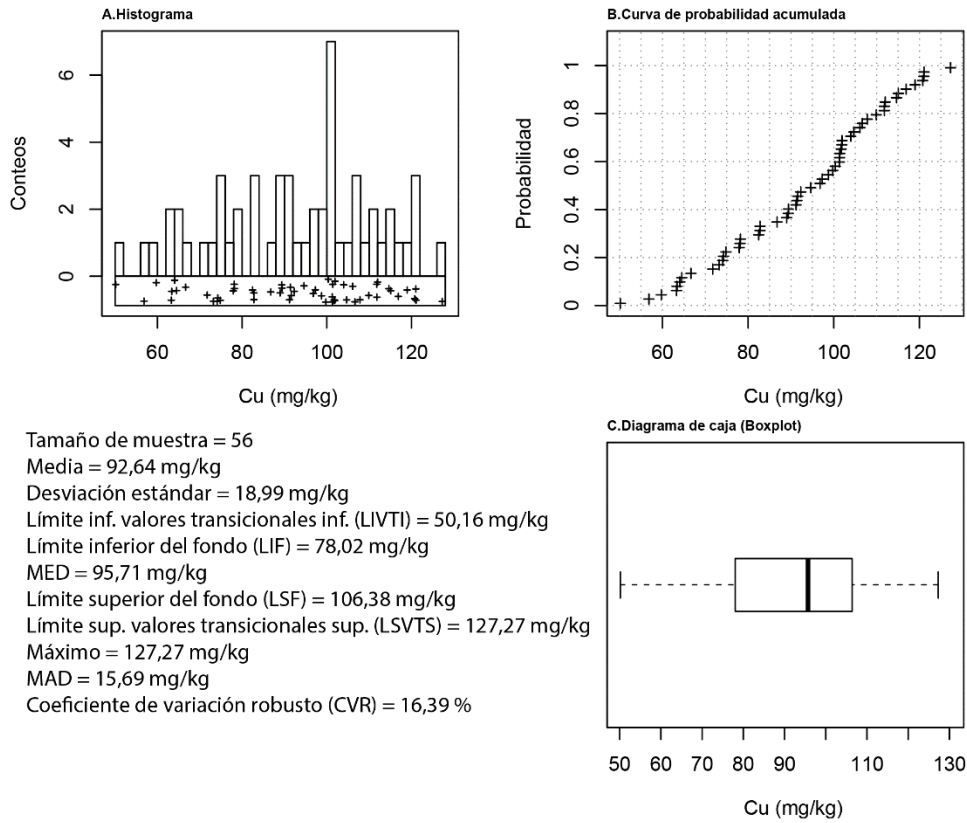


Figura 100. Resumen estadístico de cobre (Cu) en sedimentos fluviales.

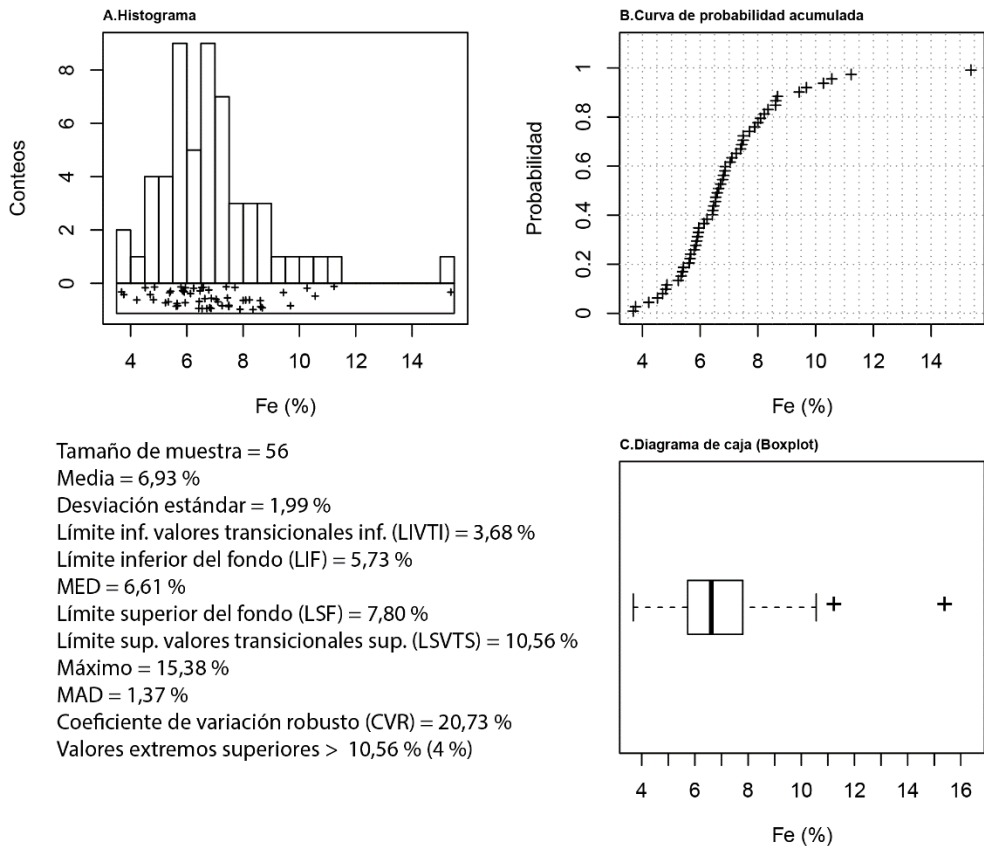


Figura 101. Resumen estadístico de hierro (Fe) en sedimentos fluviales.

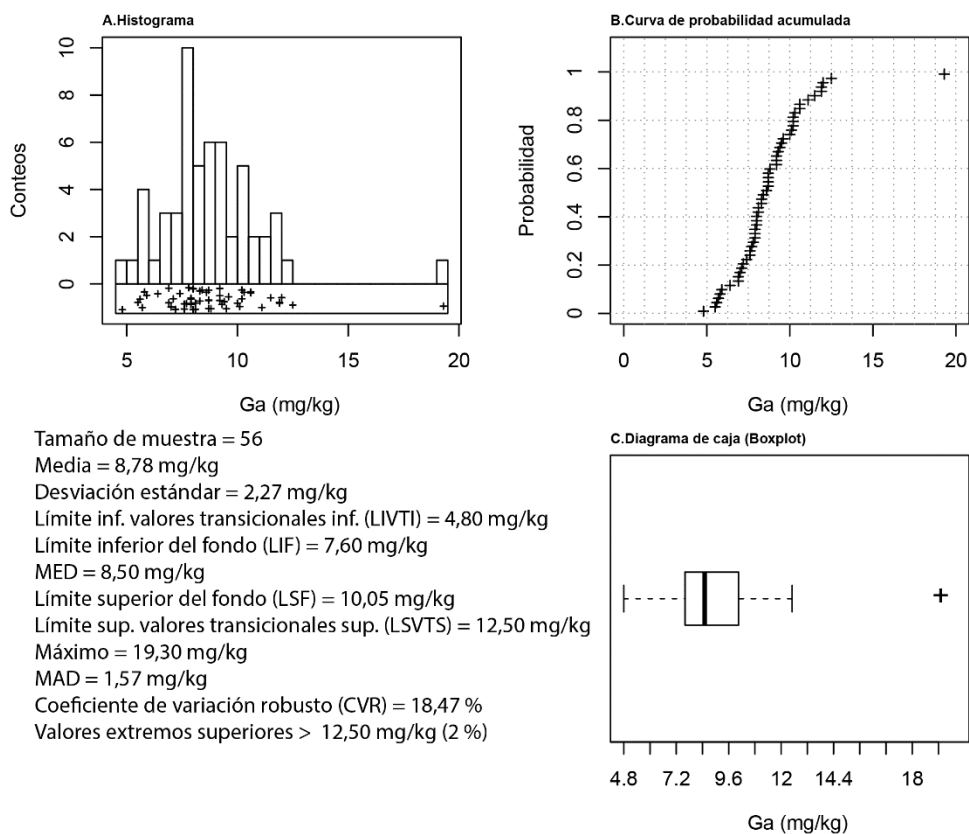


Figura 102. Resumen estadístico de galio (Ga) en sedimentos fluviales.

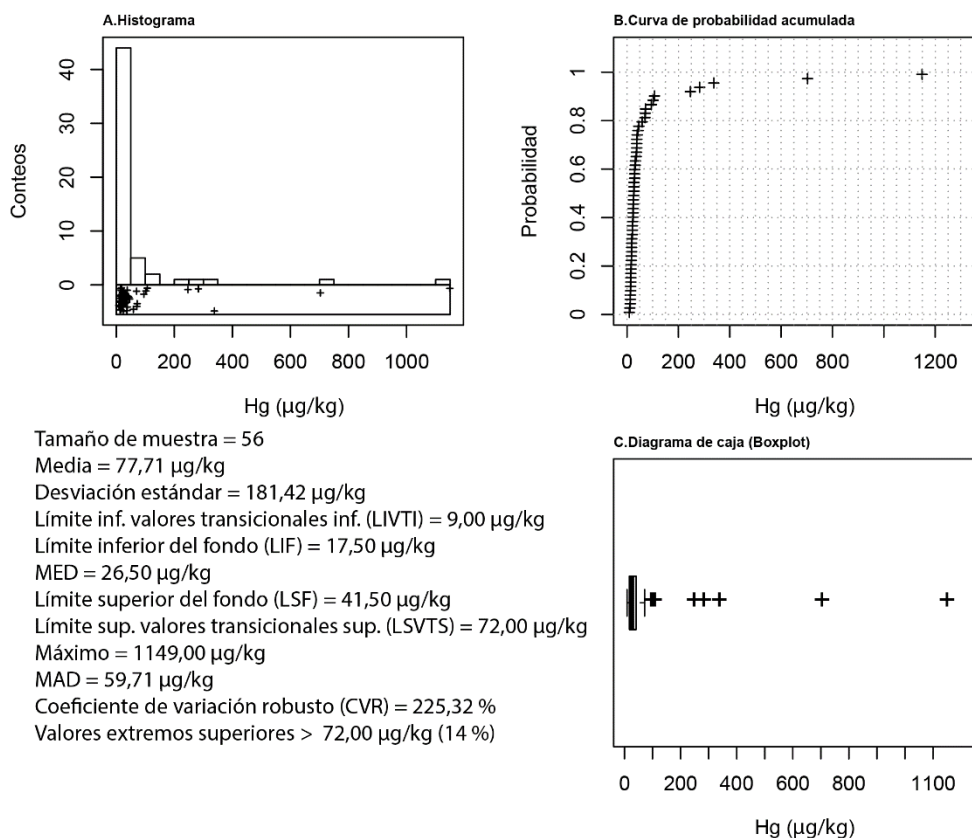


Figura 103. Resumen estadístico de mercurio (Hg) en sedimentos fluviales.

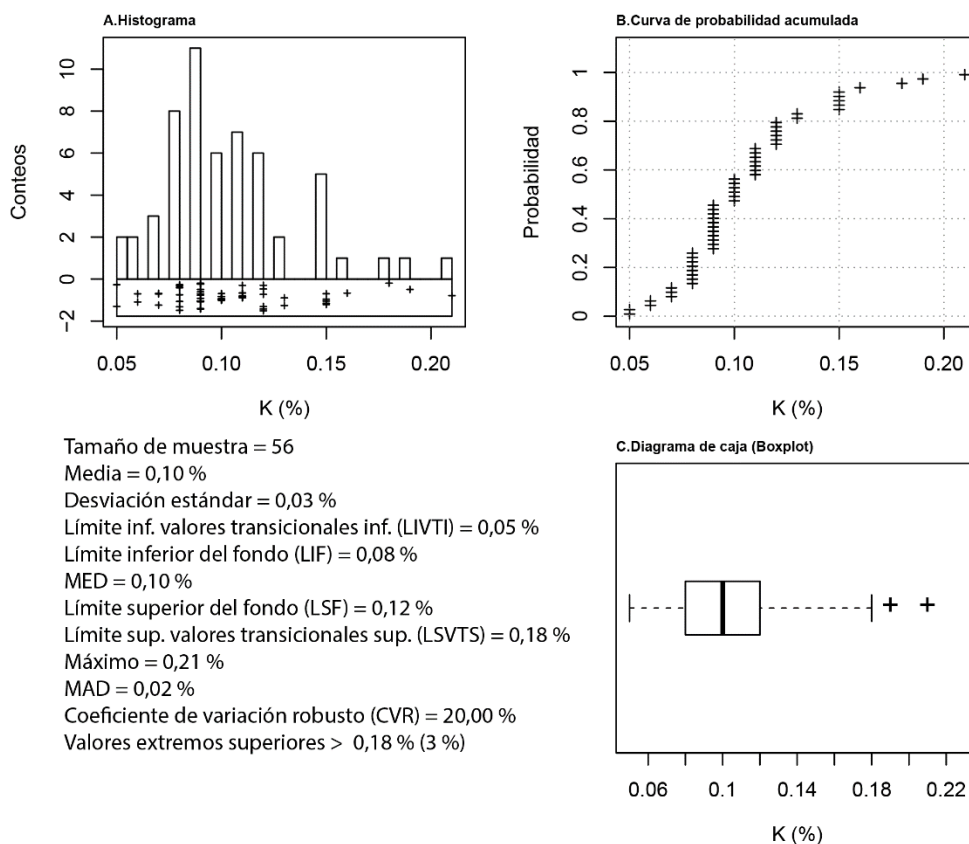


Figura 104. Resumen estadístico de potasio (K) en sedimentos fluviales.

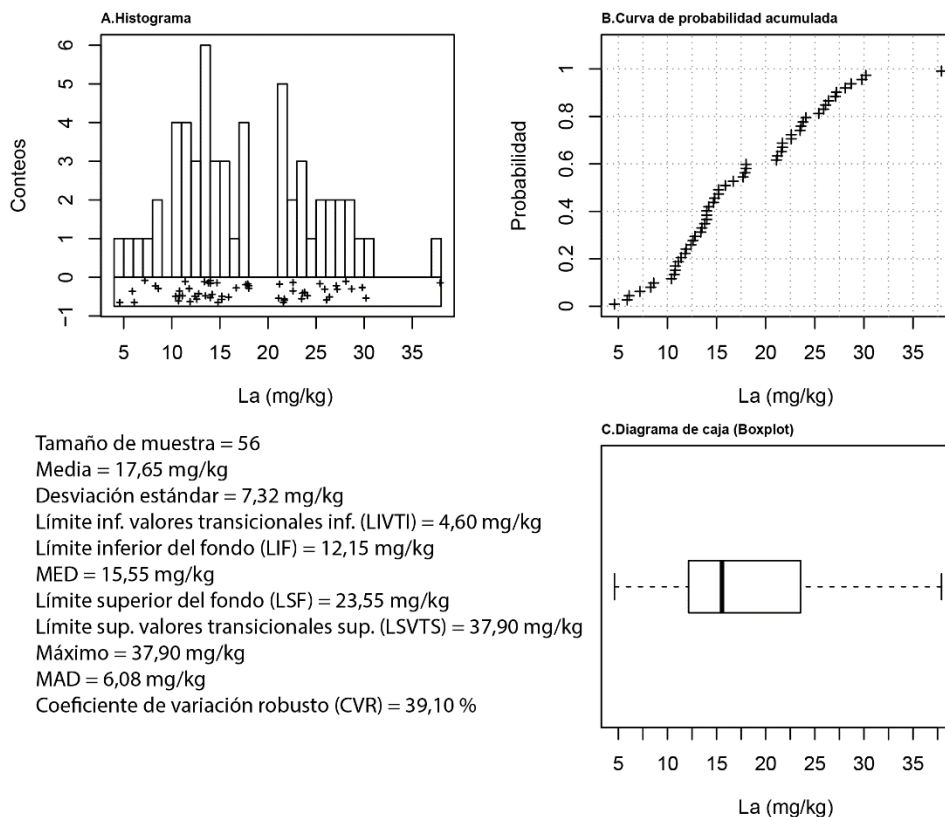


Figura 105. Resumen estadístico de lantano (La) en sedimentos fluviales.

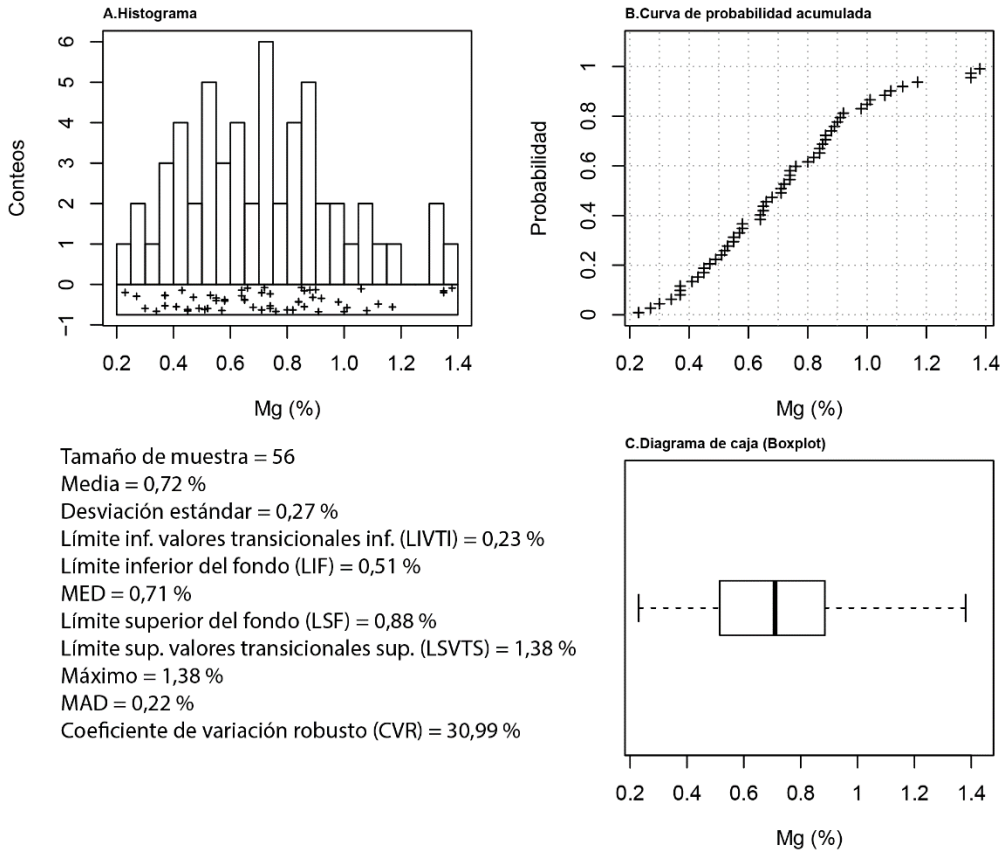


Figura 106. Resumen estadístico de magnesio (Mg) en sedimentos fluviales.

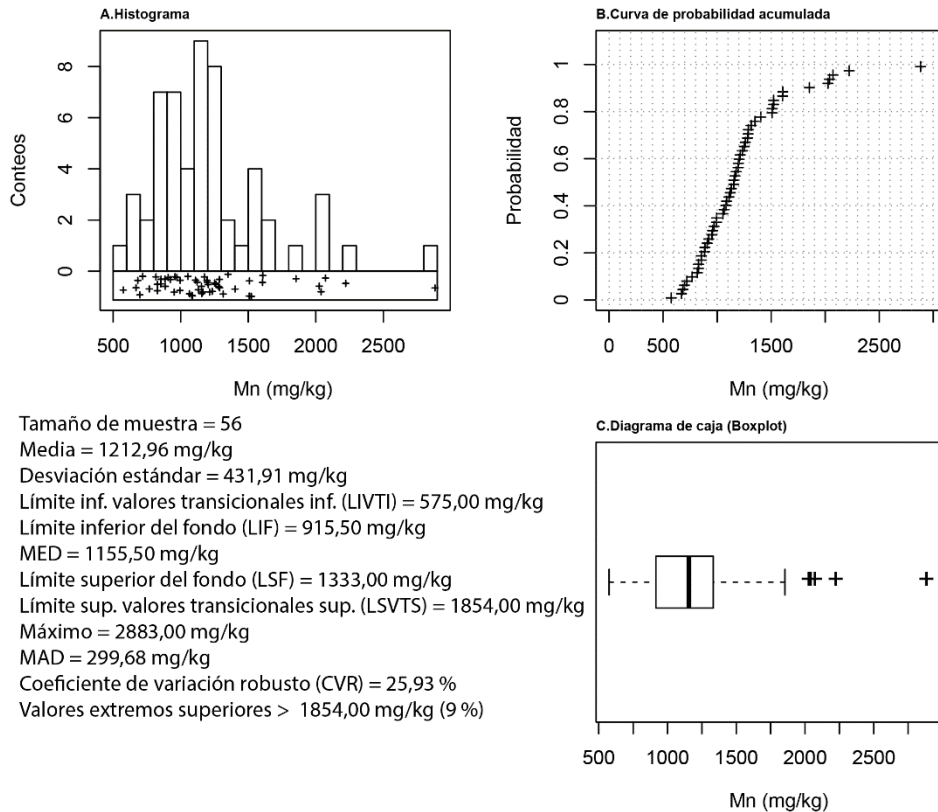


Figura 107. Resumen estadístico de manganeso (Mn) en sedimentos fluviales.

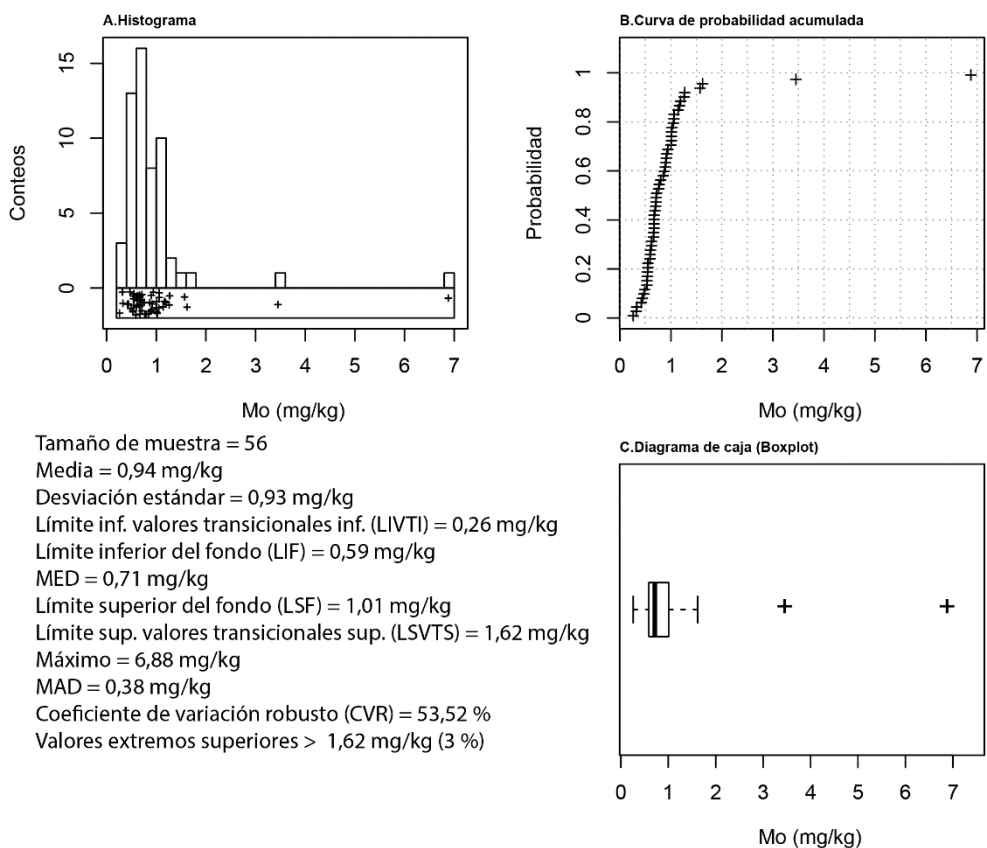


Figura 108. Resumen estadístico de molibdeno (Mo) en sedimentos fluviales.

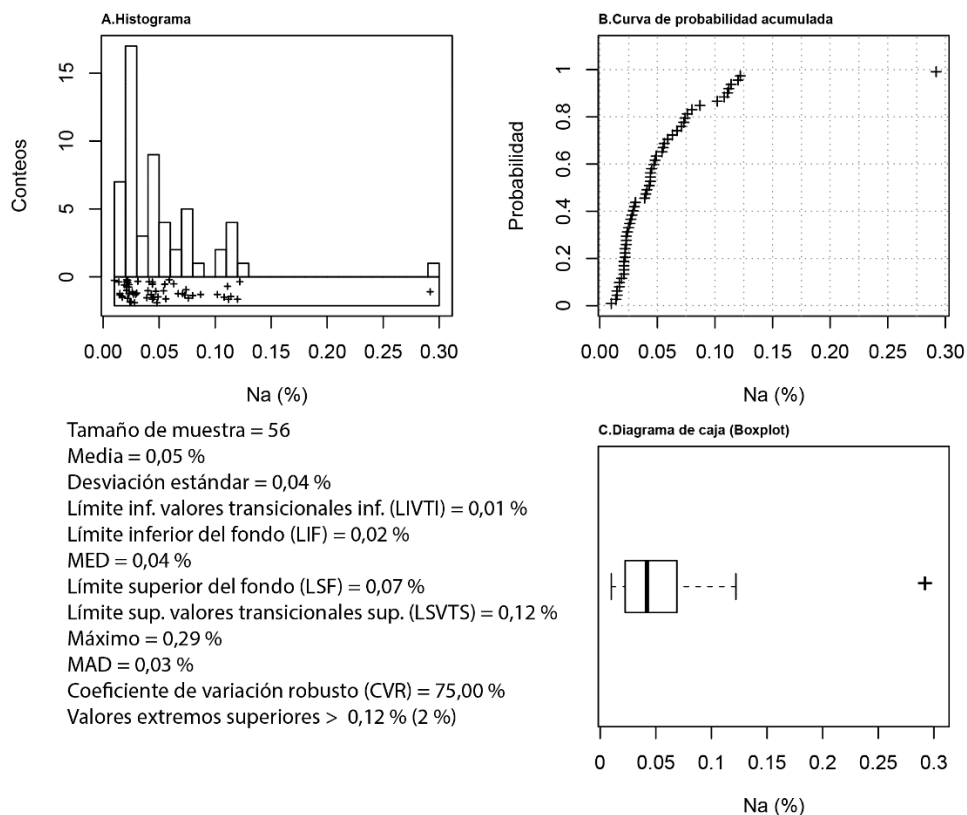


Figura 109. Resumen estadístico de sodio (Na) en sedimentos fluviales.

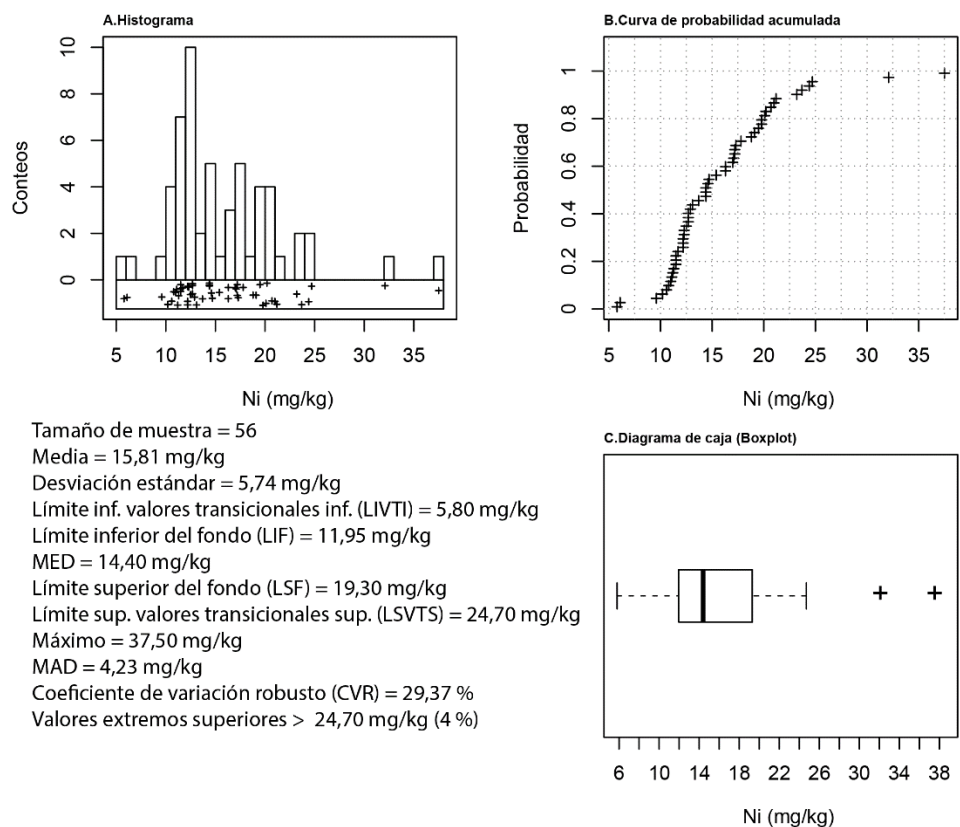


Figura 110. Resumen estadístico de níquel (Ni) en sedimentos fluviales.

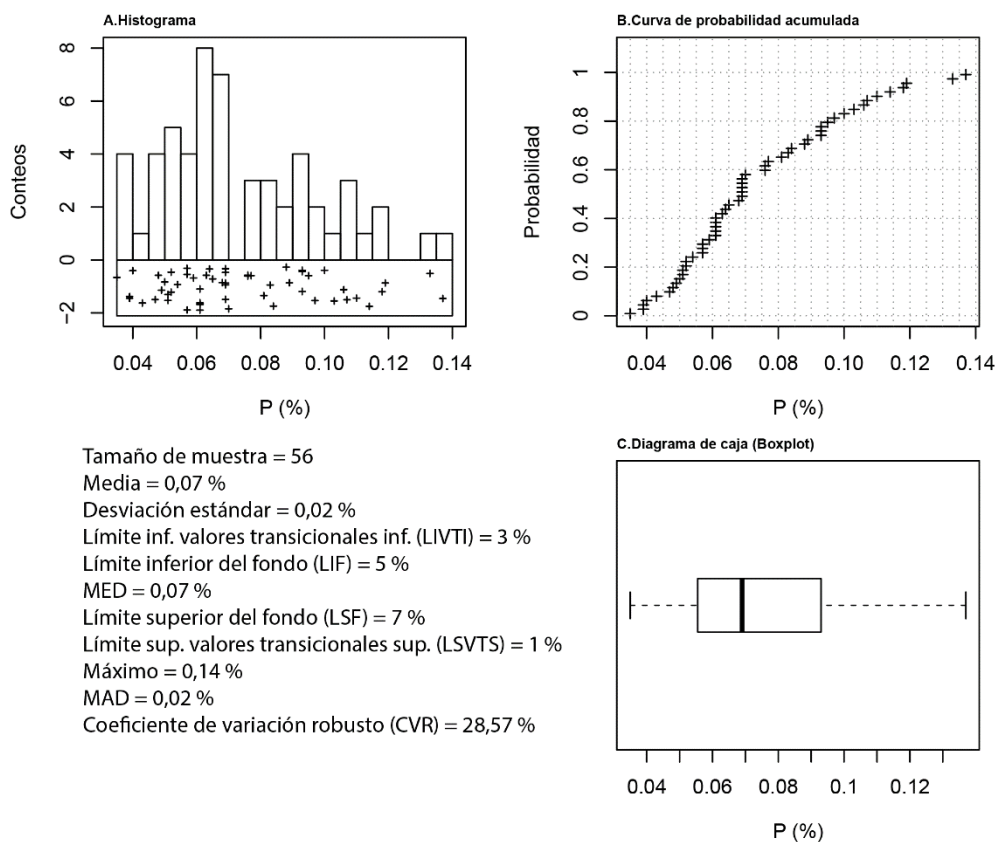


Figura 111. Resumen estadístico de fósforo (P) en sedimentos fluviales.

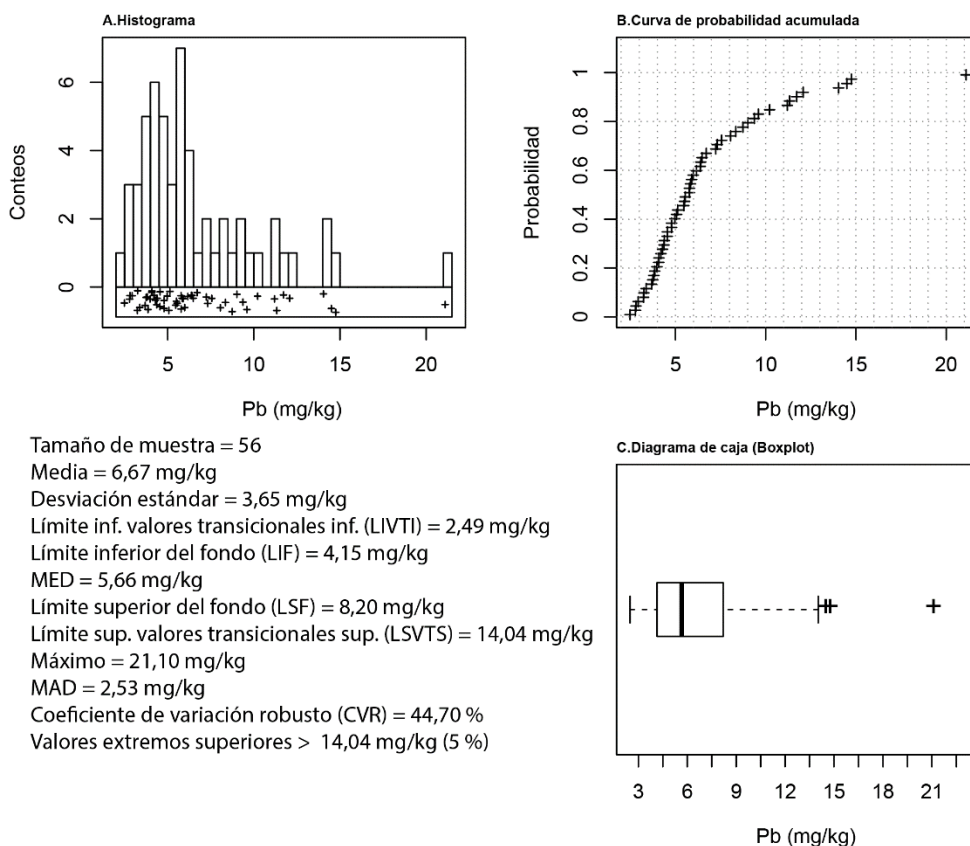


Figura 112. Resumen estadístico de plomo (Pb) en sedimentos fluviales.

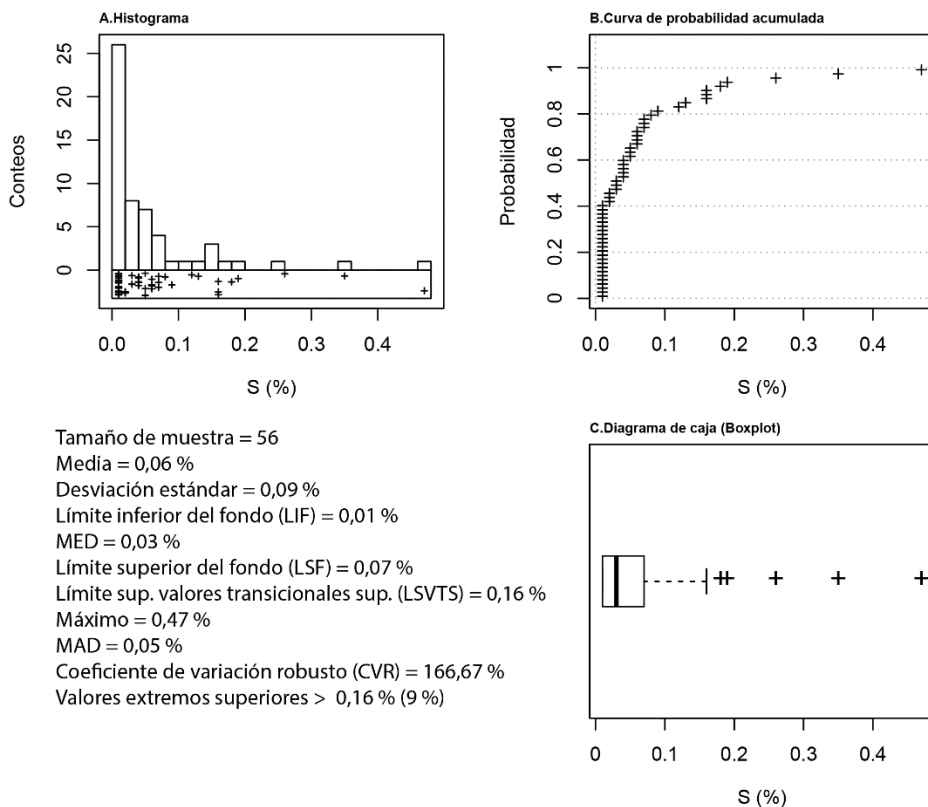


Figura 113. Resumen estadístico de plomo (S) en sedimentos fluviales.

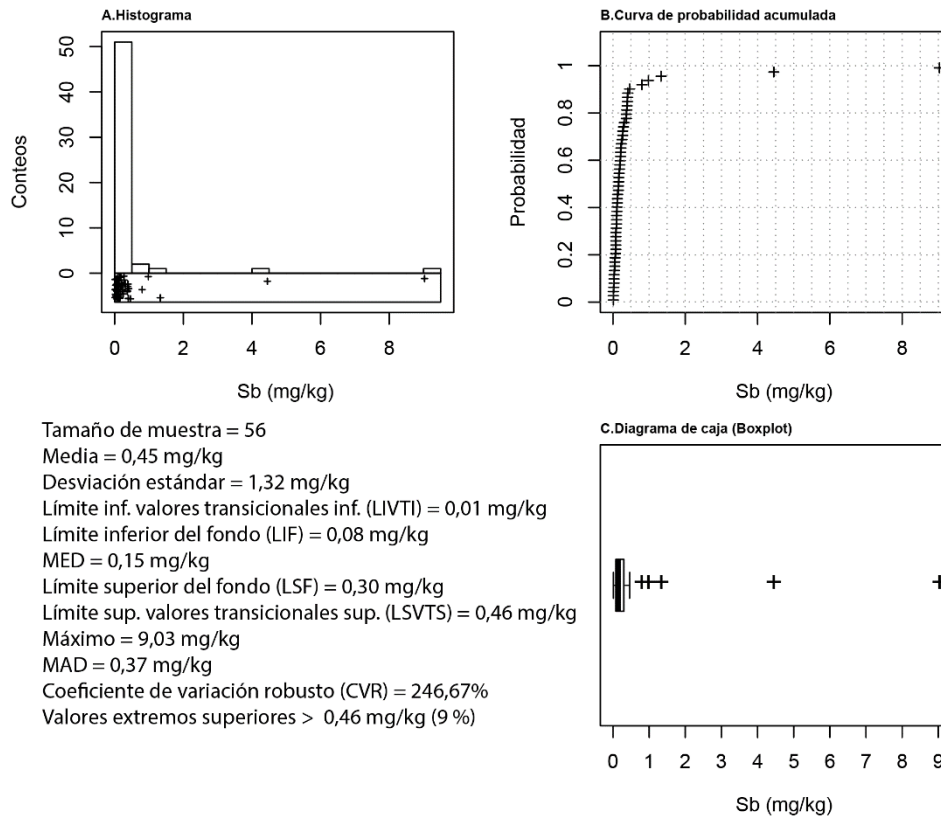


Figura 114. Resumen estadístico de antimonio (Sb) en sedimentos fluviales.

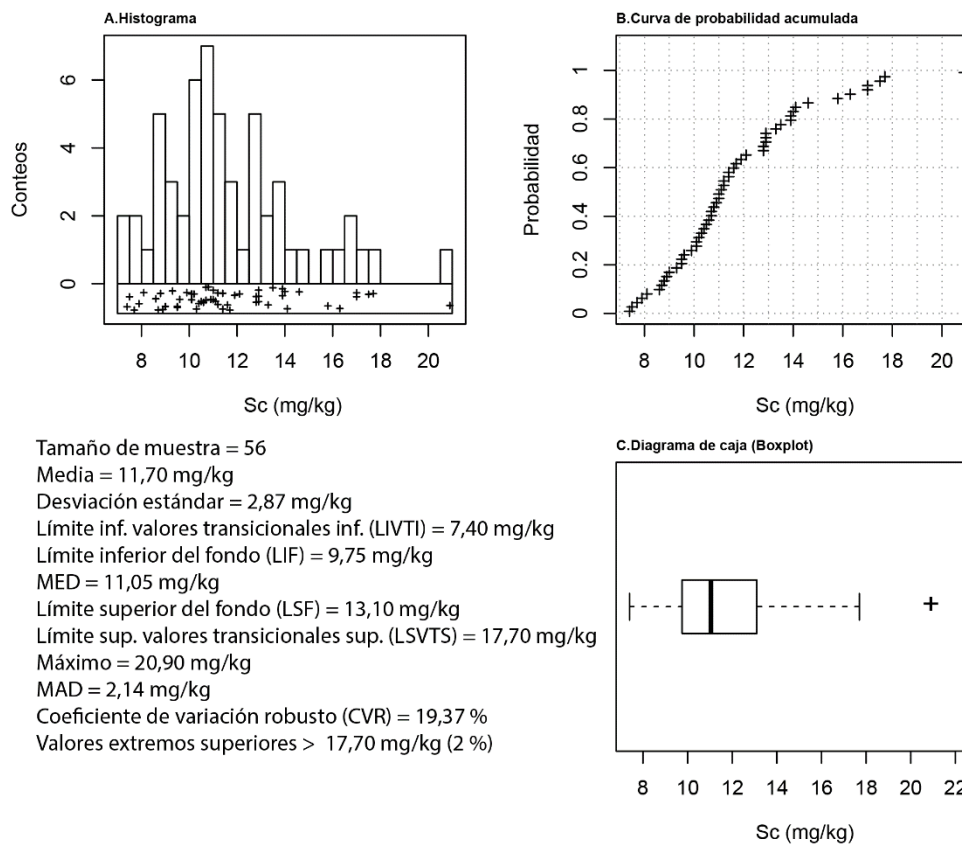


Figura 115. Resumen estadístico de escandio (Sc) en sedimentos fluviales.

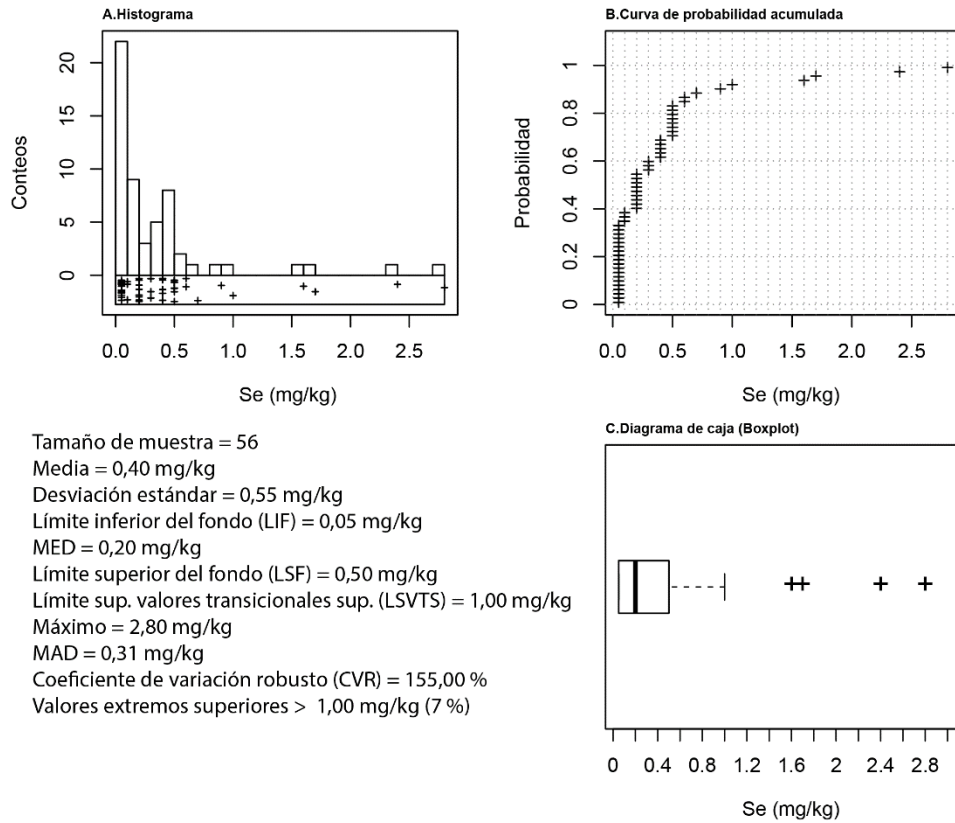


Figura 116. Resumen estadístico de selenio (Se) en sedimentos fluviales.

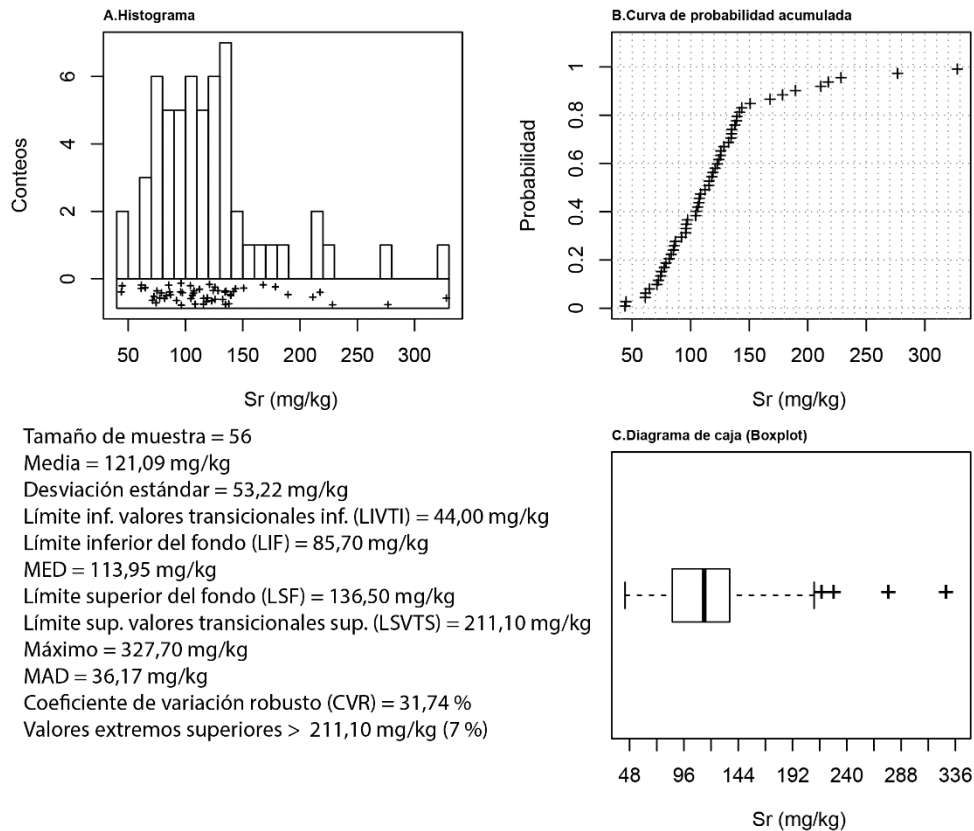


Figura 117. Resumen estadístico de estroncio (Sr) en sedimentos fluviales.

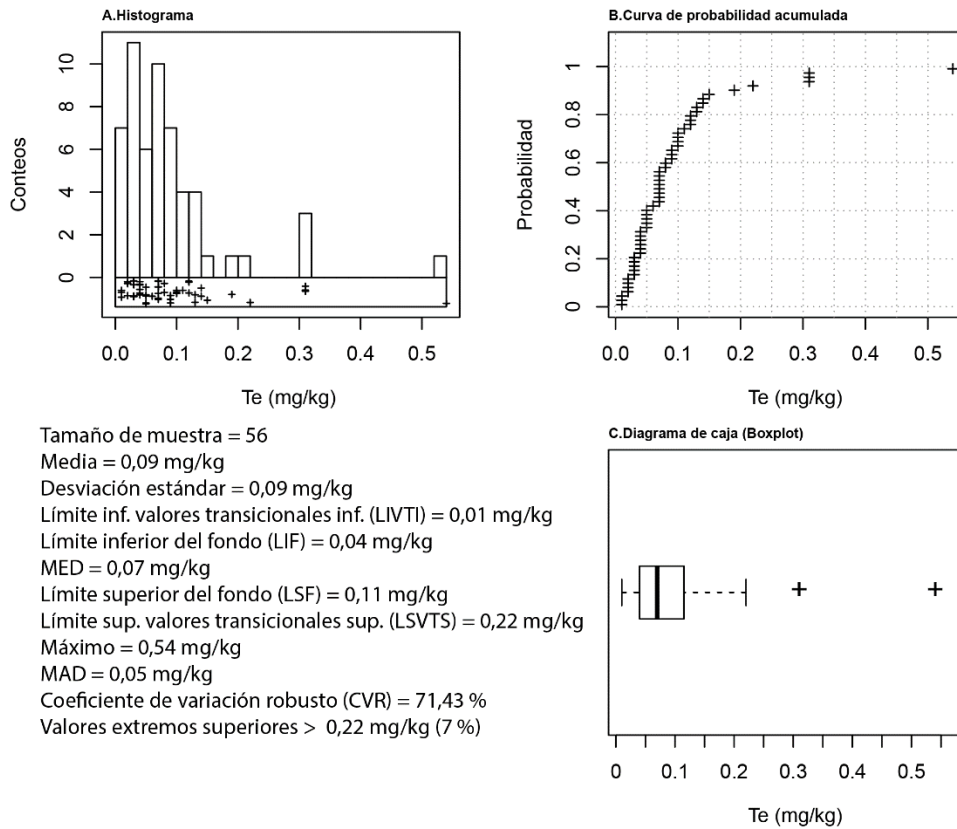


Figura 118. Resumen estadístico de teluro (Te) en sedimentos fluviales.

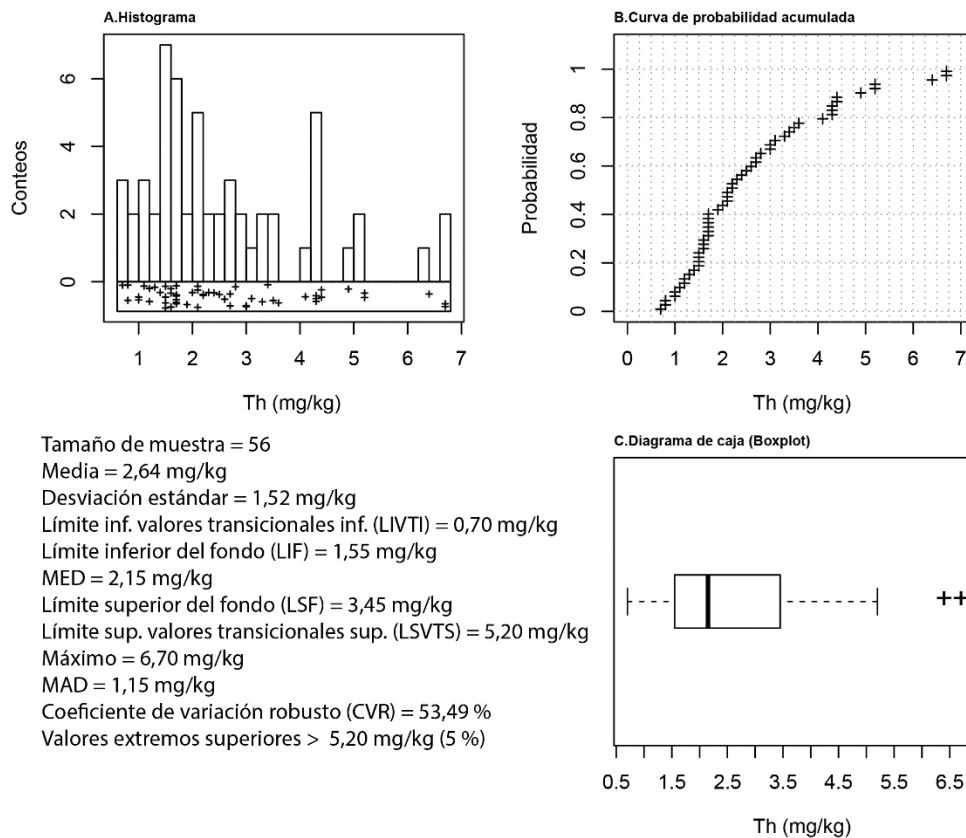


Figura 119. Resumen estadístico de torio (Th) en sedimentos fluviales.

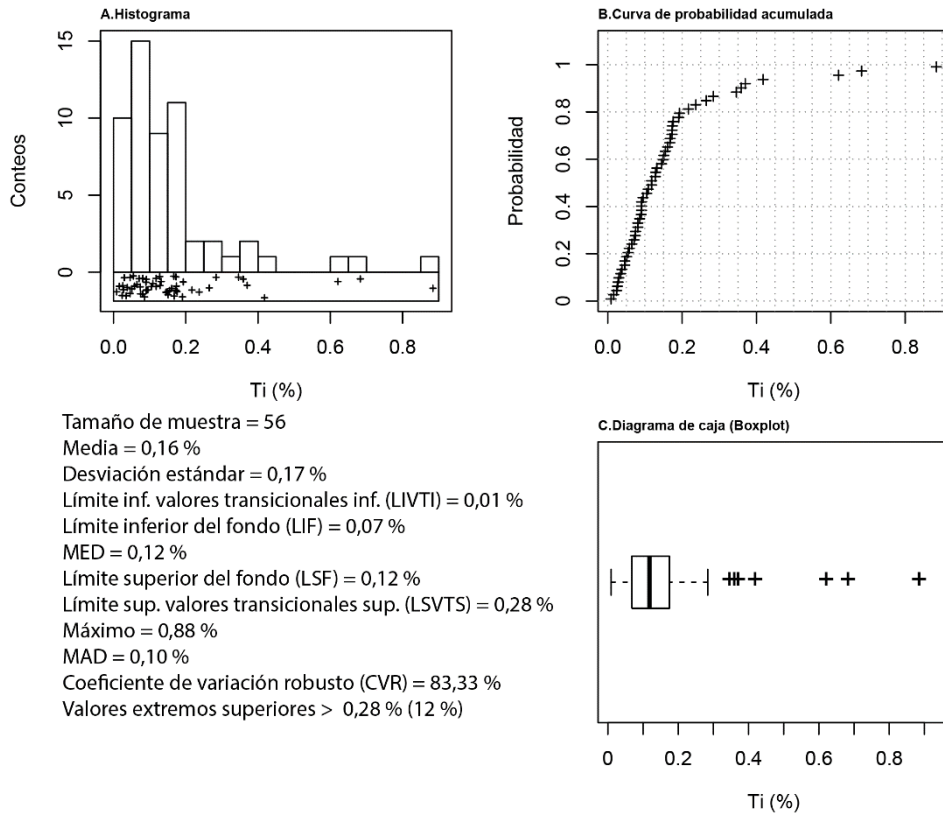


Figura 120. Resumen estadístico de titanio (Ti) en sedimentos fluviales.

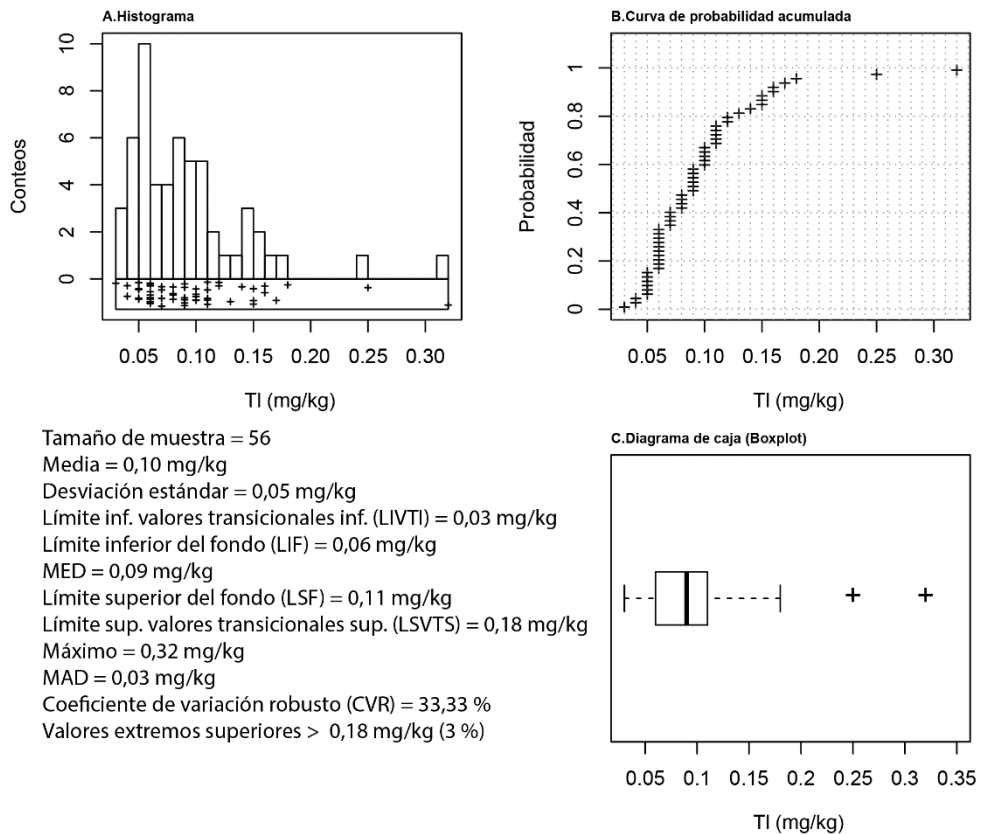


Figura 121. Resumen estadístico de talio (Tl) en sedimentos fluviales.

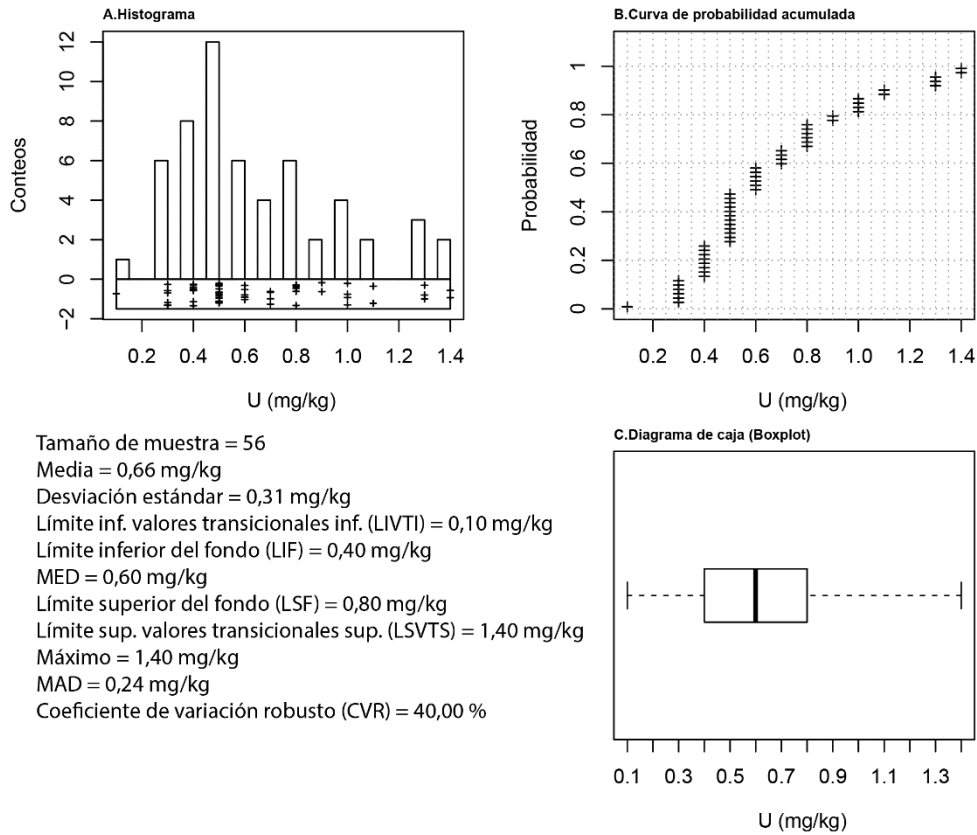


Figura 122. Resumen estadístico de uranio (U) en sedimentos fluviales.

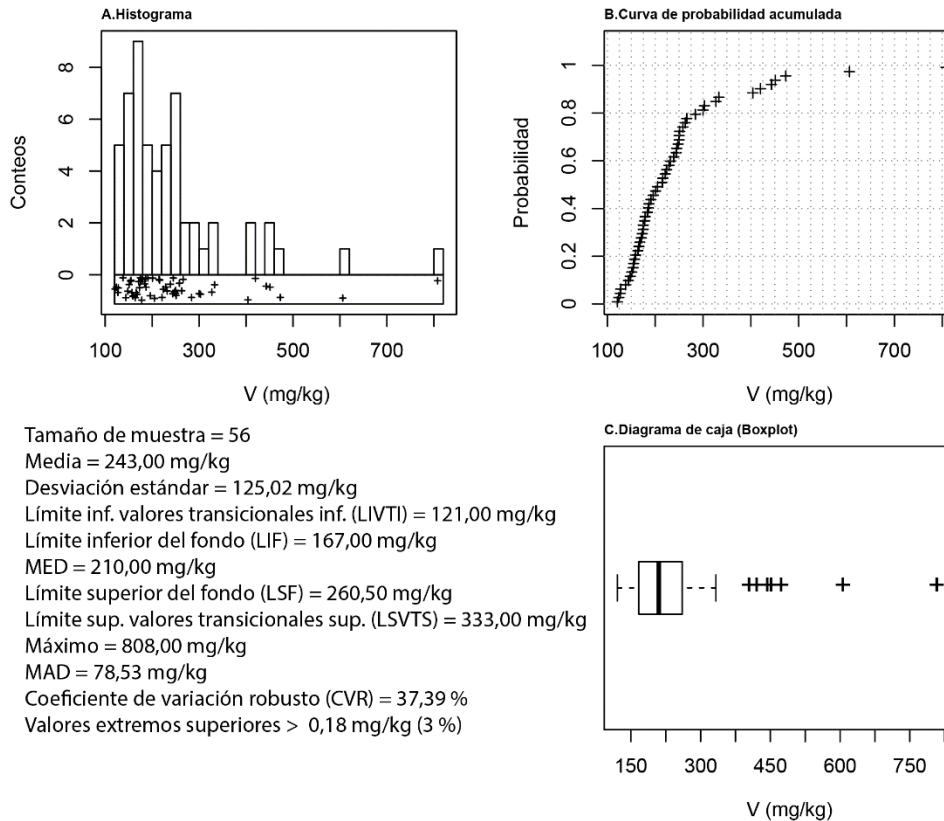


Figura 123. Resumen estadístico de vanadio (V) en sedimentos fluviales.

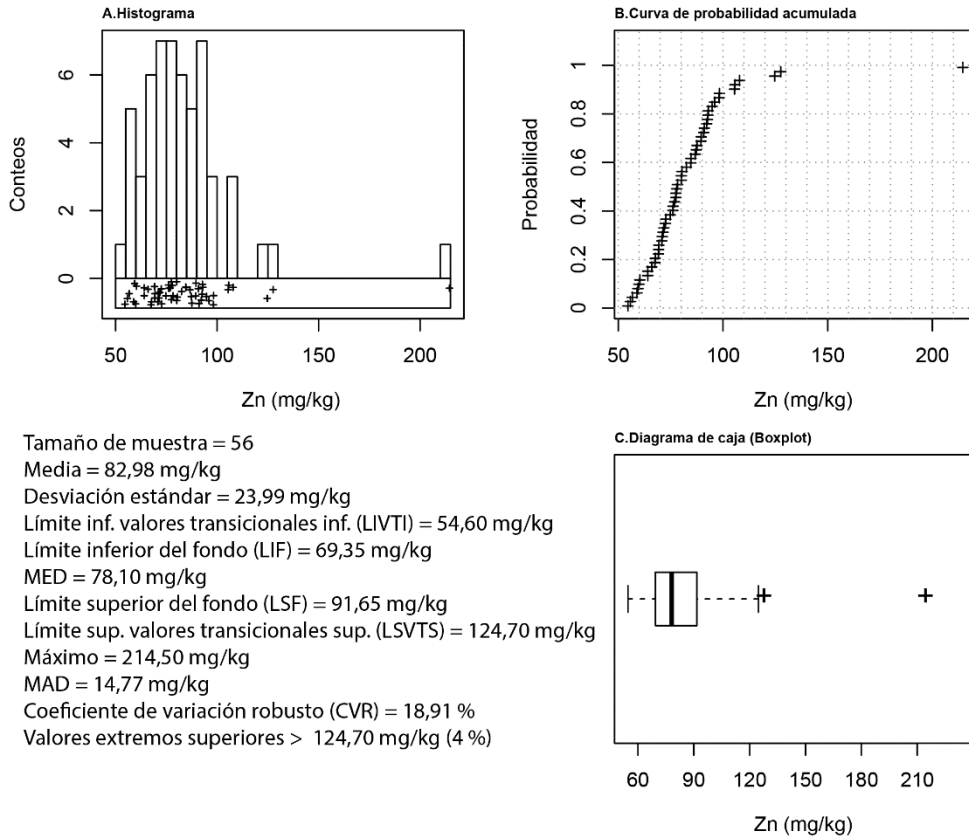


Figura 124. Resumen estadístico de cinc (Zn) en sedimentos fluviales.

6.6 Cartografía hidrogeoquímica y estadística descriptiva de las variables y elementos en aguas subterráneas

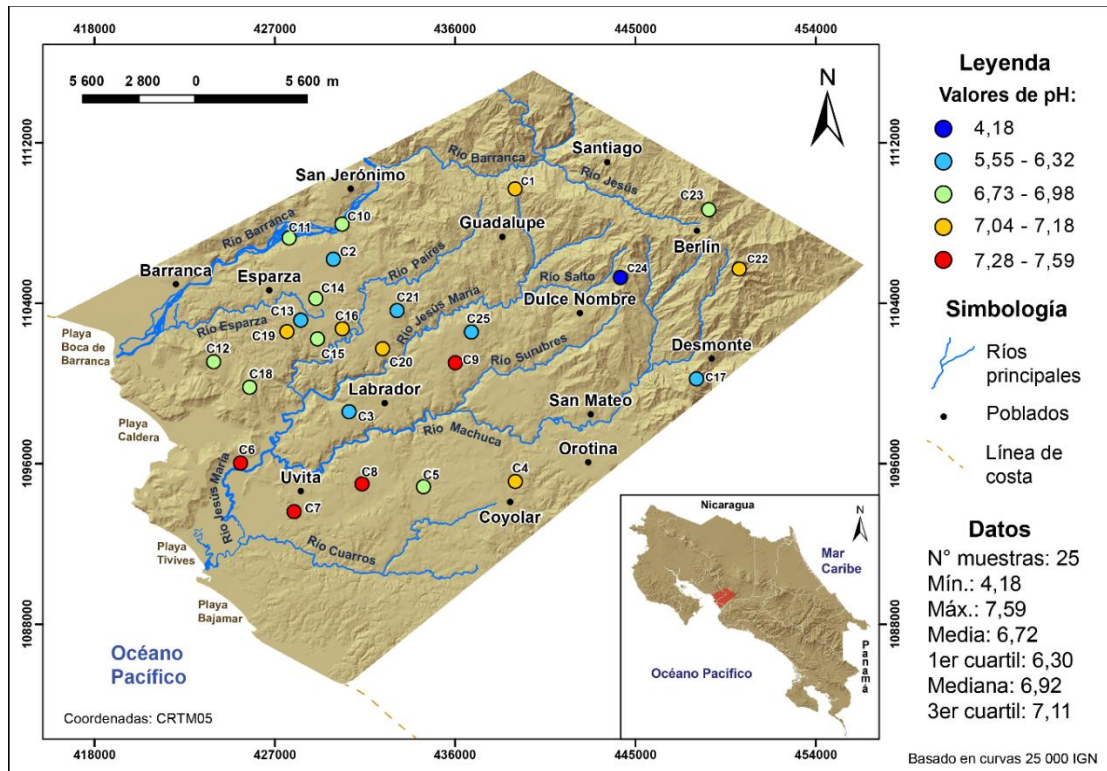


Figura 125. Distribución de pH en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

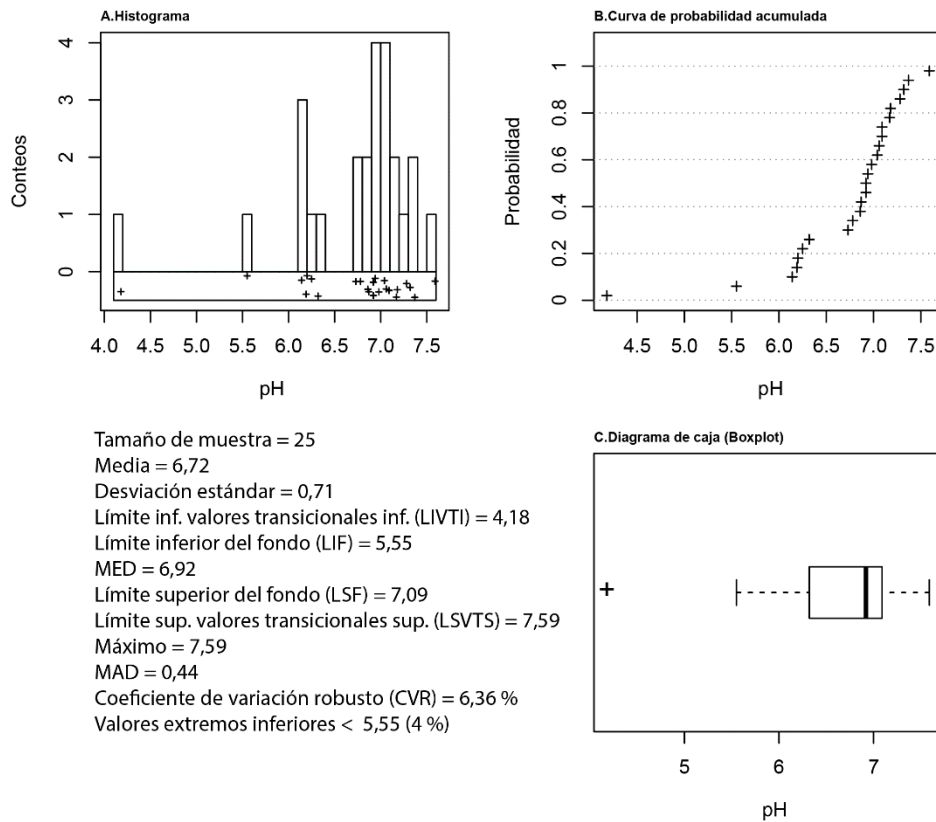


Figura 126. Resumen estadístico de pH en aguas subterráneas.

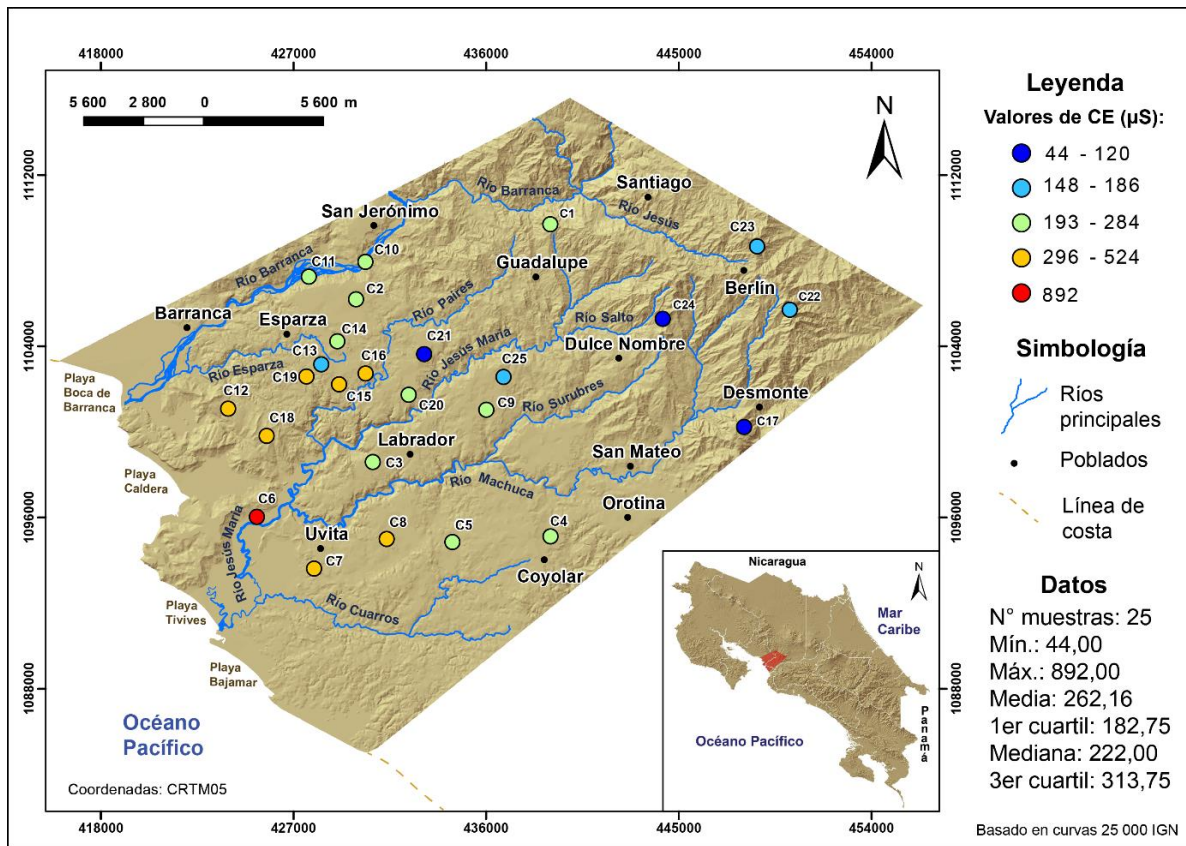


Figura 127. Distribución de CE en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

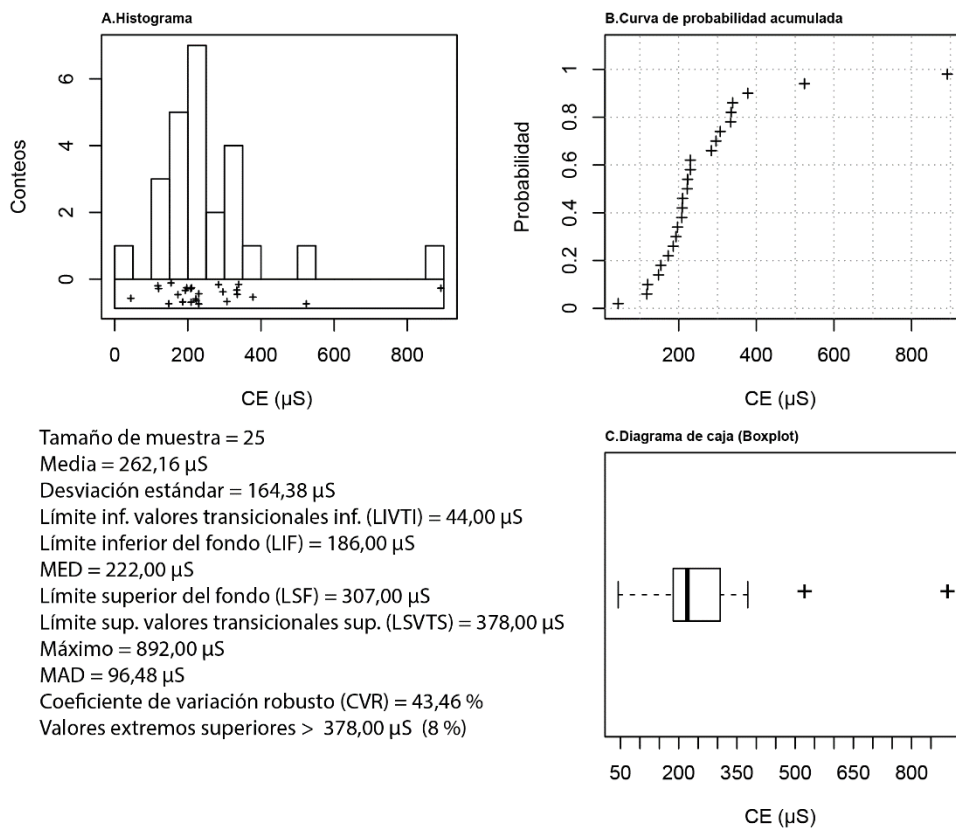


Figura 128. Resumen estadístico de CE en aguas subterráneas.

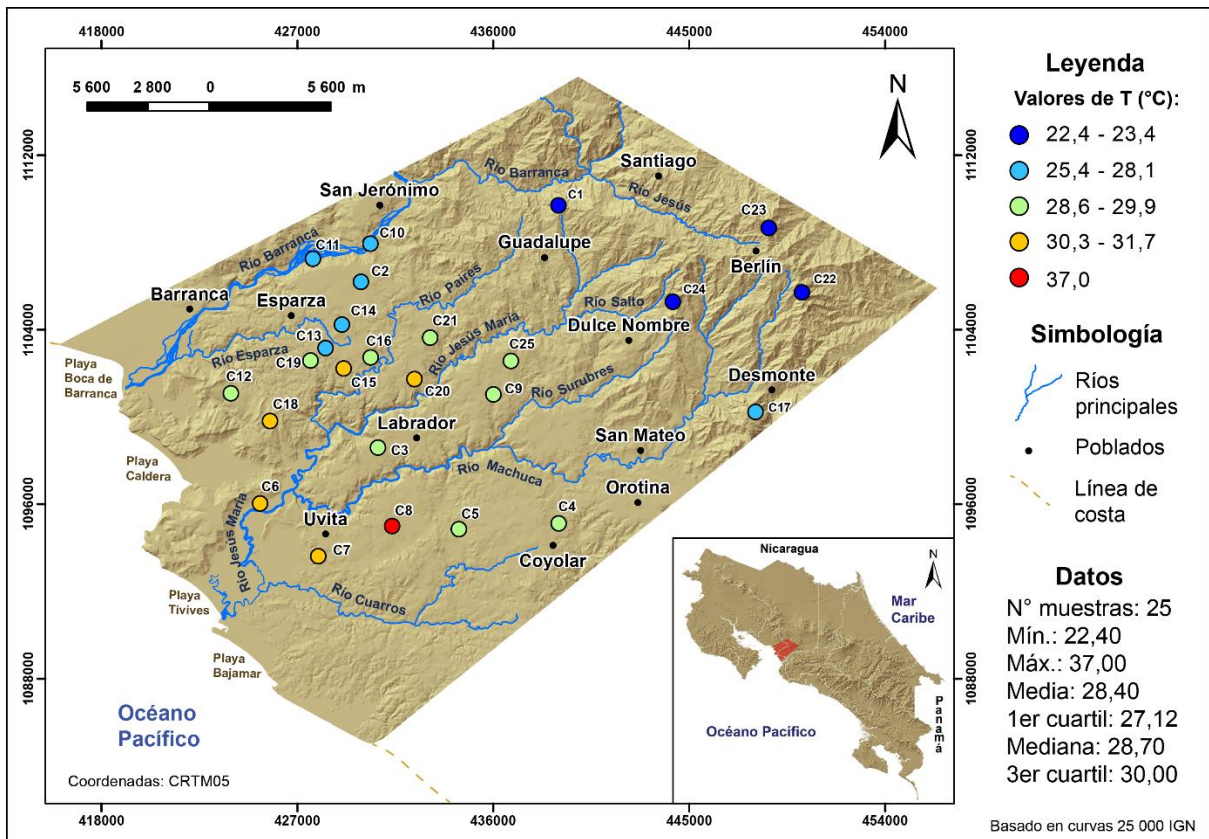


Figura 129. Distribución de T °C en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

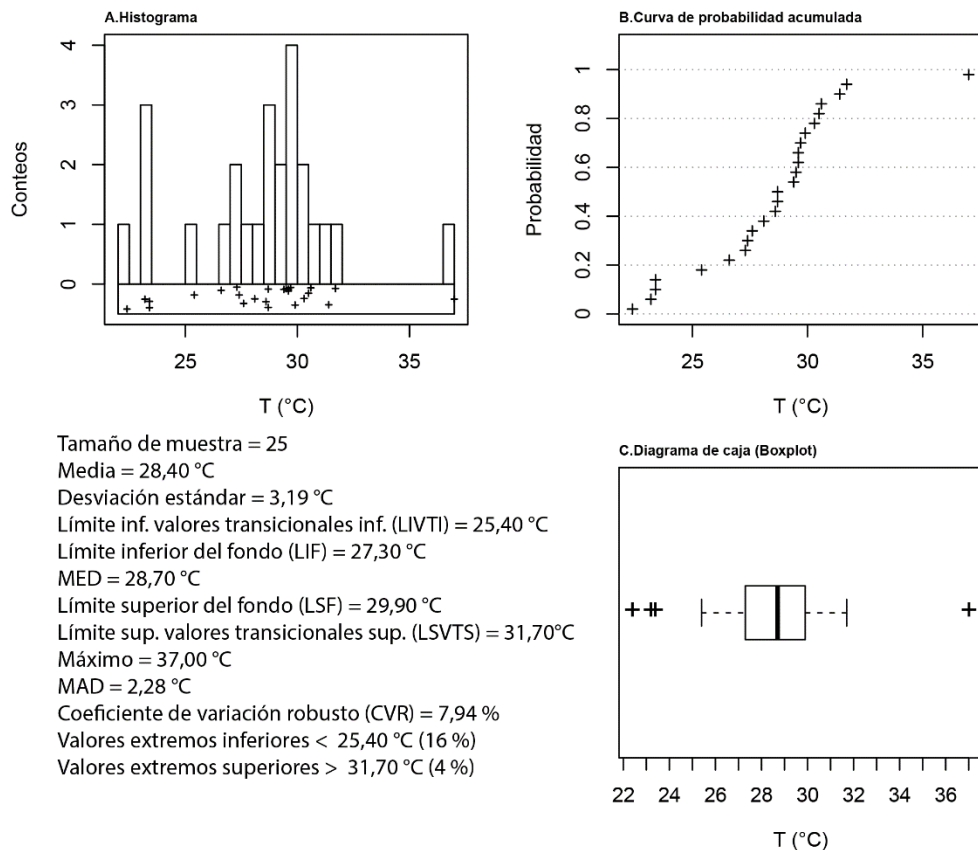


Figura 130. Resumen estadístico de T (°C) en aguas subterráneas.

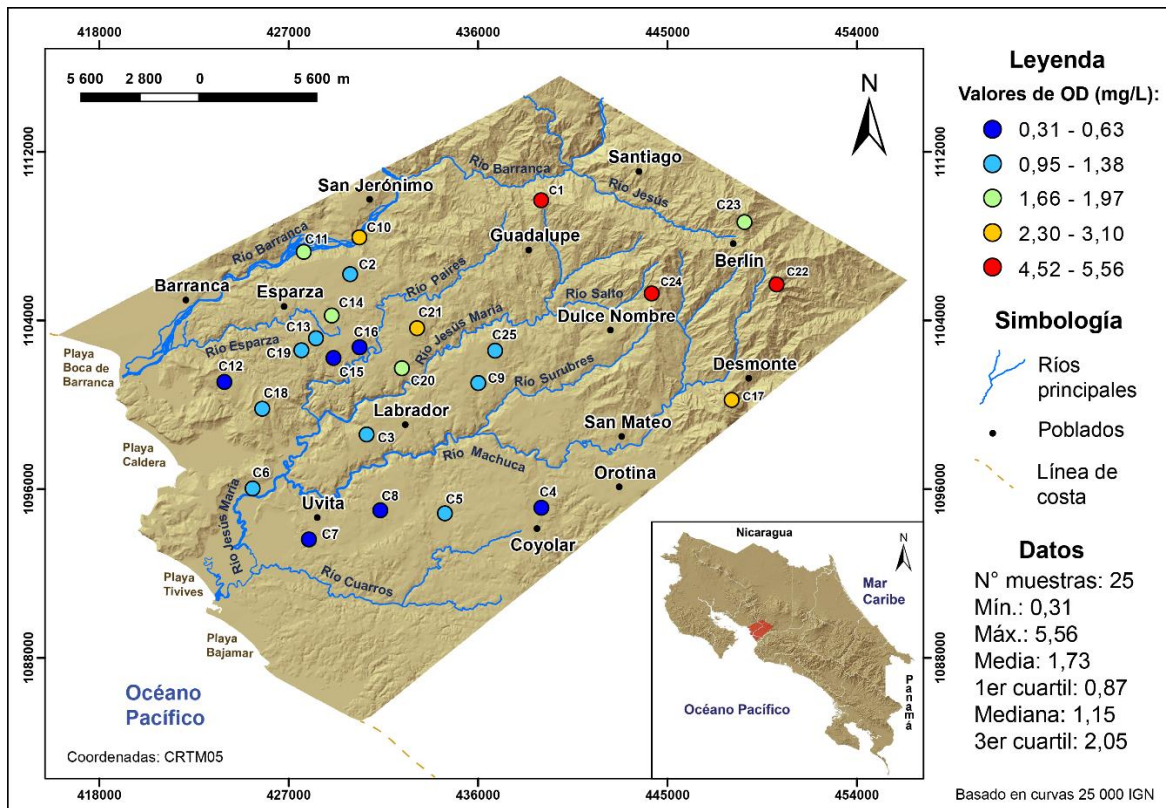


Figura 131. Distribución de OD en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

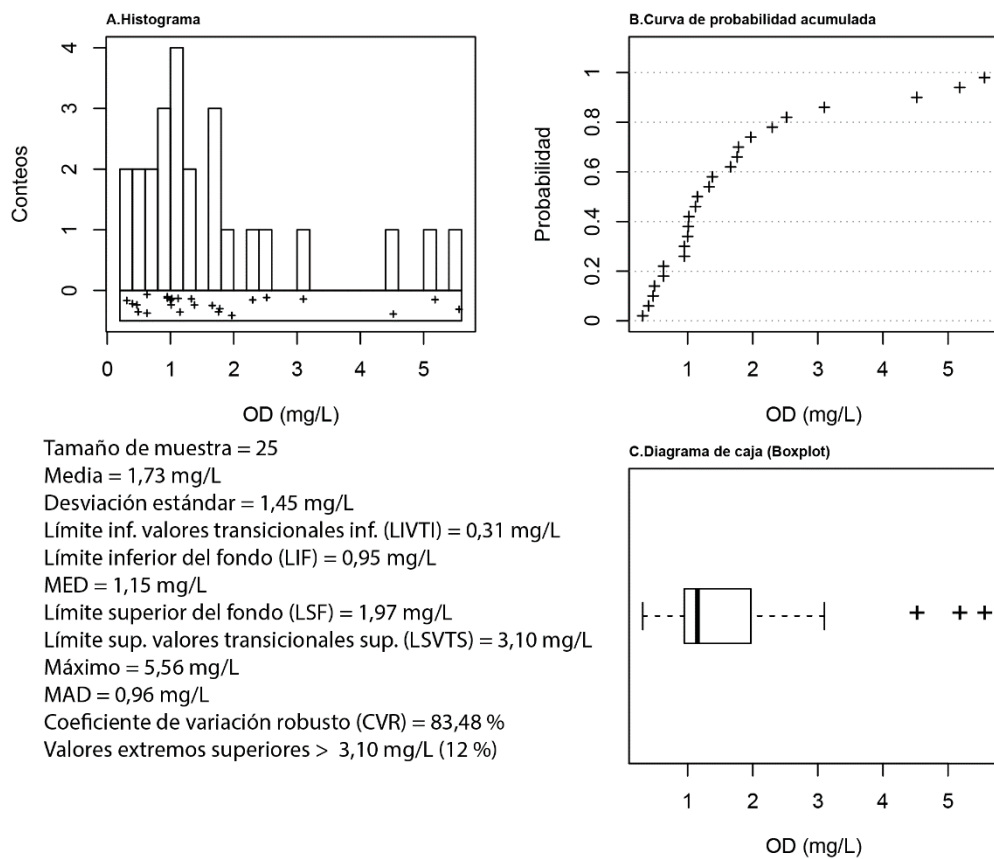


Figura 132. Resumen estadístico de OD en aguas subterráneas.

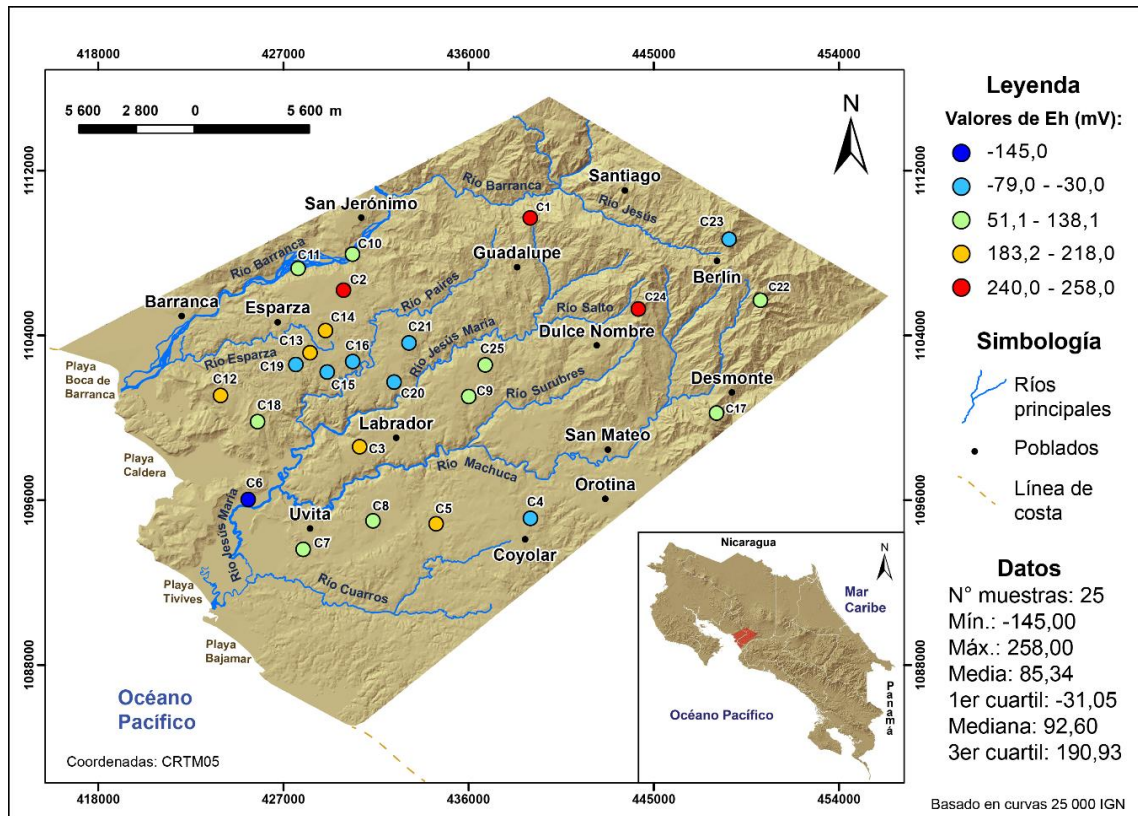


Figura 133. Distribución de Eh en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

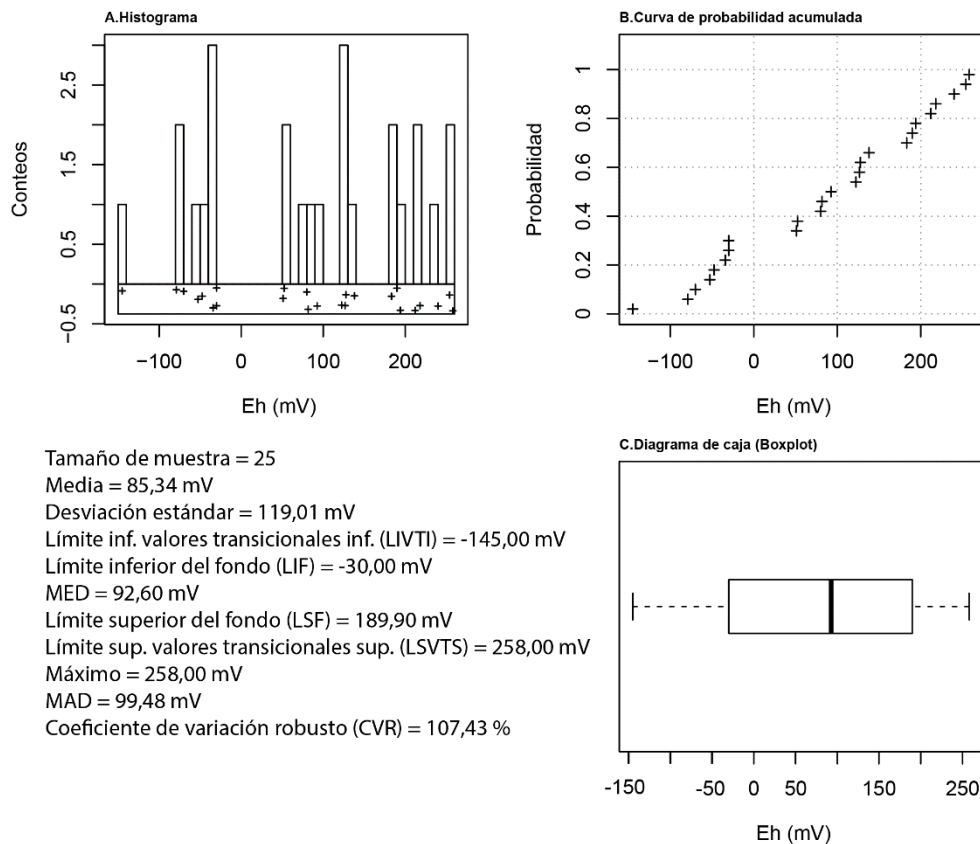


Figura 134. Resumen estadístico de Eh en aguas subterráneas.

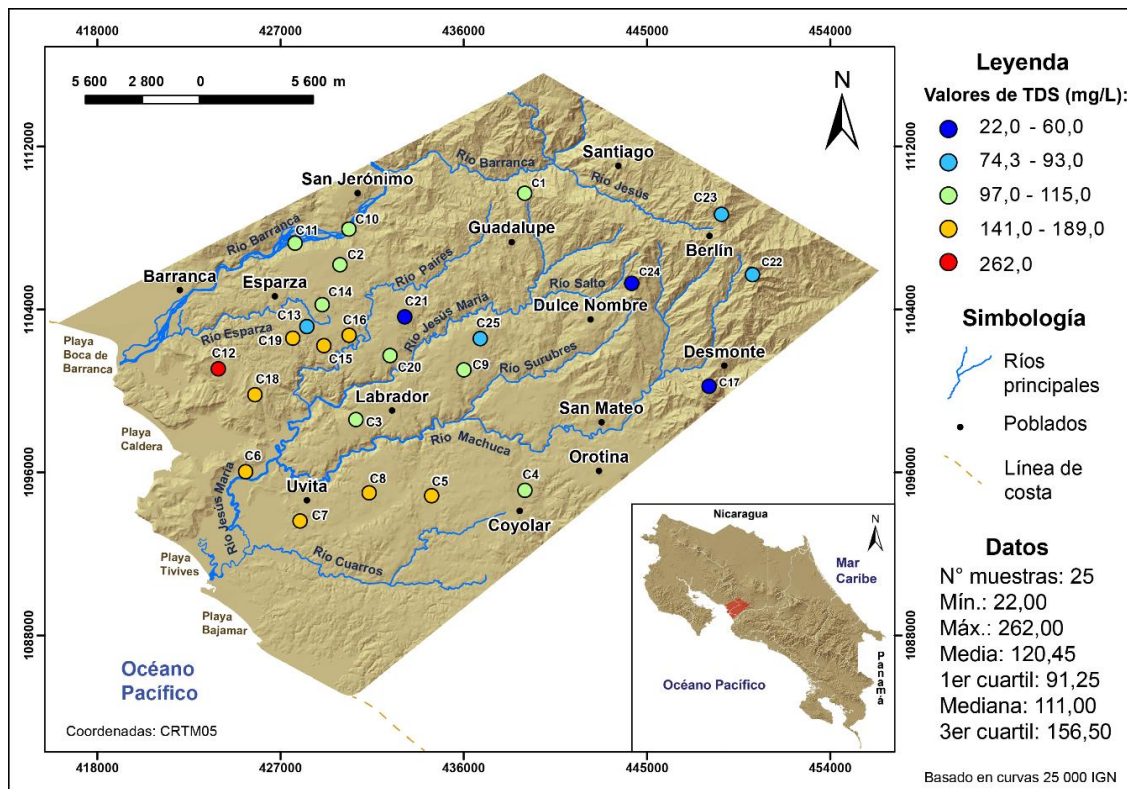


Figura 135. Distribución de TDS en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

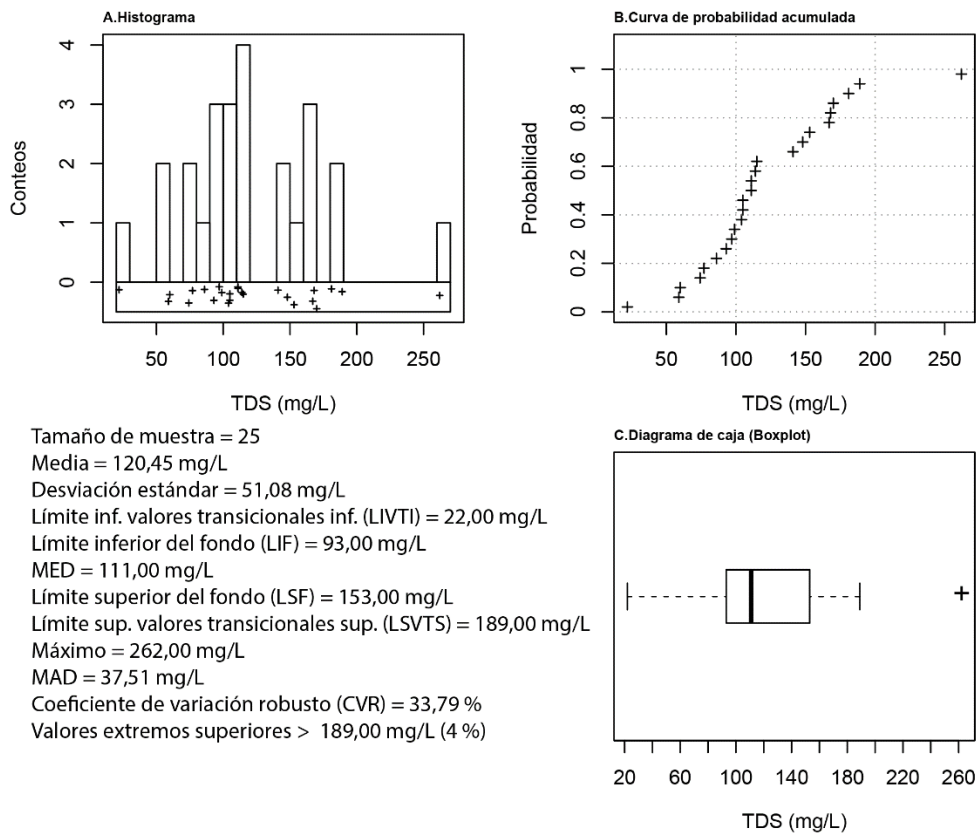


Figura 136. Resumen estadístico de TDS en aguas subterráneas.

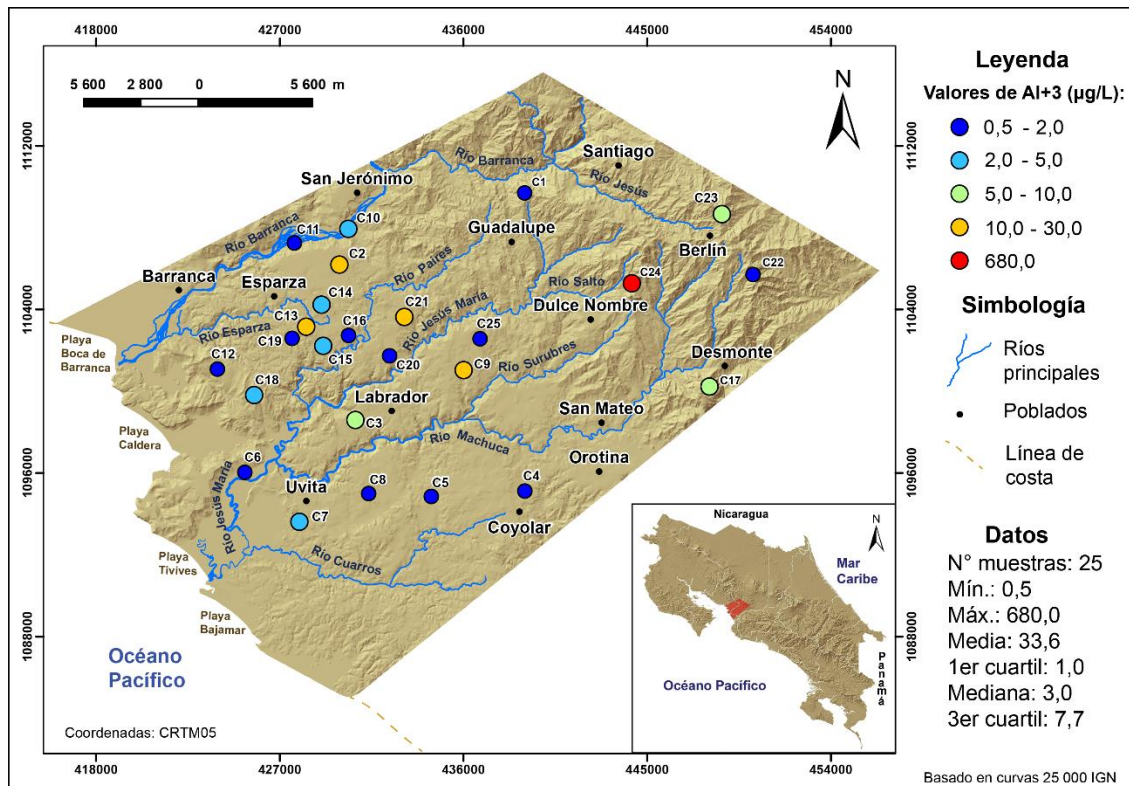


Figura 137. Distribución de Al+3 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

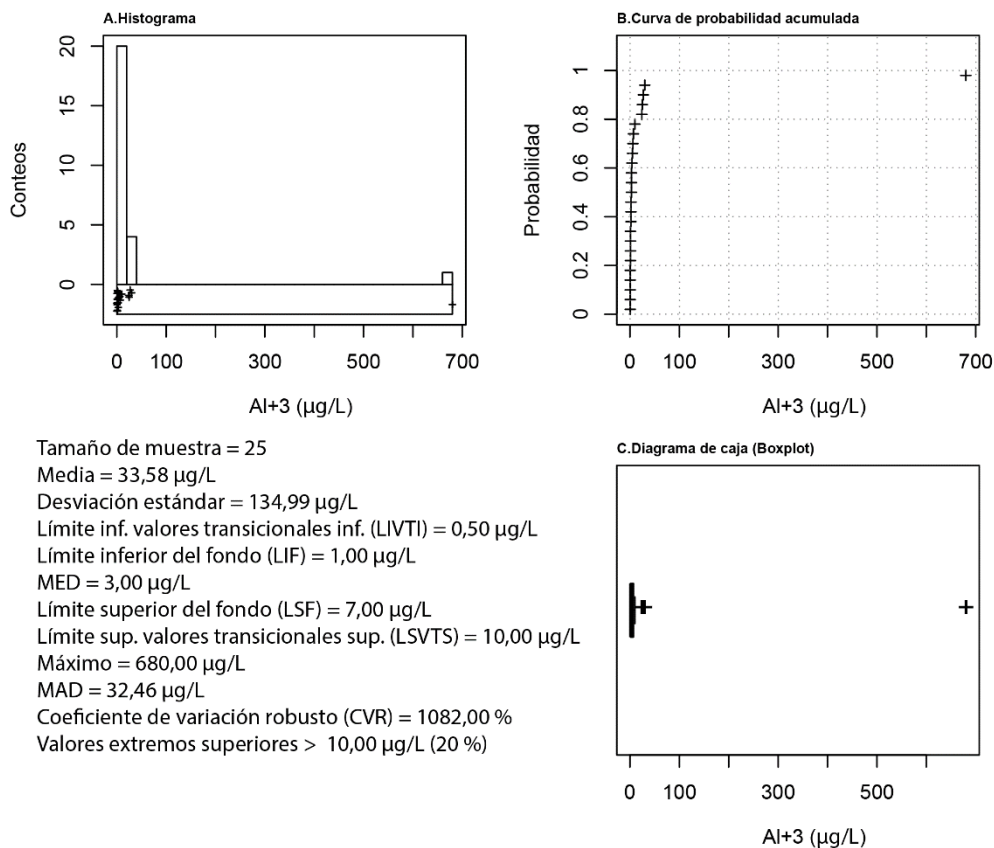


Figura 138. Resumen estadístico de Al+3 en aguas subterráneas.

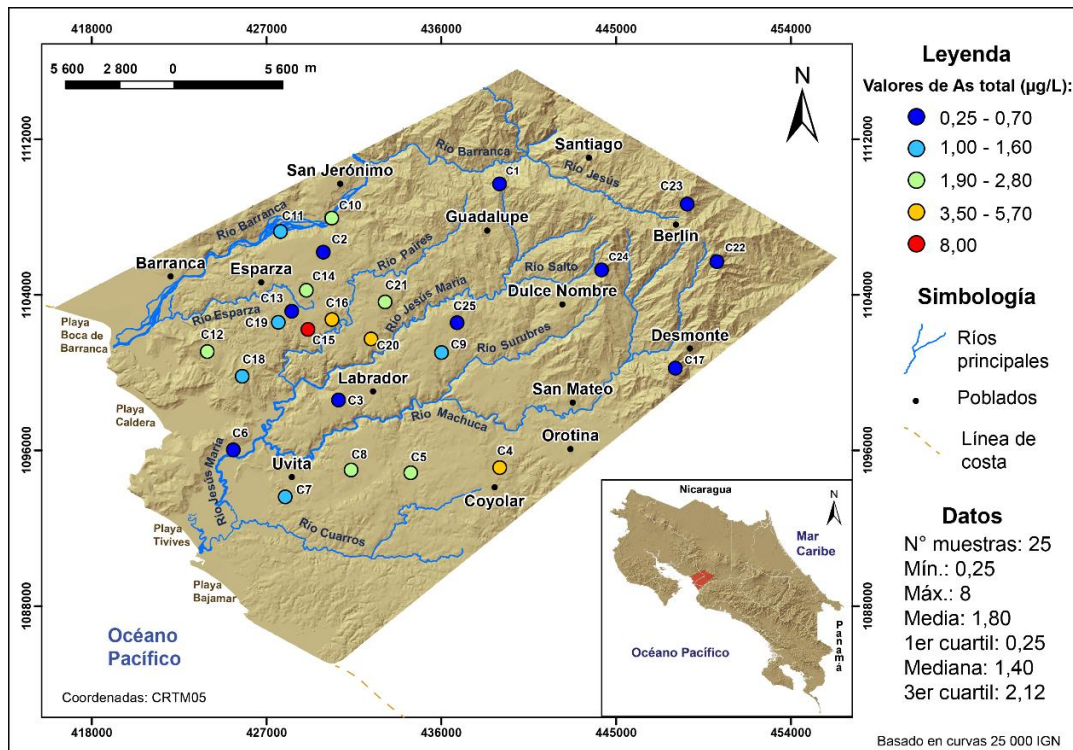


Figura 139. Distribución de As total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

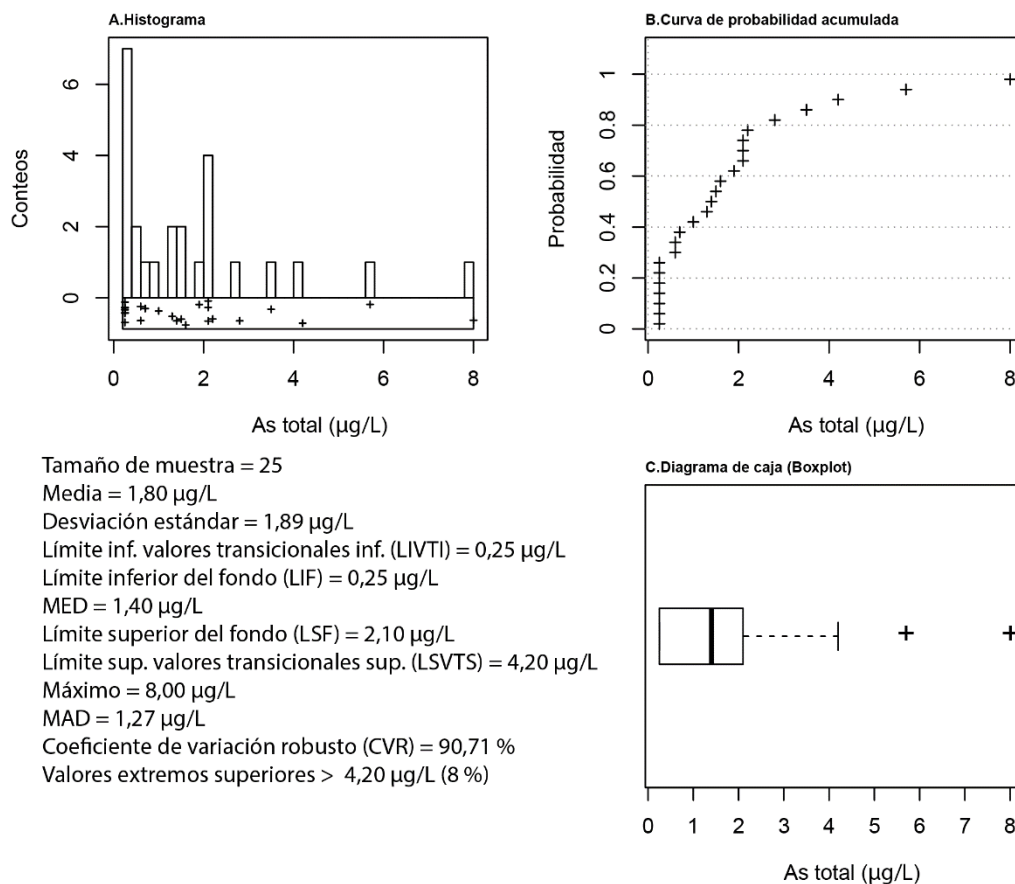


Figura 140. Resumen estadístico de As total en aguas subterráneas.

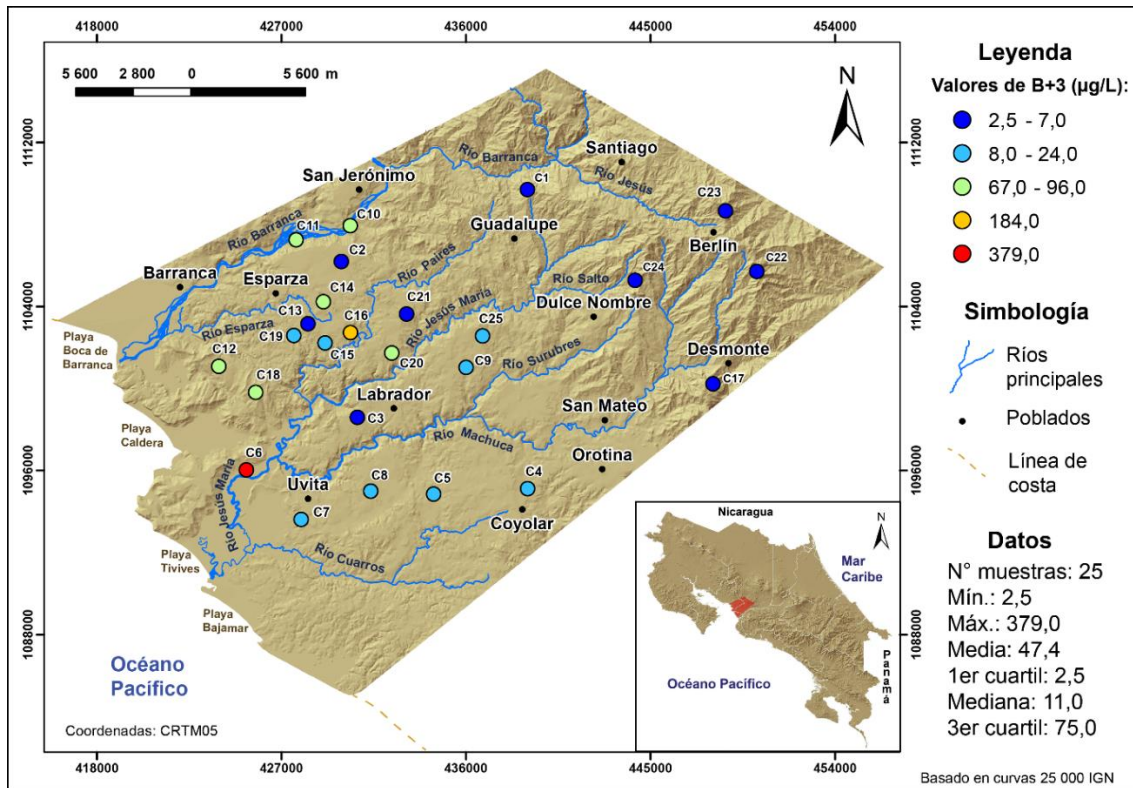


Figura 141. Distribución de B+3 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

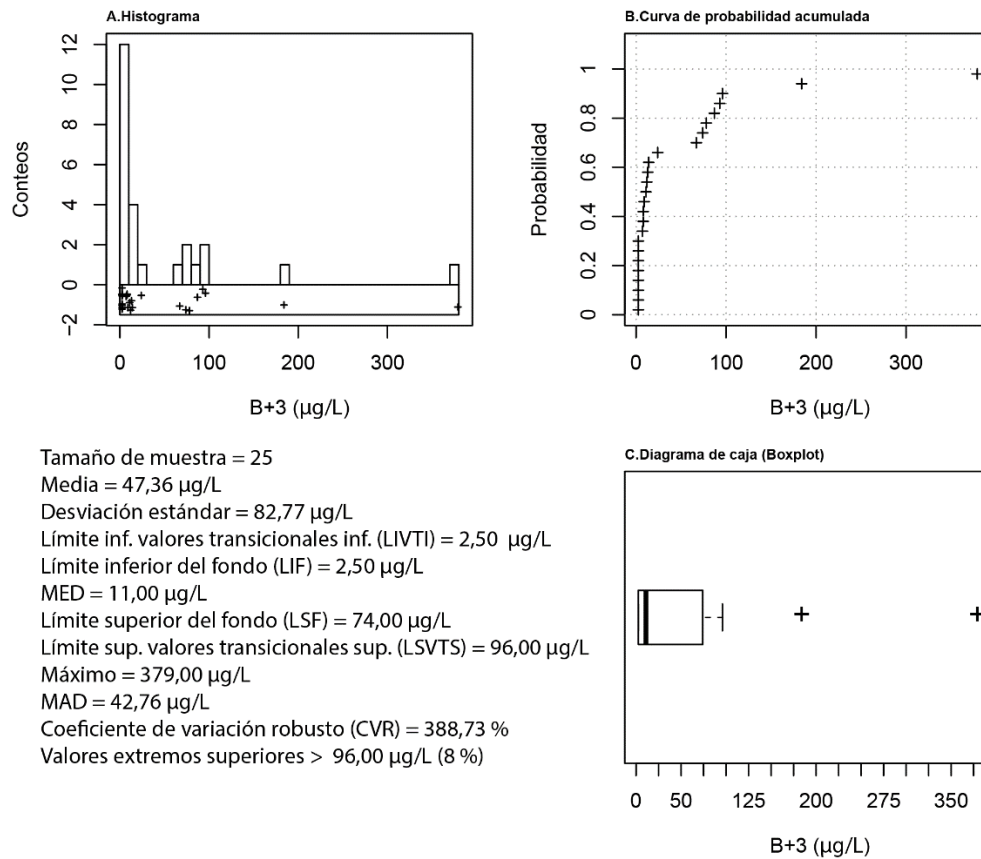


Figura 142. Resumen estadístico de B+3 en aguas subterráneas.

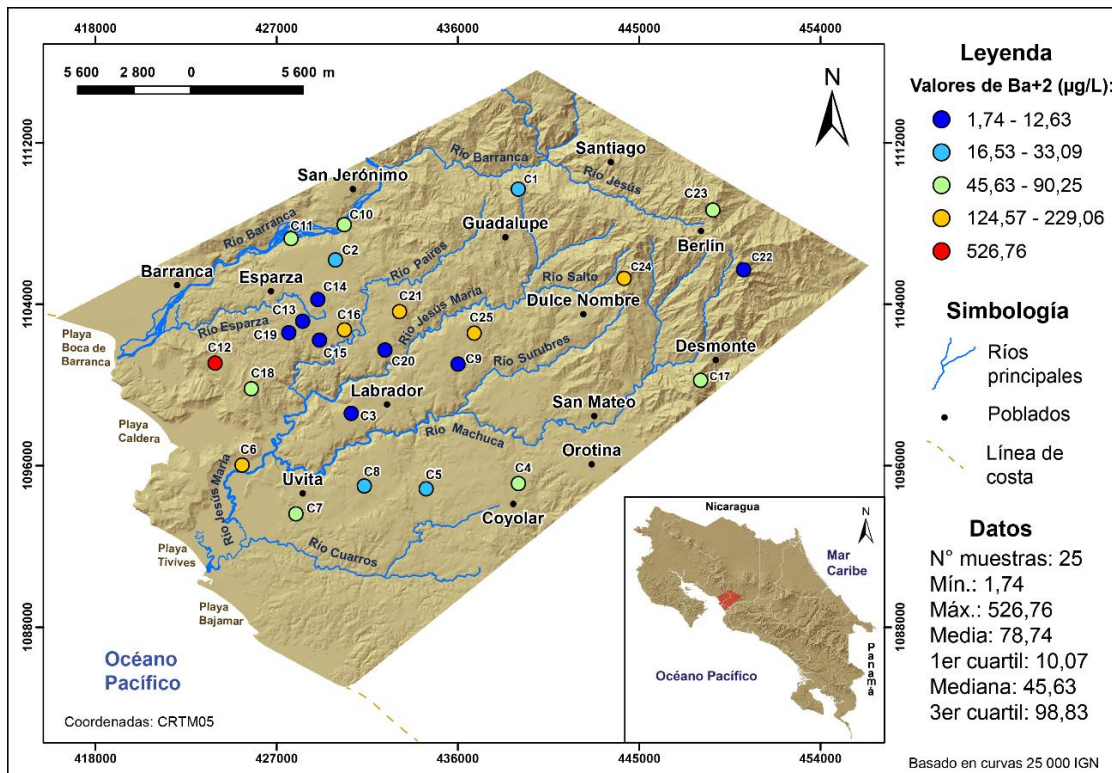


Figura 143. Distribución de Ba+2 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

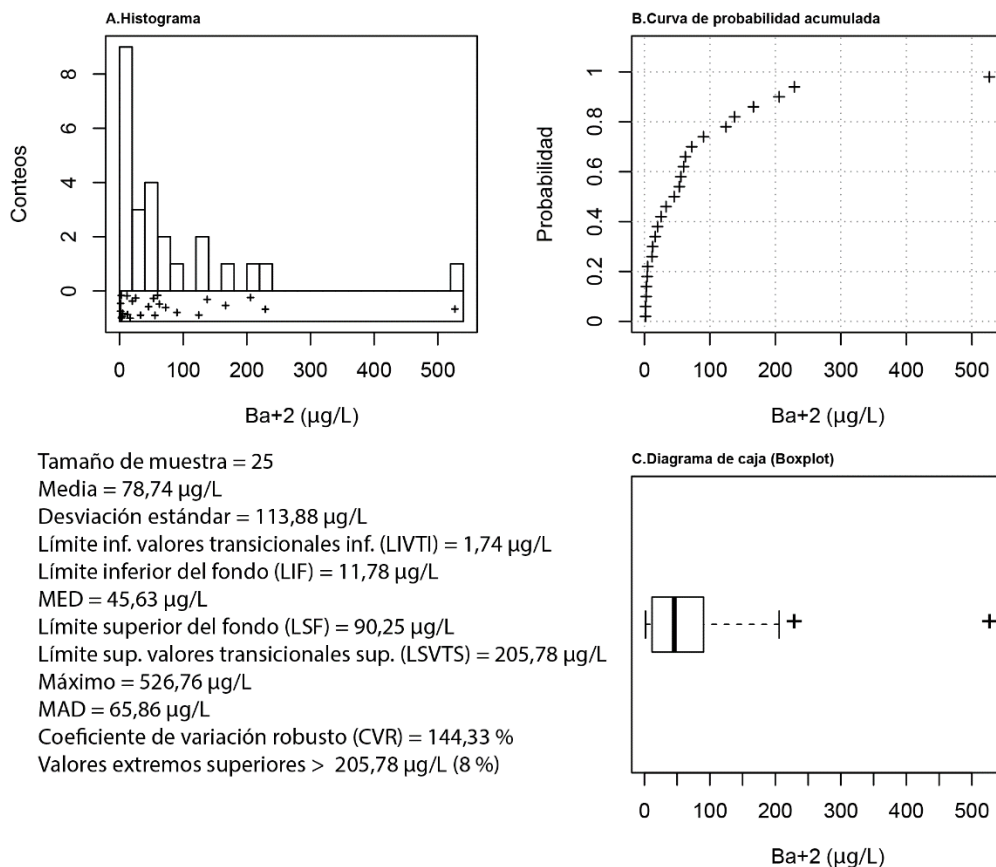


Figura 144. Resumen estadístico de Ba+2 en aguas subterráneas.

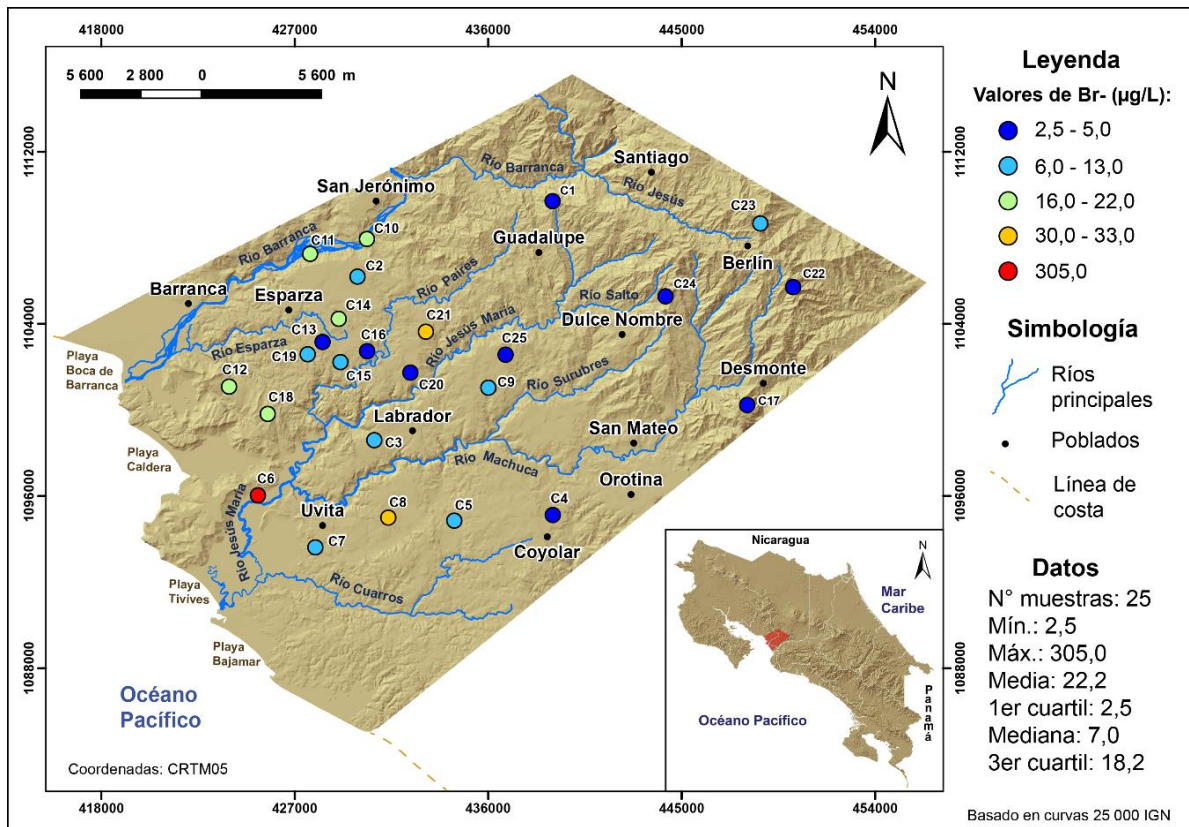


Figura 145. Distribución de Br- en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

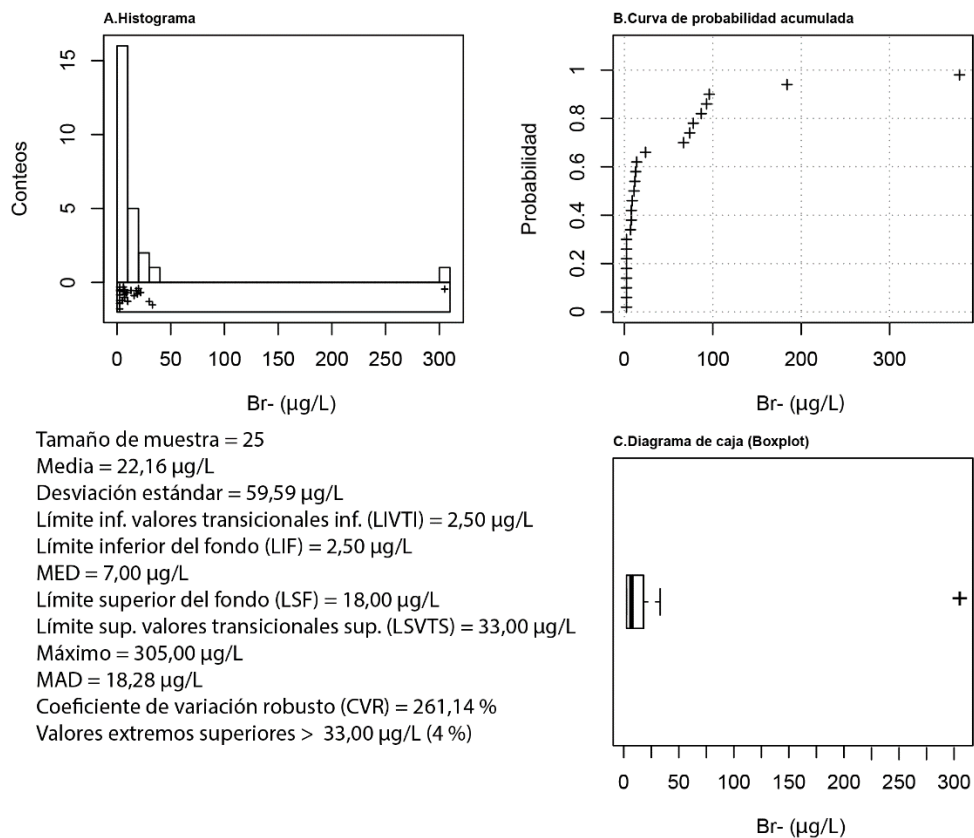


Figura 146. Resumen estadístico de Br- en aguas subterráneas.

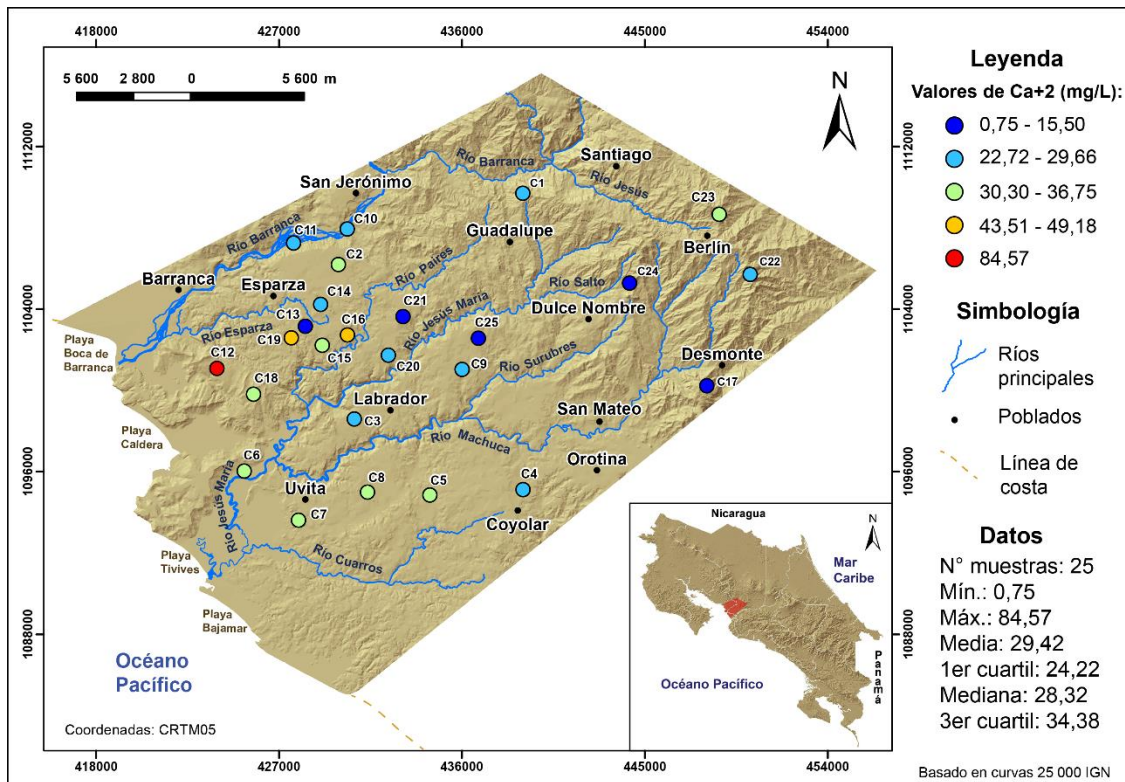


Figura 147. Distribución de Ca²⁺ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

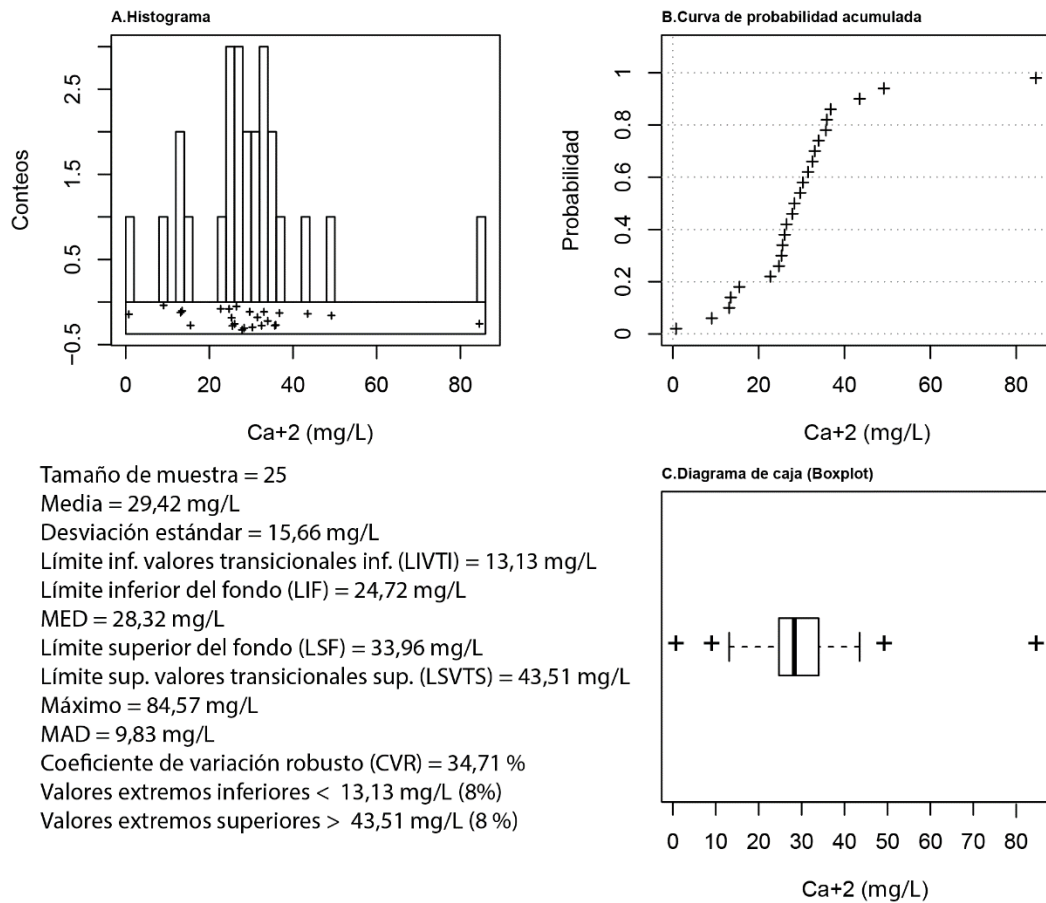


Figura 148. Resumen estadístico de Ca²⁺ en aguas subterráneas.

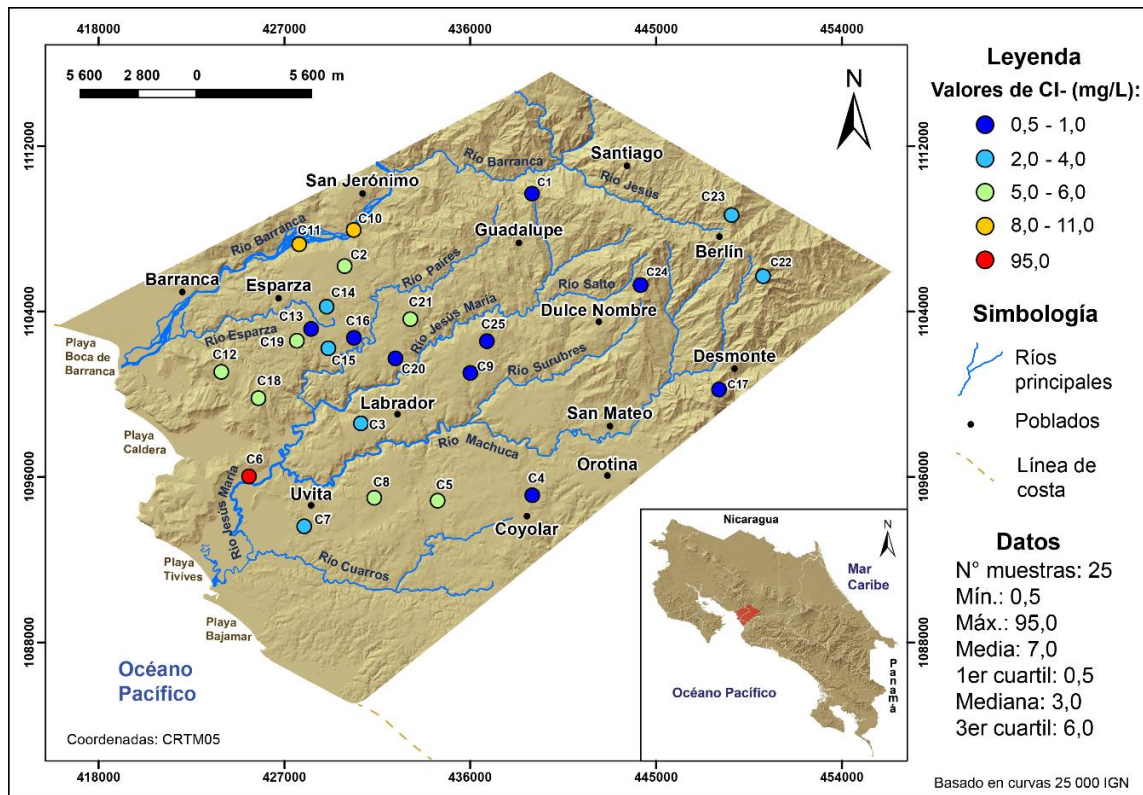


Figura 149. Distribución de Cl- en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

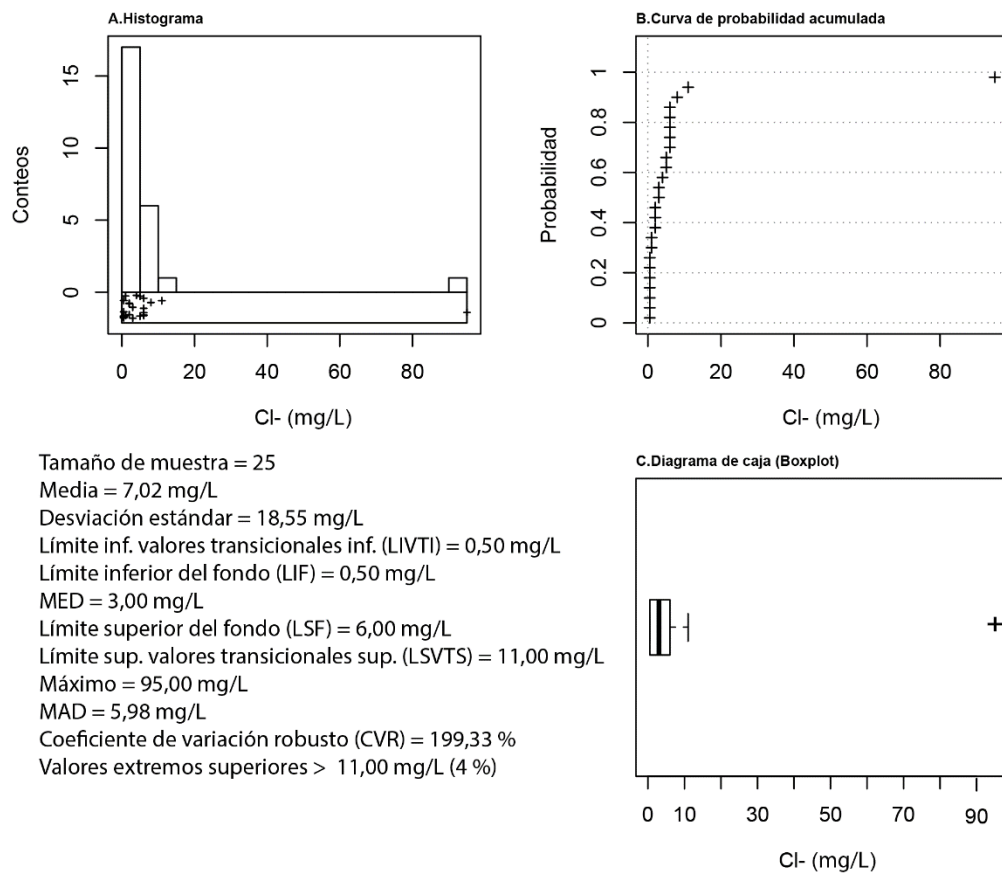


Figura 150. Resumen estadístico de Cl- en aguas subterráneas.

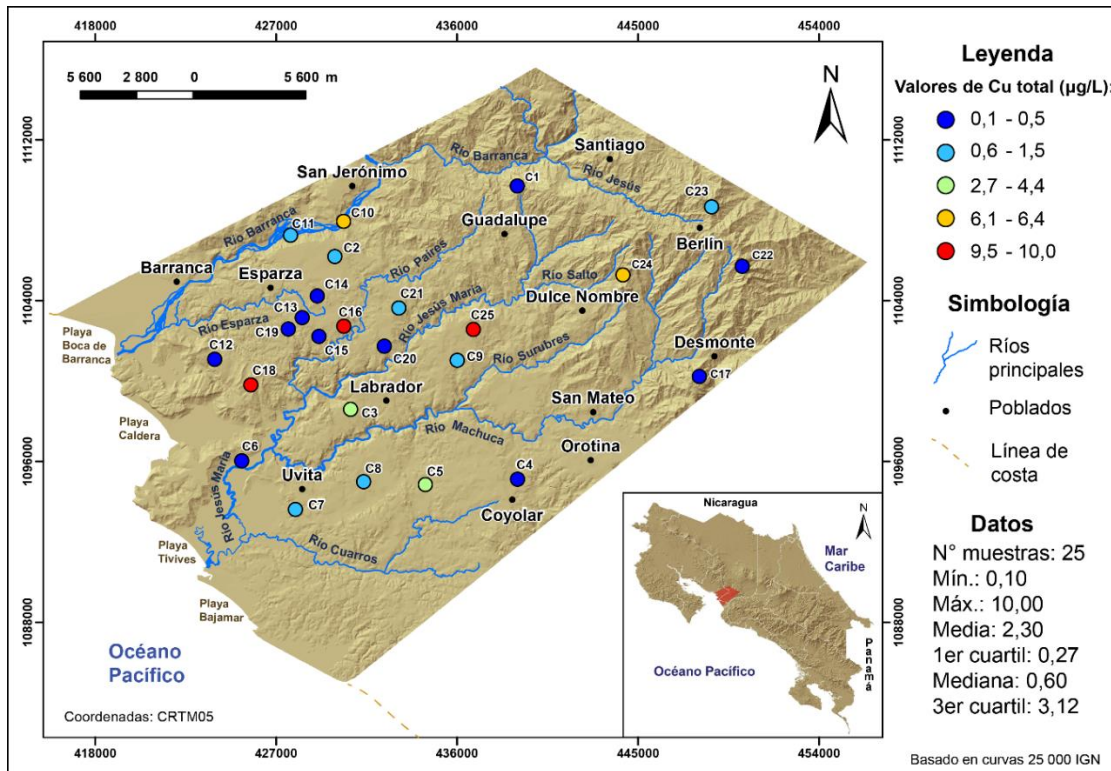


Figura 151. Distribución de Cu total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

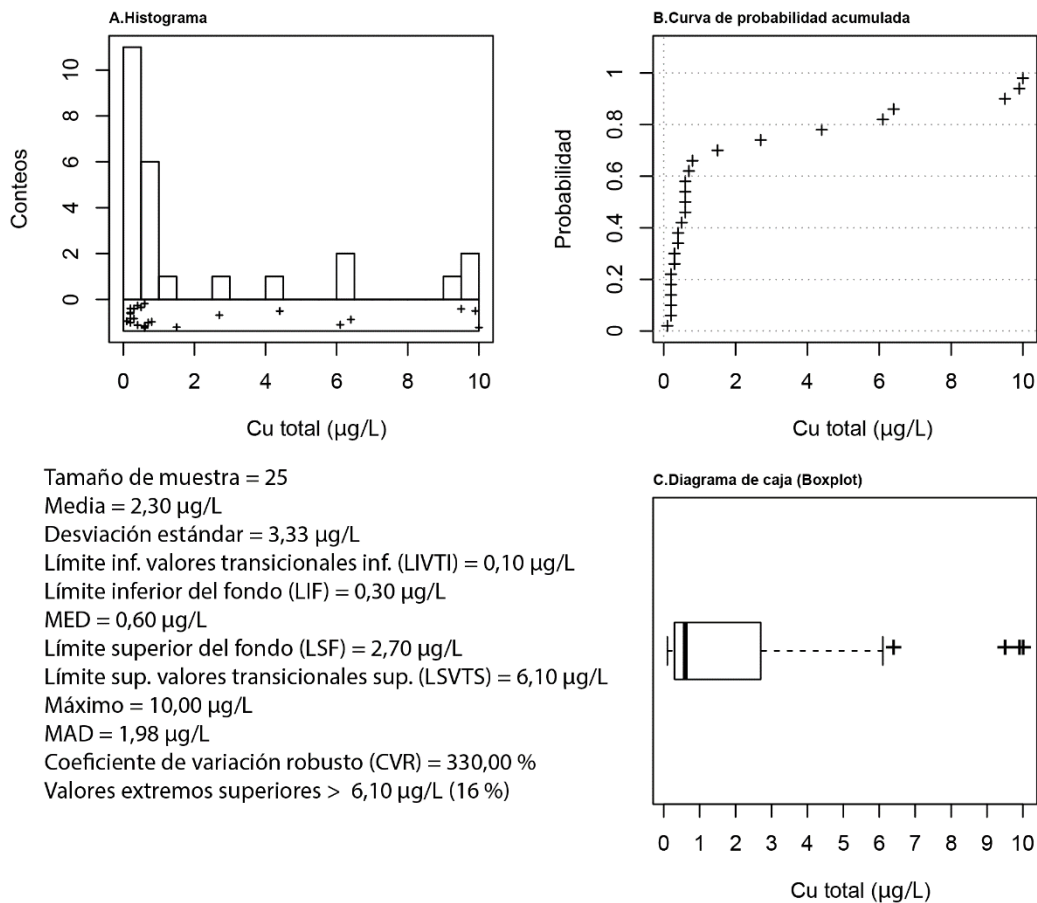


Figura 152. Resumen estadístico de Cu total en aguas subterráneas.

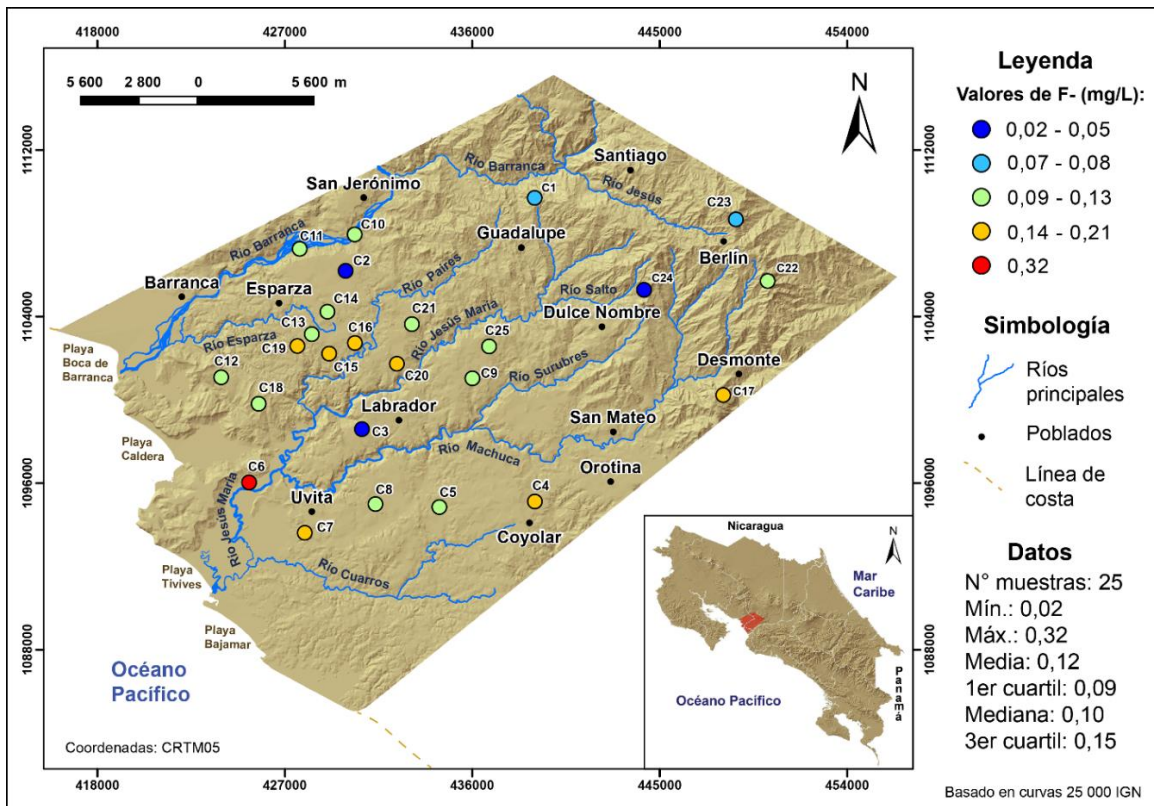


Figura 153. Distribución de F- en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

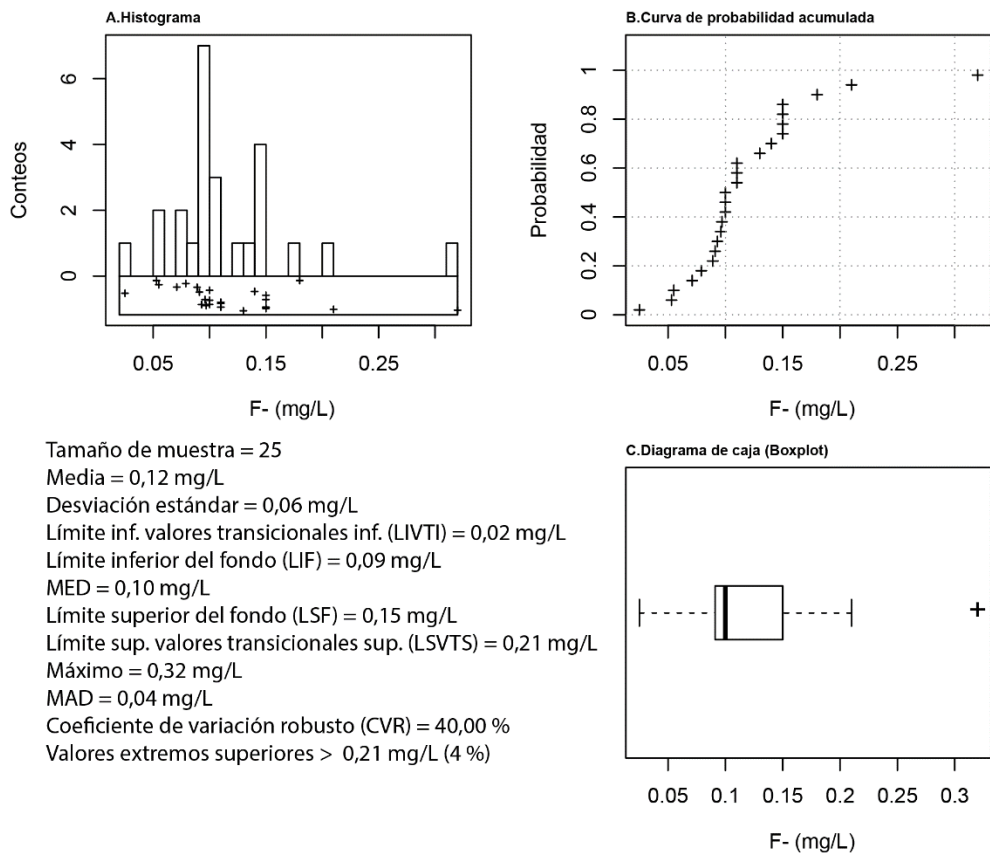


Figura 154. Resumen estadístico de F-en aguas subterráneas.

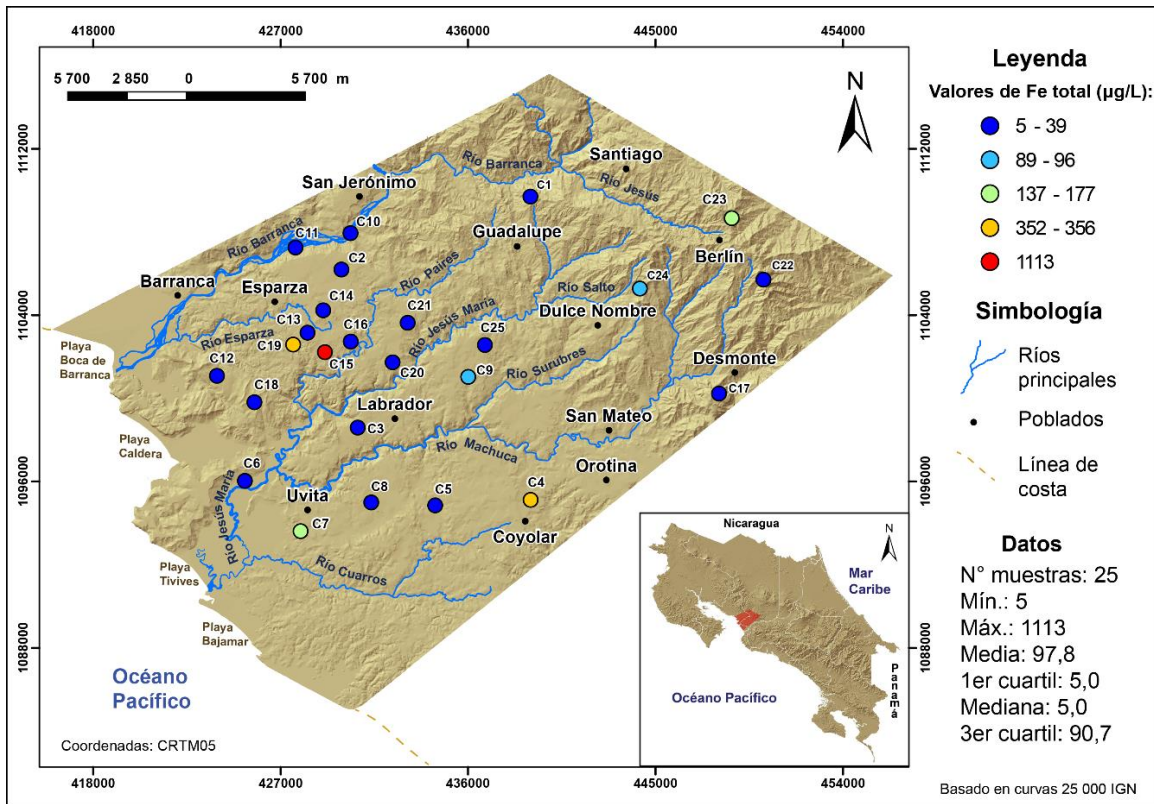


Figura 155. Distribución de Fe total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

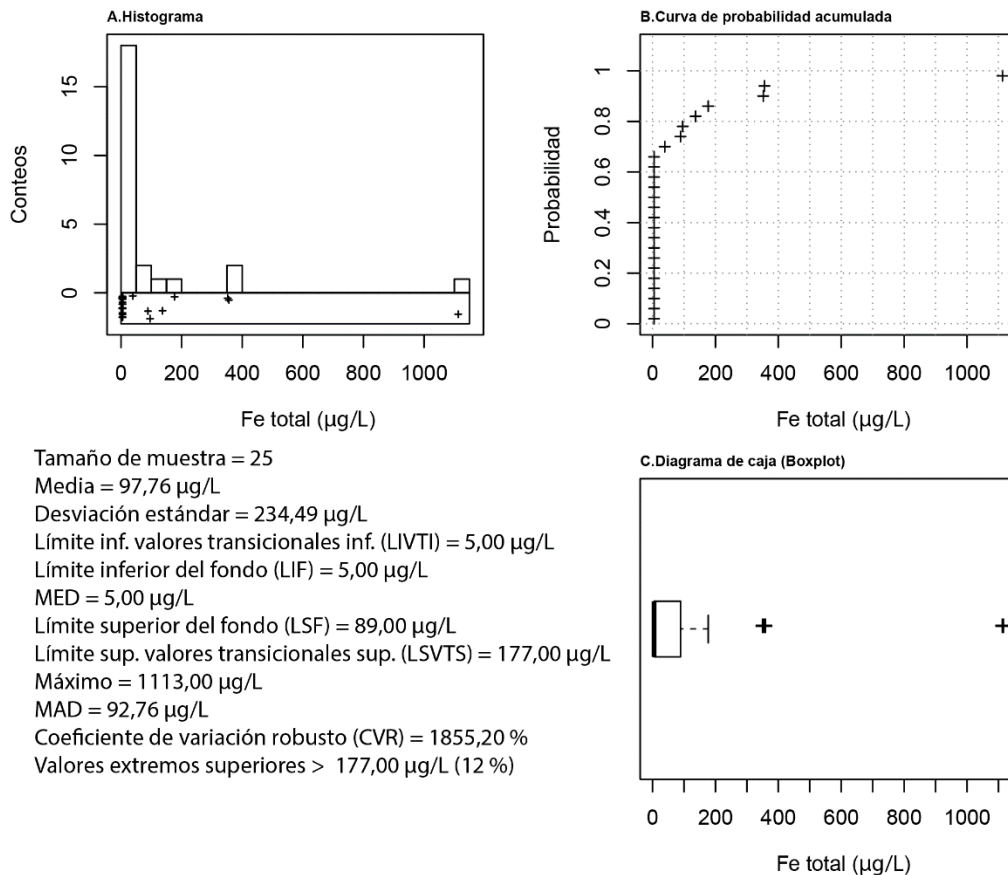


Figura 156. Resumen estadístico Fe total en aguas subterráneas.

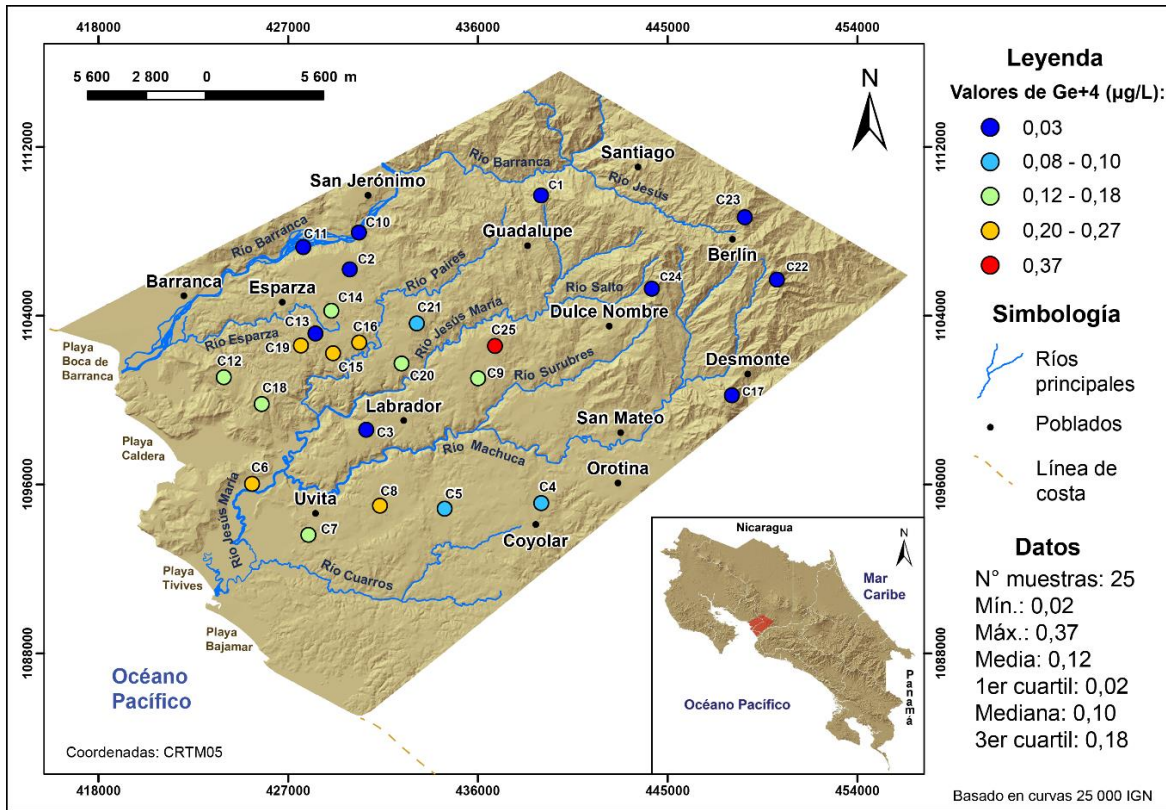


Figura 157. Distribución de Ge+4 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

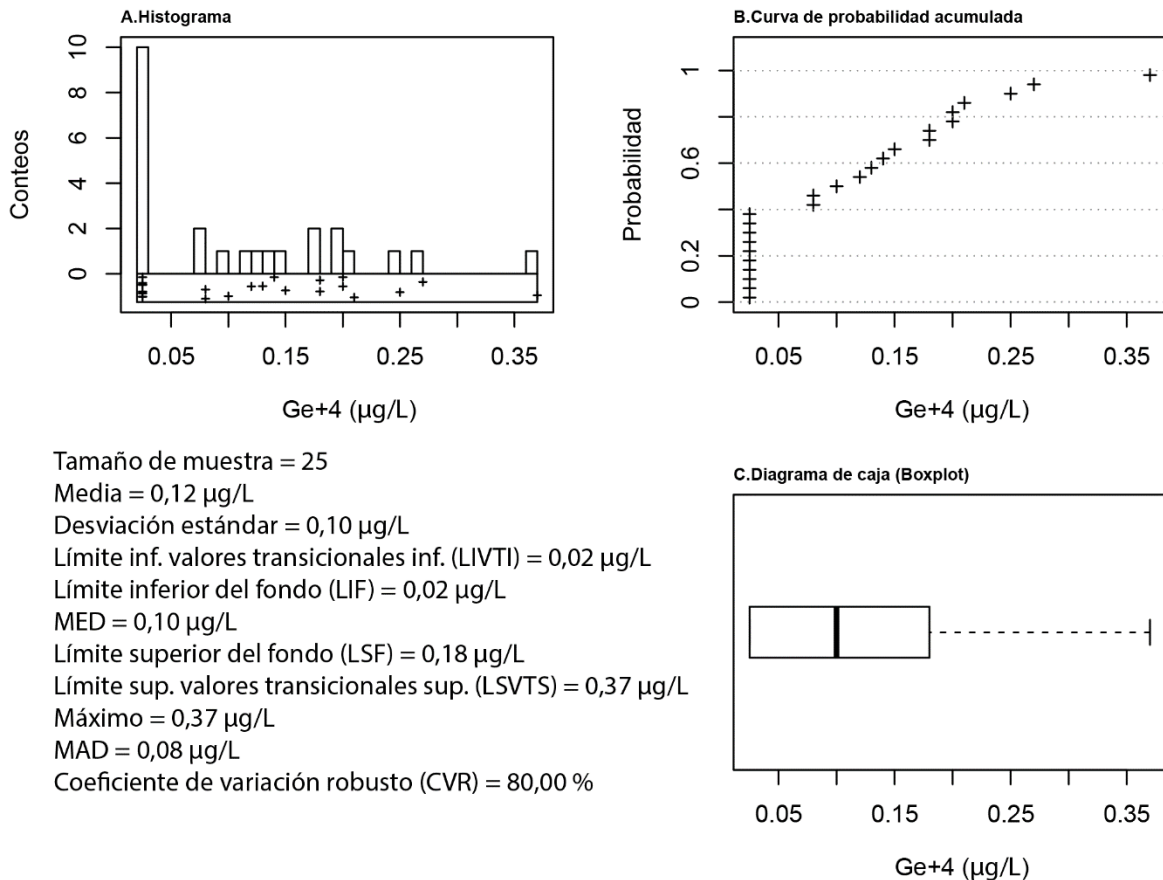


Figura 158. Resumen estadístico de Ge+4 en aguas subterráneas.

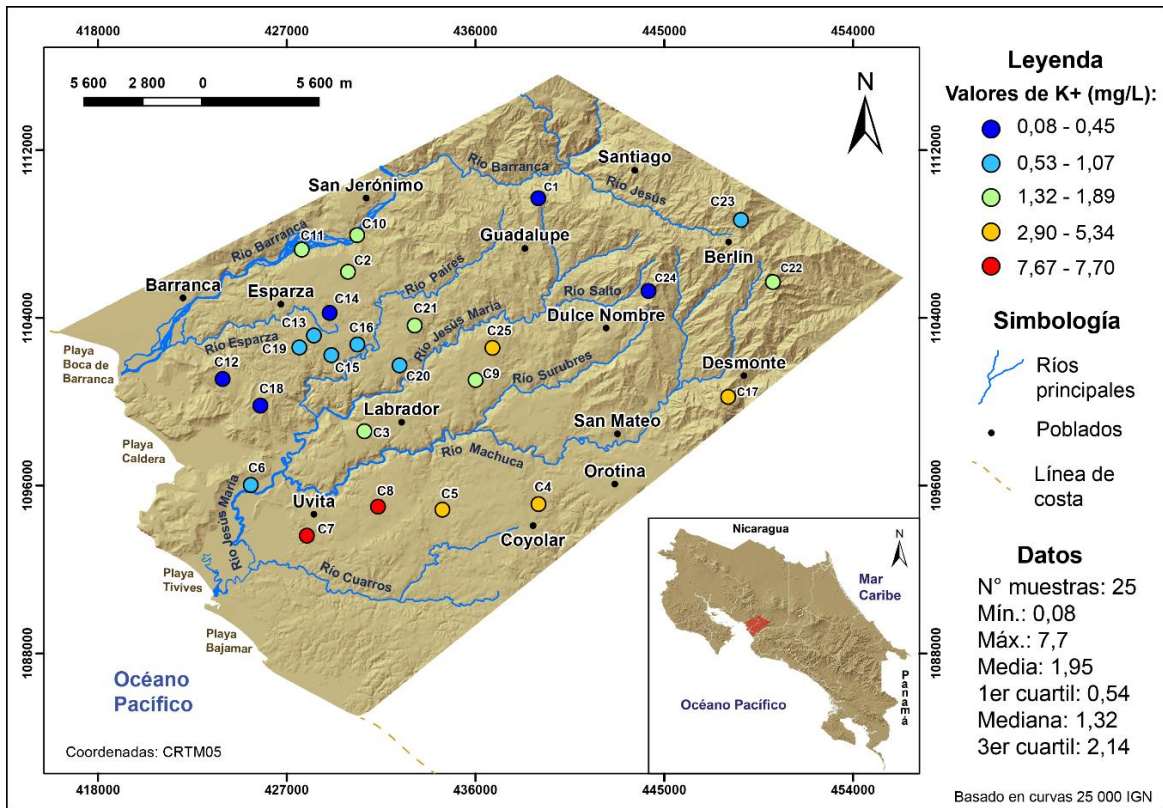


Figura 159. Distribución de K+ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

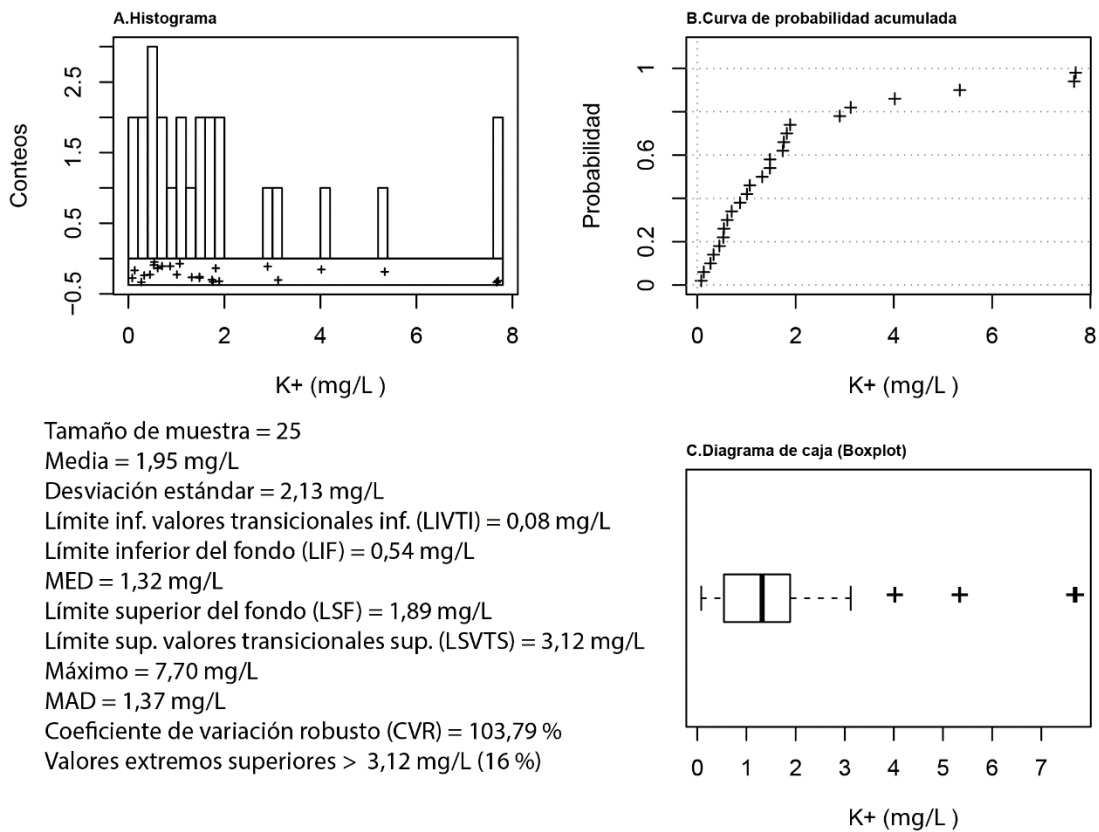


Figura 160. Resumen estadístico de K+ en aguas subterráneas.

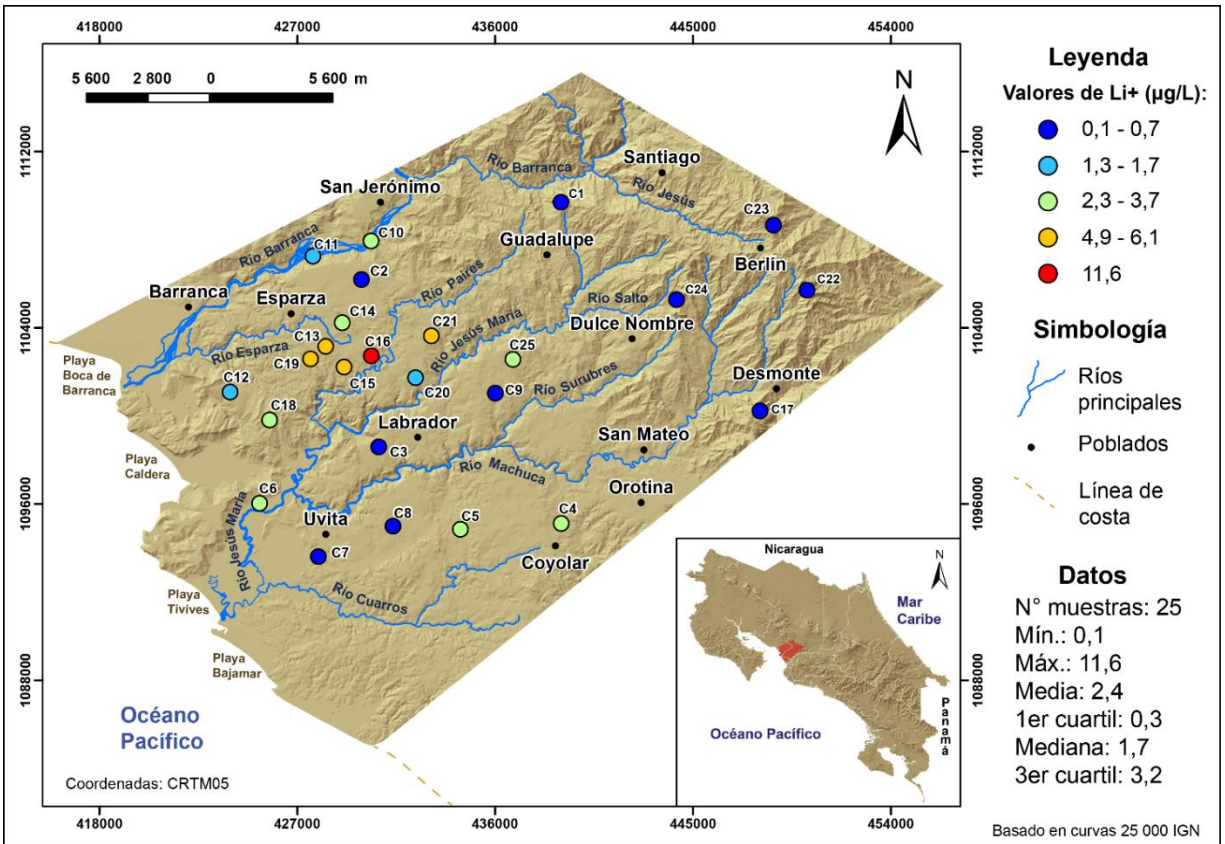


Figura 161. Distribución de Li+ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

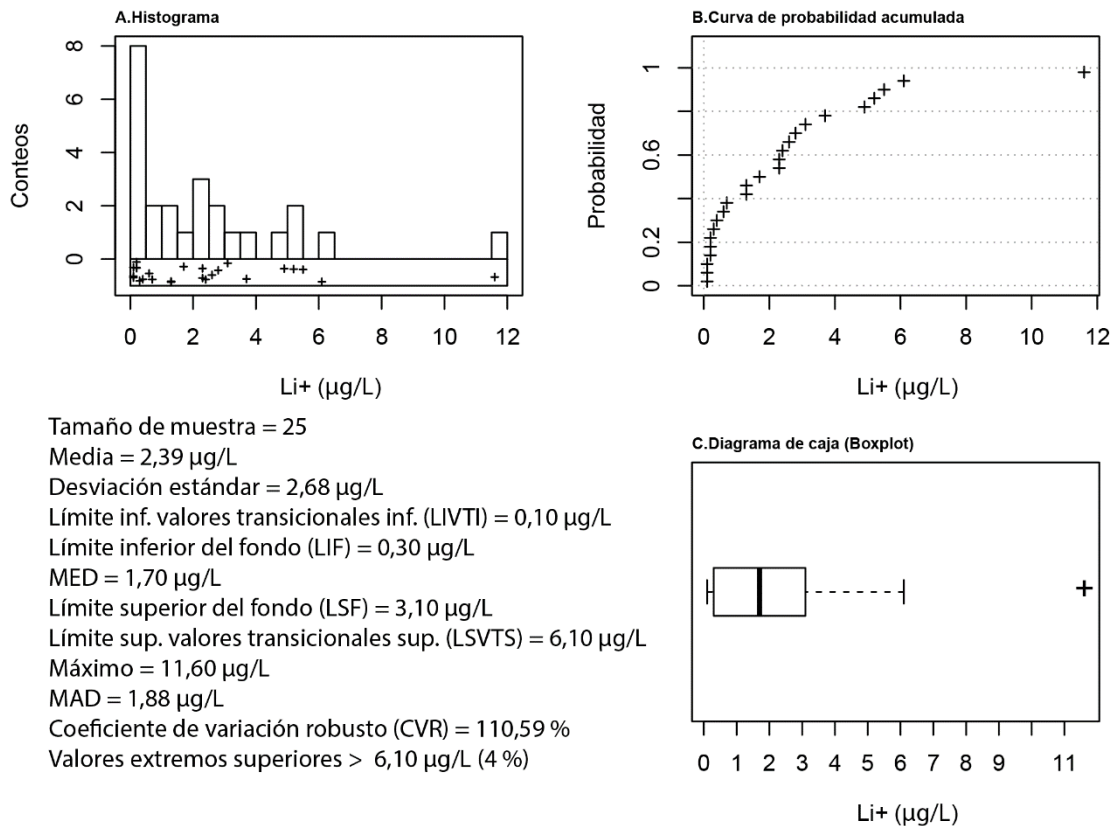


Figura 162. Resumen estadístico de Li+ en aguas subterráneas.

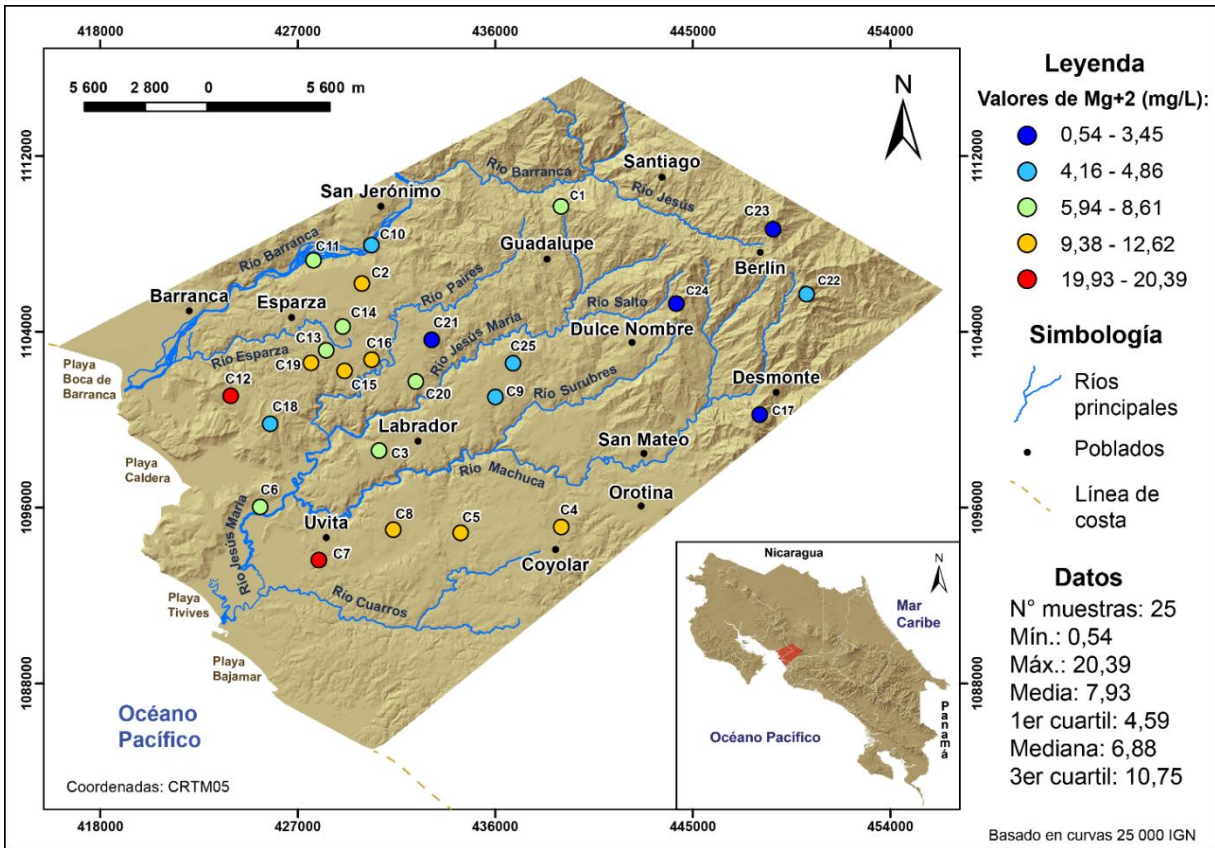


Figura 163. Distribución de Mg+2 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

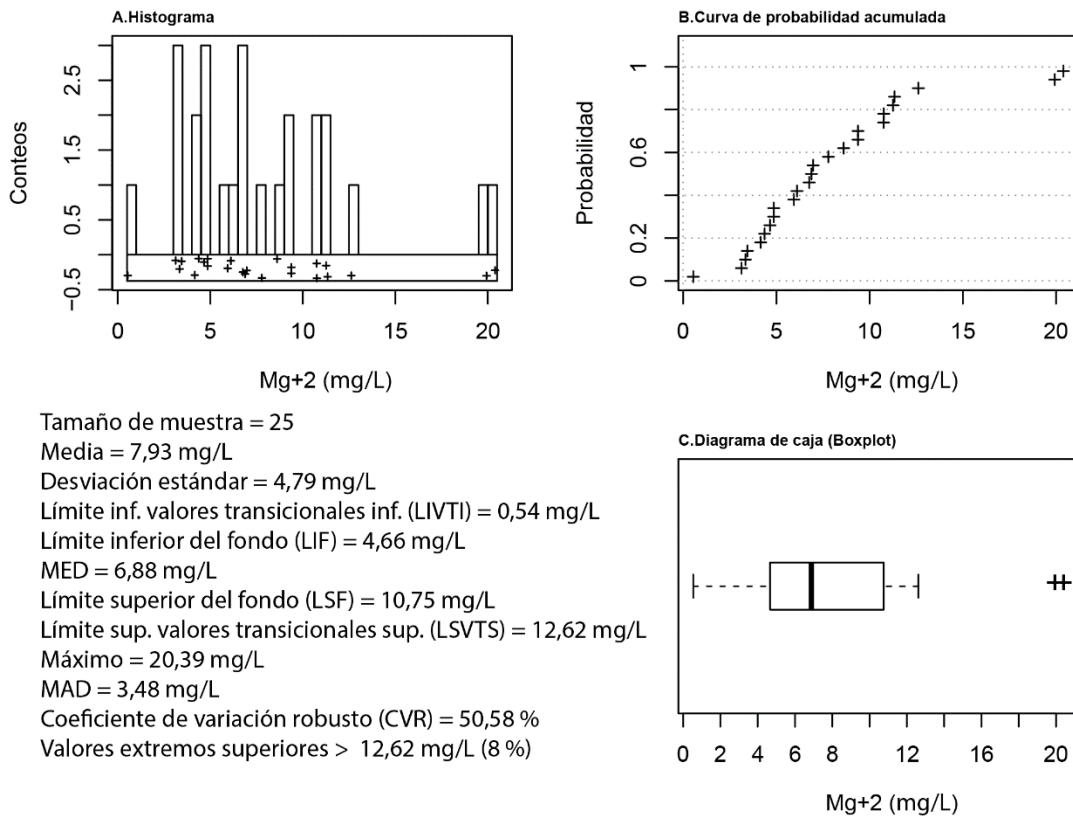


Figura 164. Resumen estadístico de Mg+2 en aguas subterráneas.

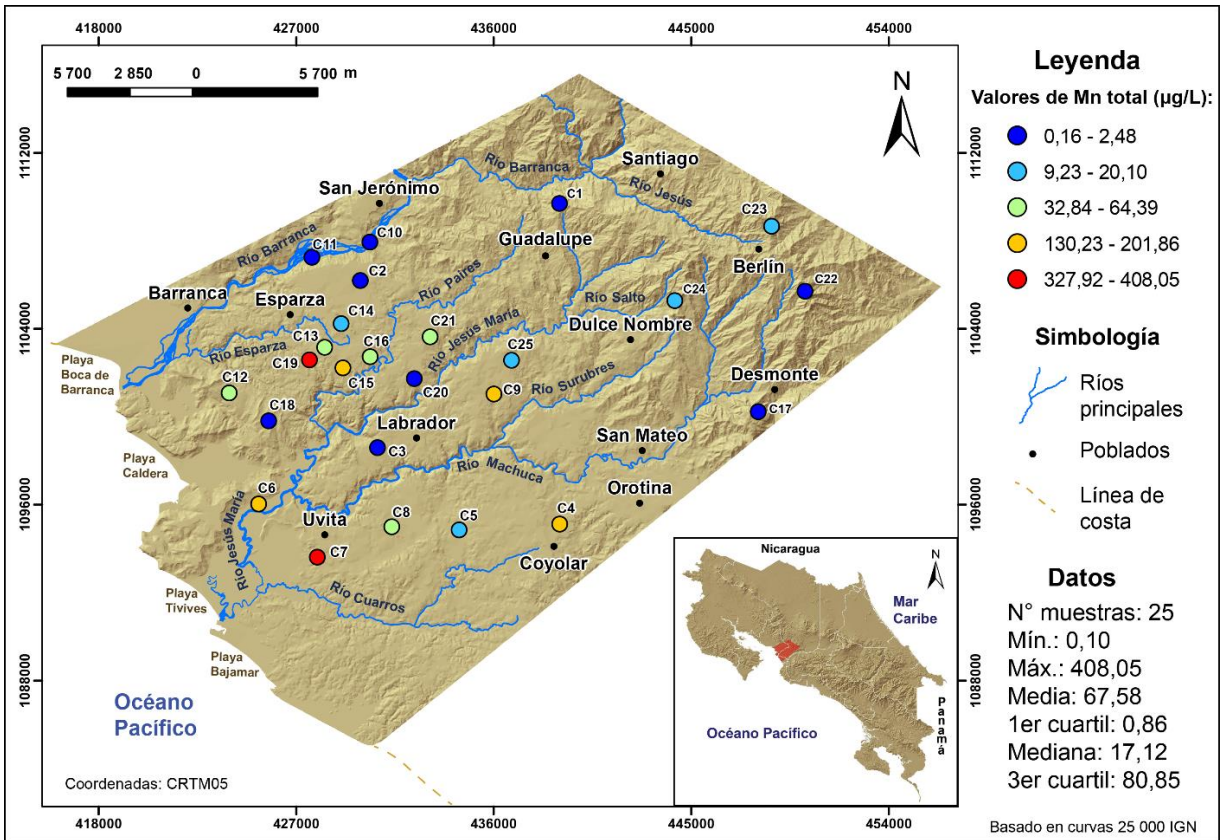


Figura 165. Distribución de Mn total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

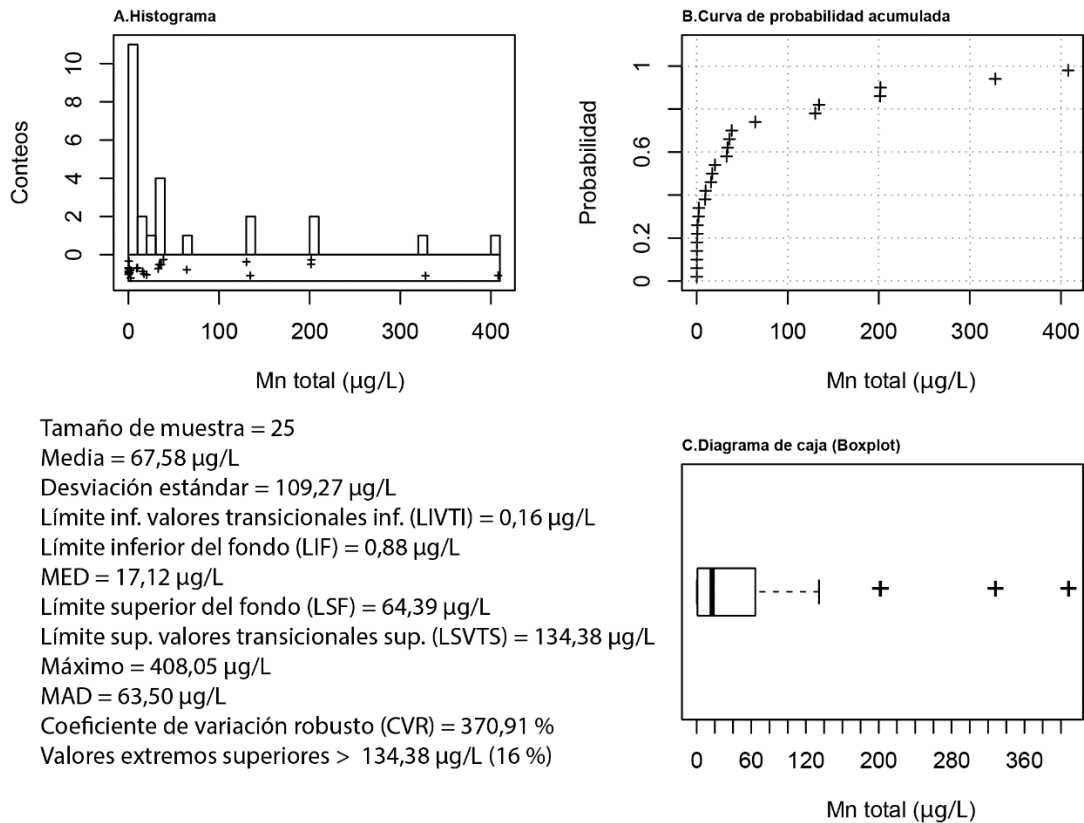


Figura 166. Resumen estadístico de Mn total en aguas subterráneas.

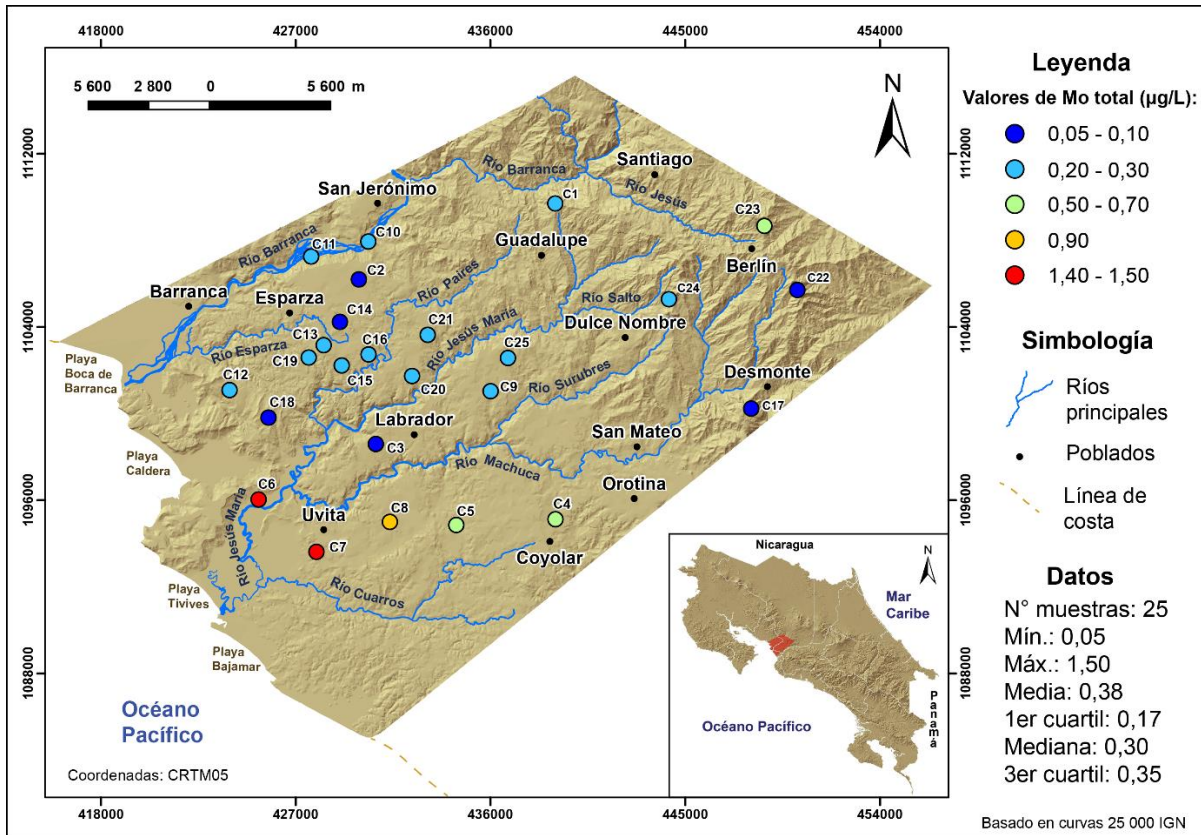


Figura 167. Distribución de Mo total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

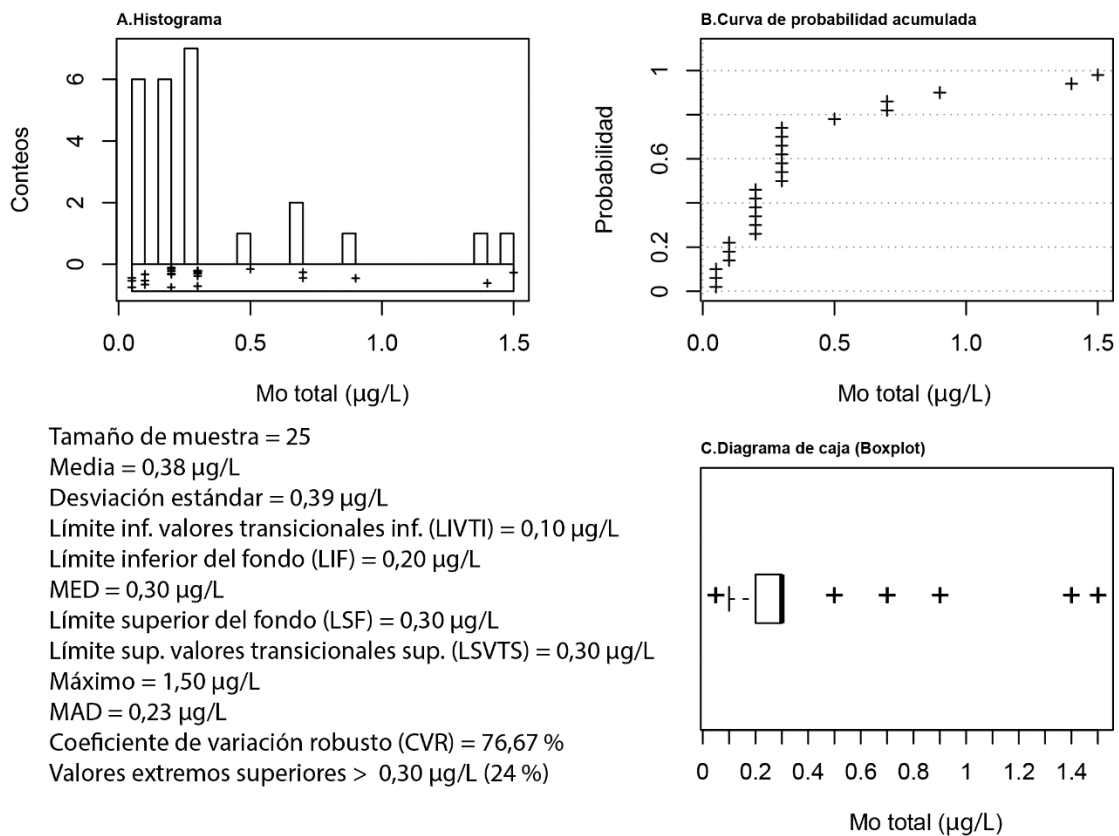


Figura 168. Resumen estadístico de Mo total en aguas subterráneas.

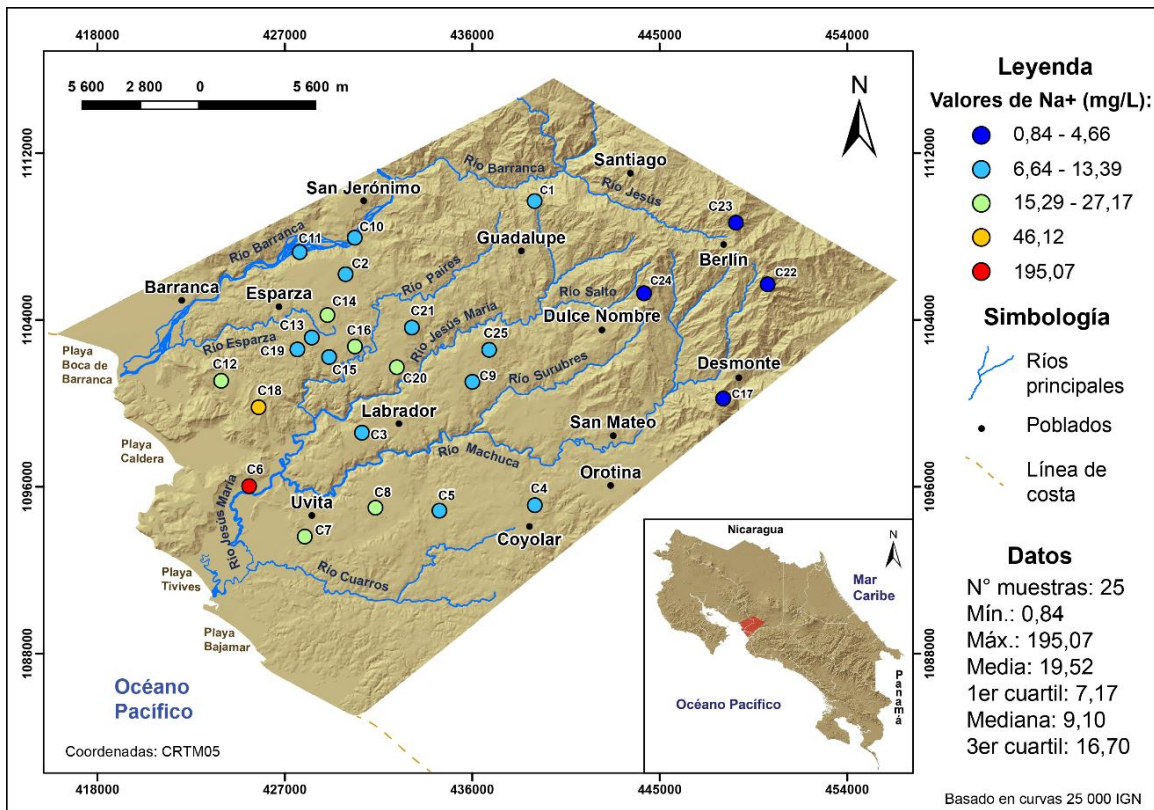


Figura 169. Distribución de Na⁺ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

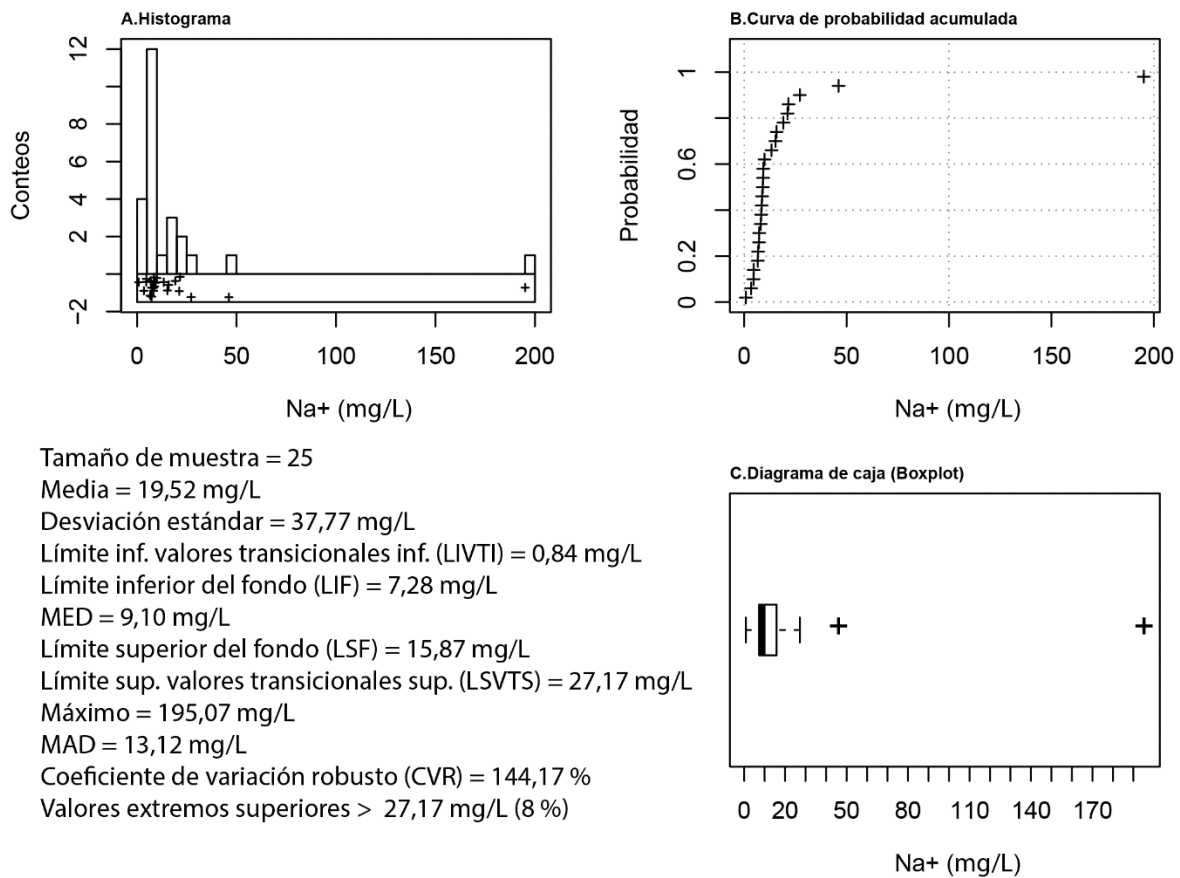


Figura 170. Resumen estadístico de Na⁺ en aguas subterráneas.

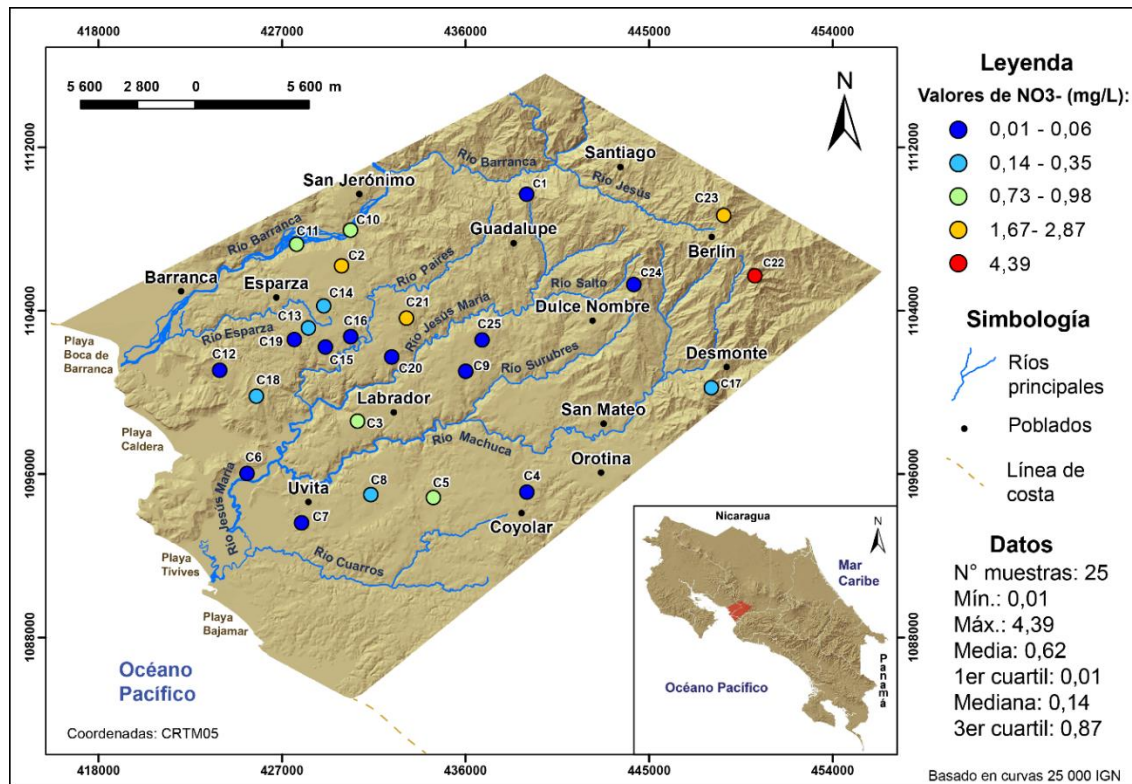


Figura 171. Distribución de NO₃⁻ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

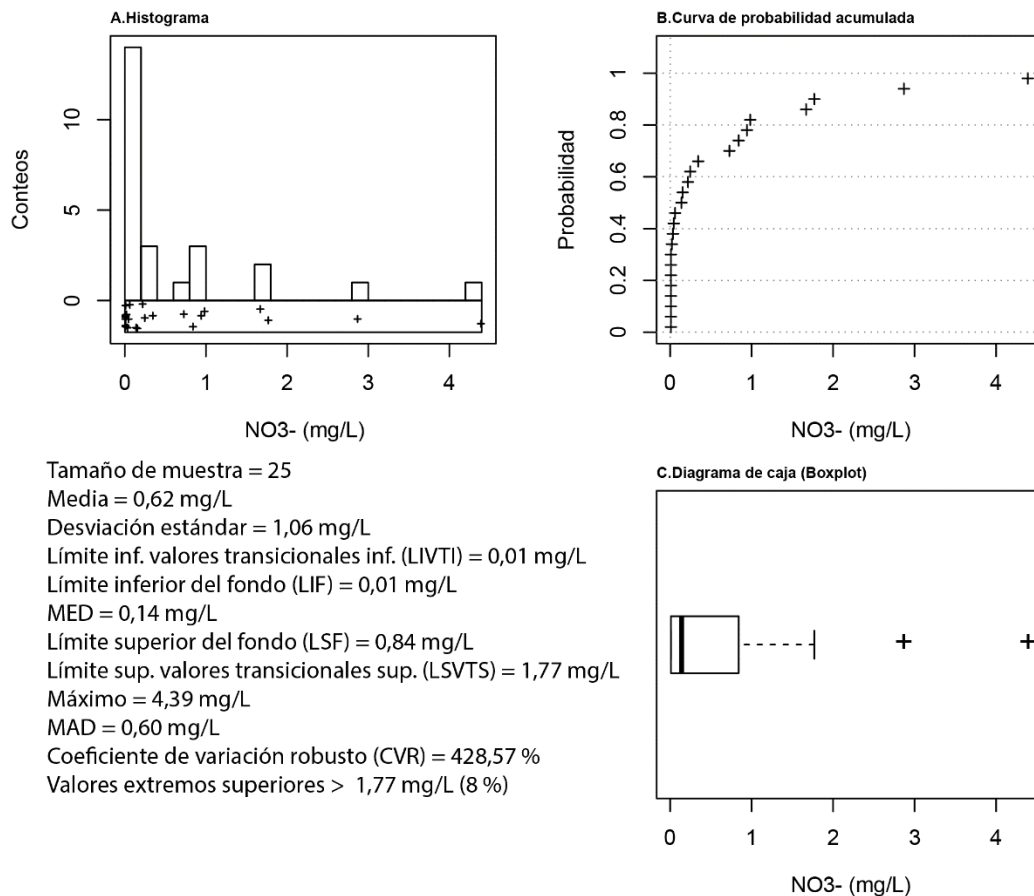


Figura 172. Resumen estadístico de NO₃⁻ en aguas subterráneas.

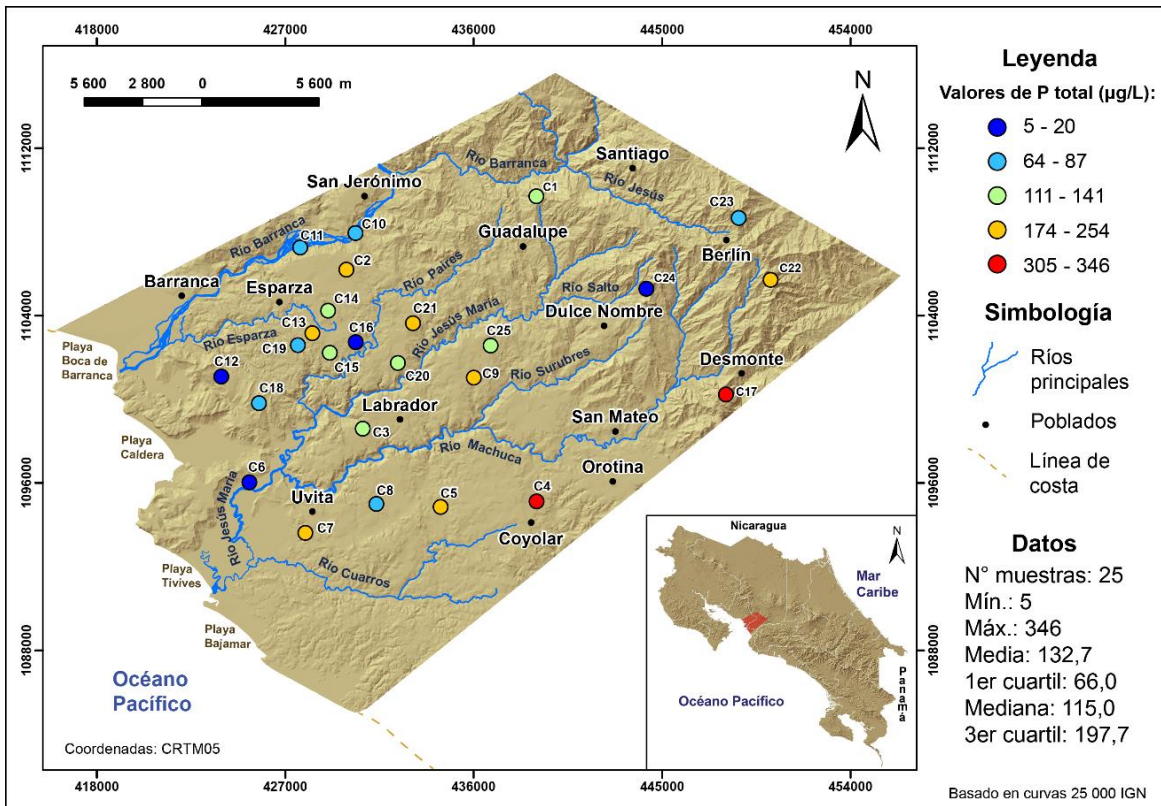


Figura 173. Distribución de P total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

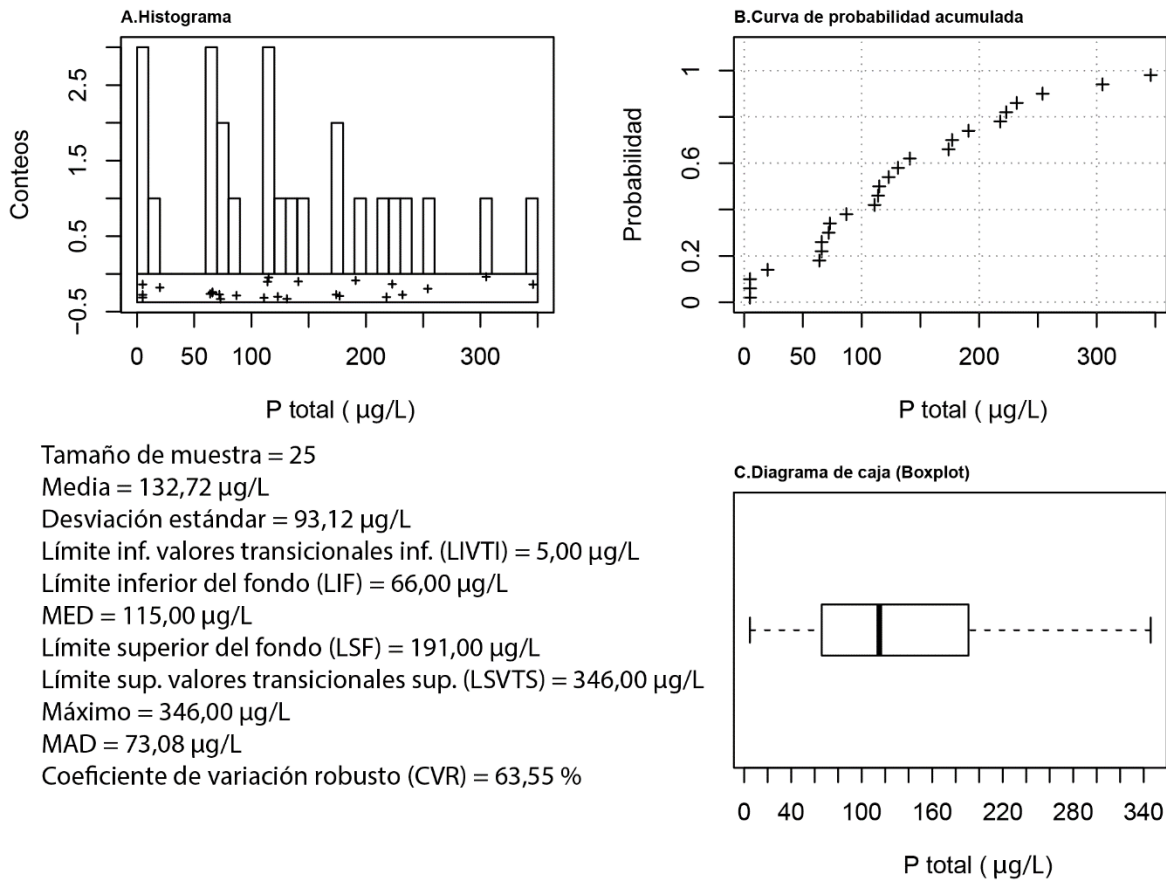


Figura 174. Resumen estadístico de P total en aguas subterráneas.

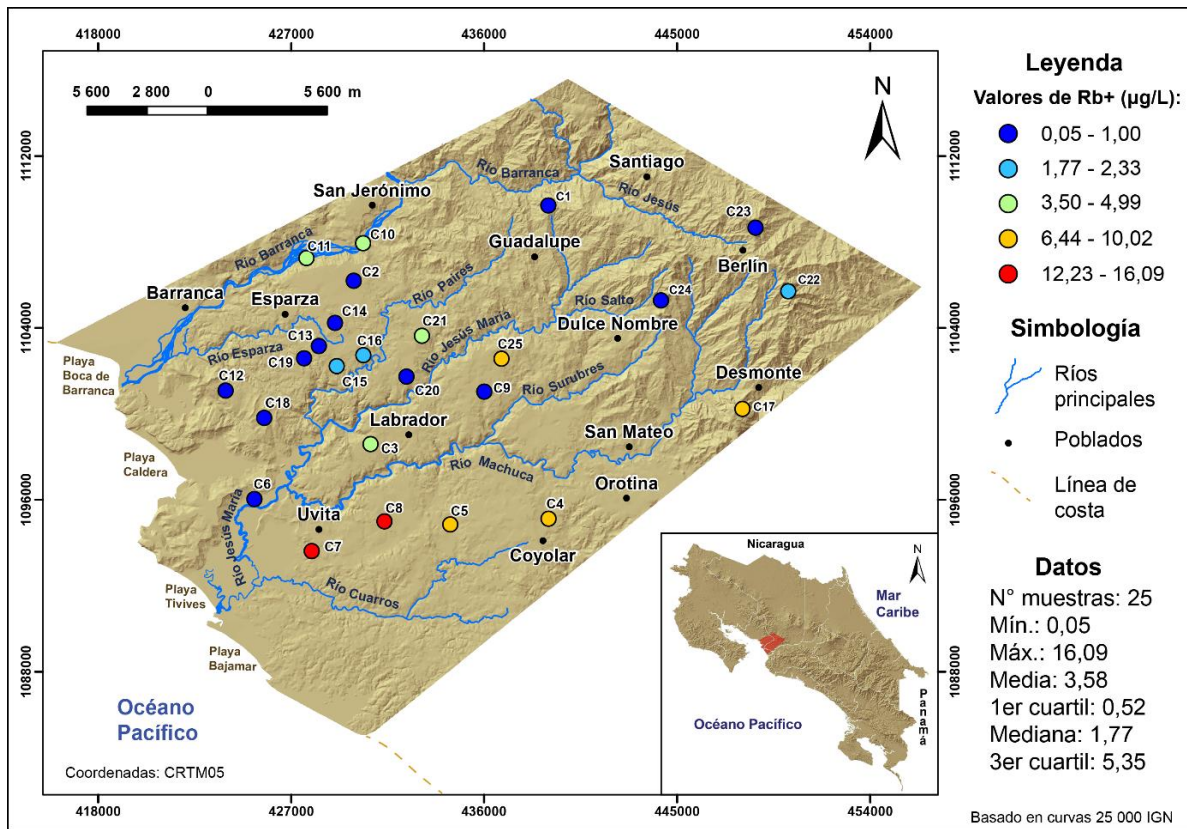


Figura 175. Distribución de Rb+ en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

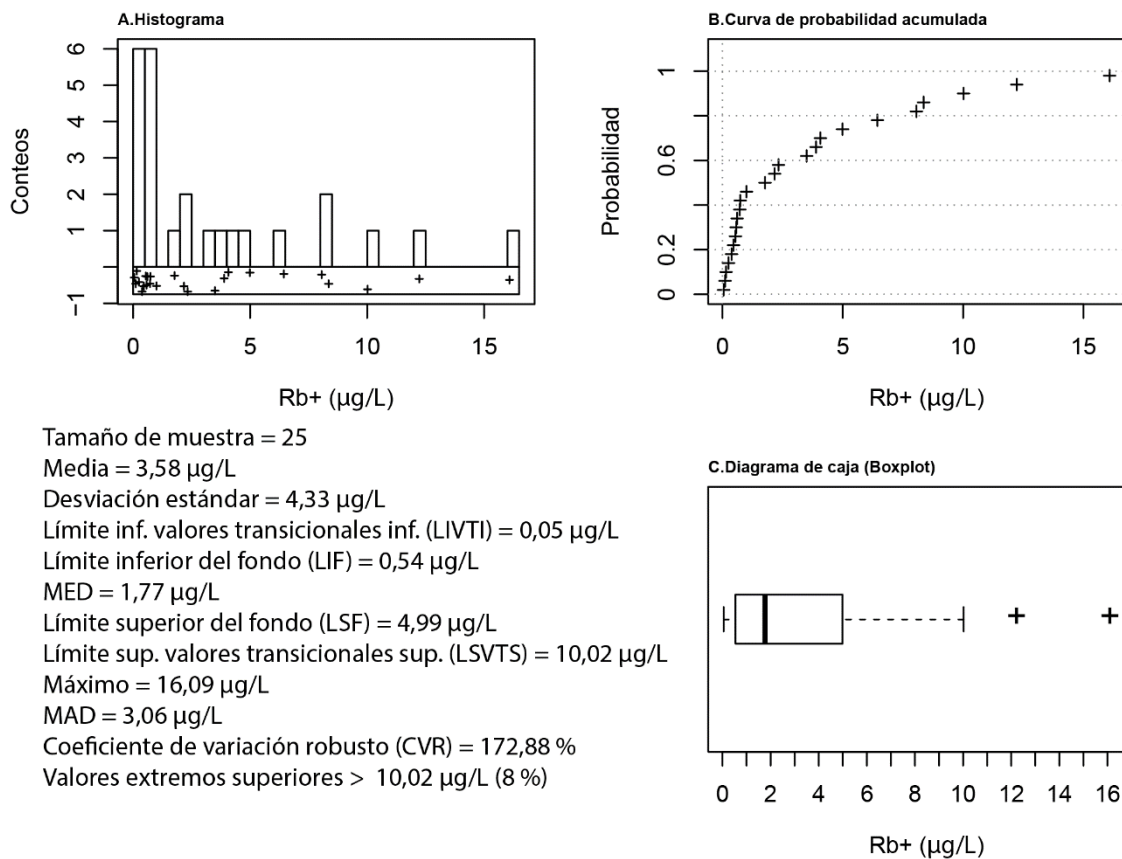


Figura 176. Resumen estadístico de Rb+ en aguas subterráneas.

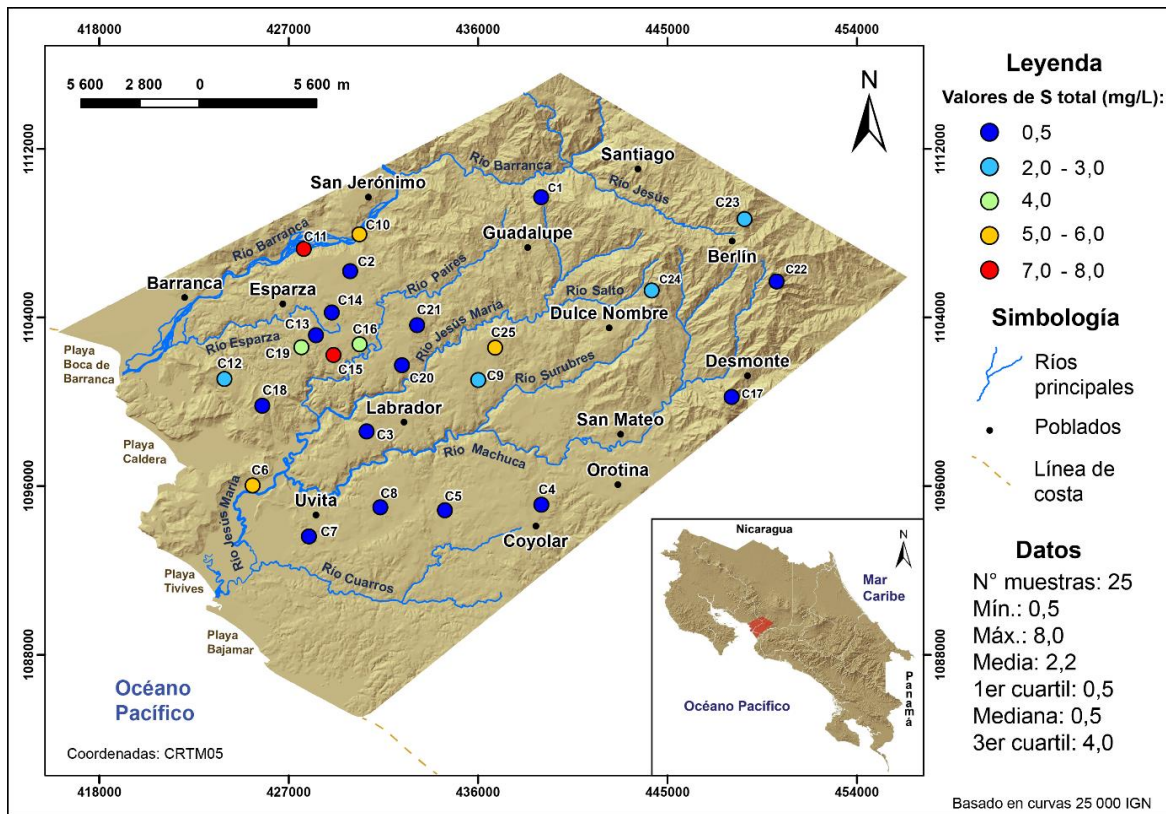


Figura 177. Distribución de S total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

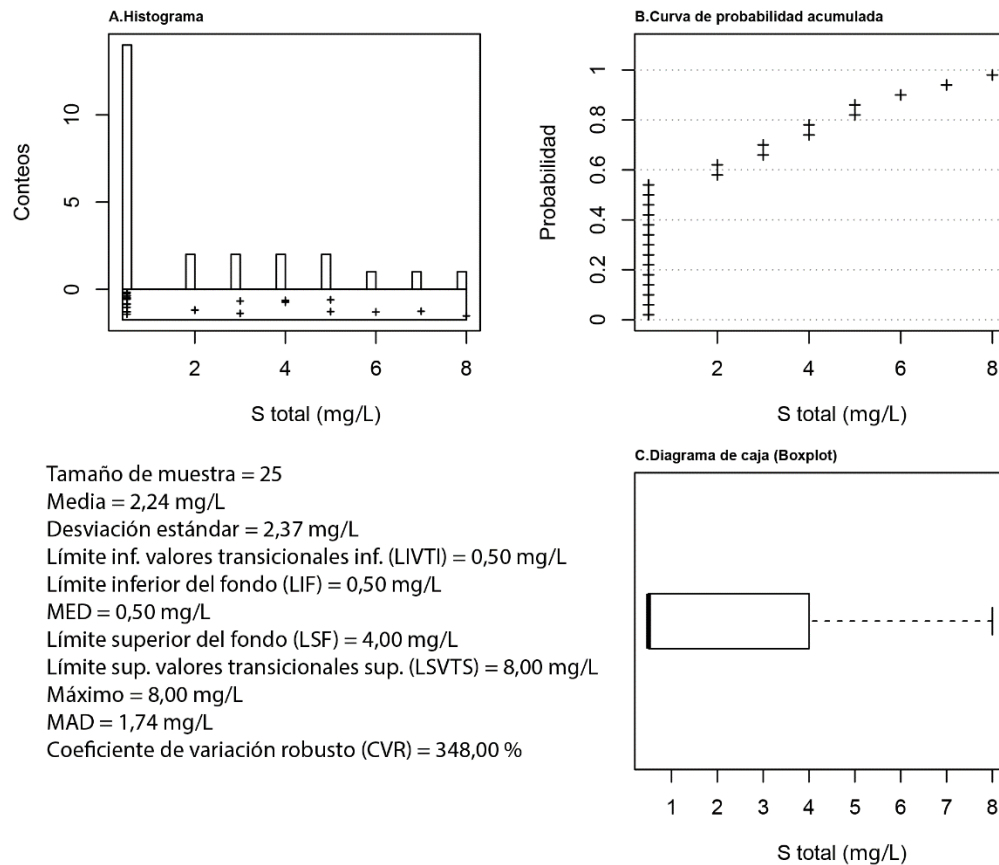


Figura 178. Resumen estadístico de S total en aguas subterráneas.

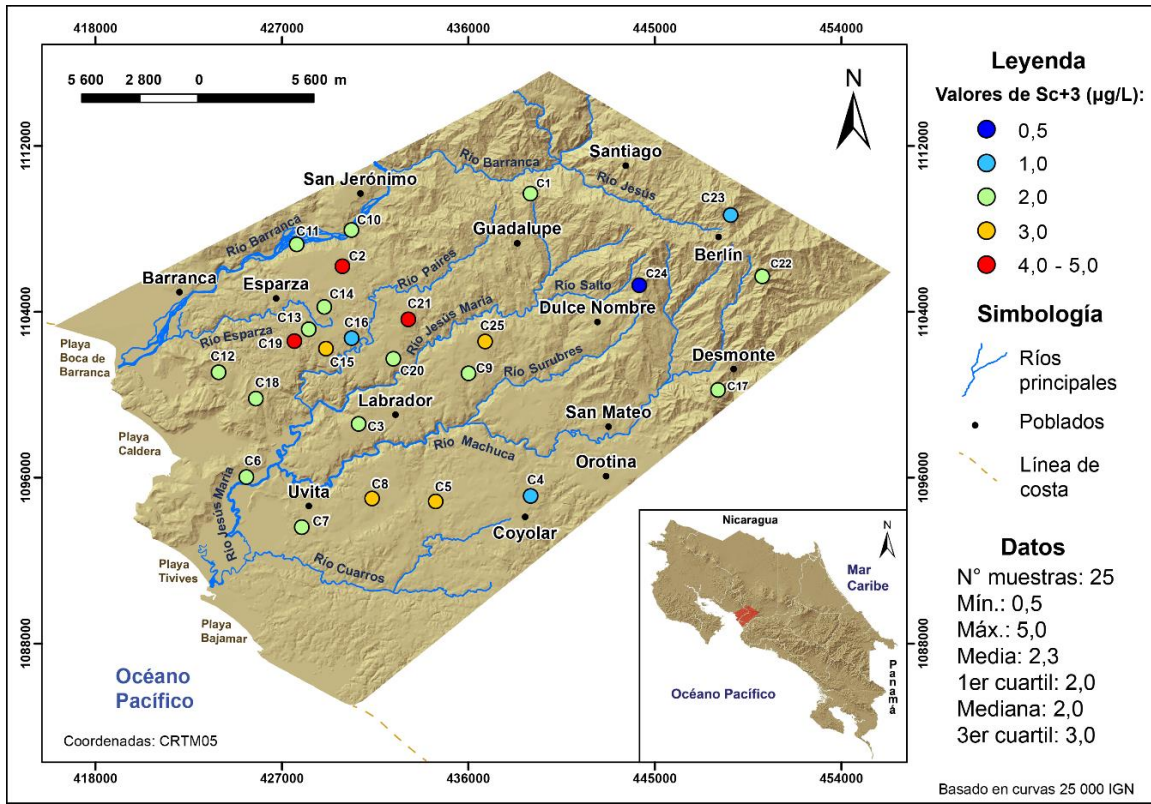


Figura 179. Distribución de Sc+3 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

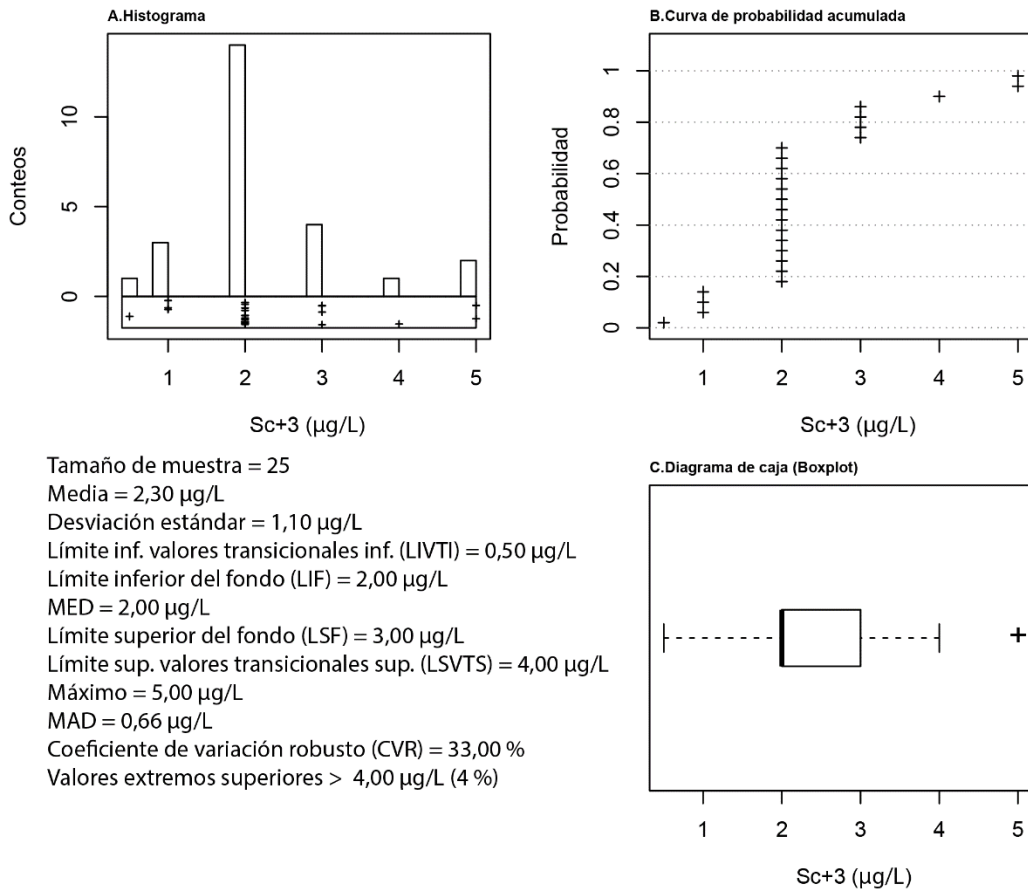


Figura 180. Resumen estadístico de Sc+3 en aguas subterráneas.

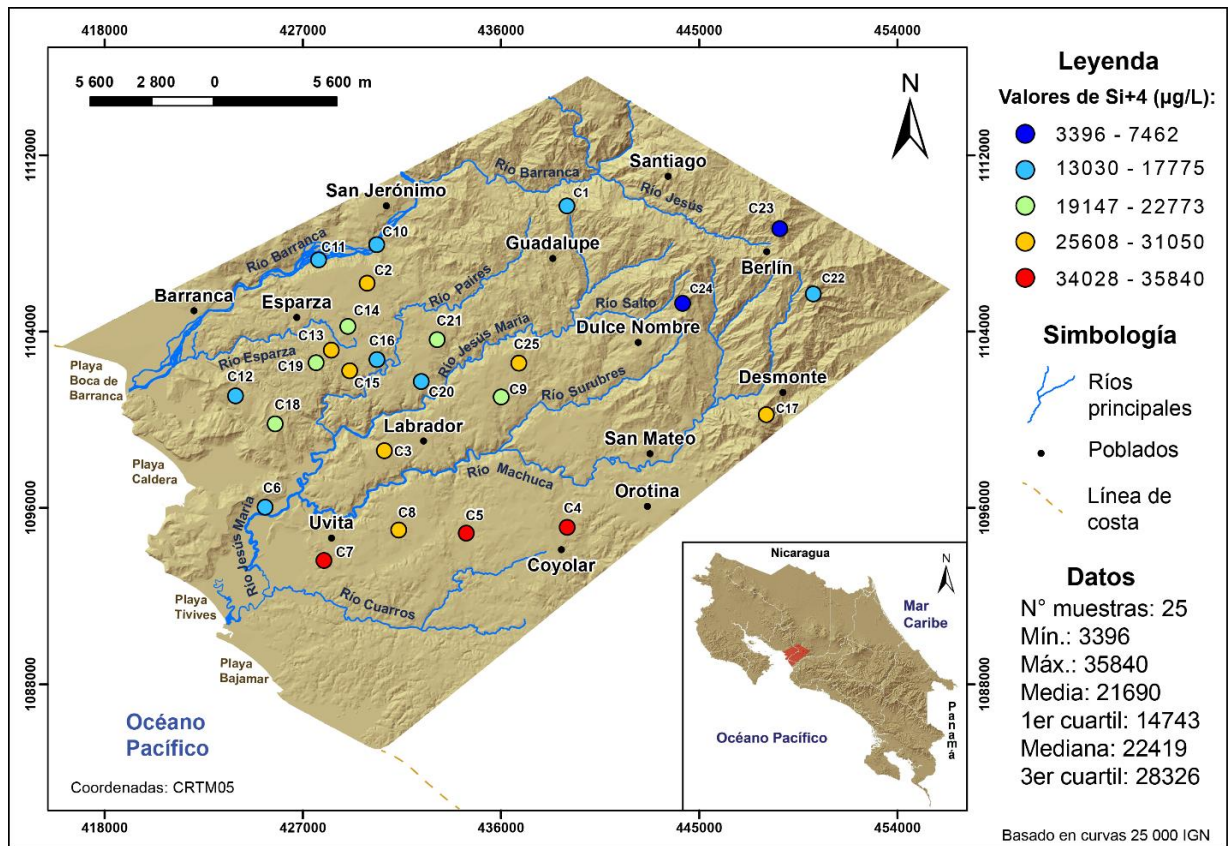


Figura 181. Distribución de Si+4 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

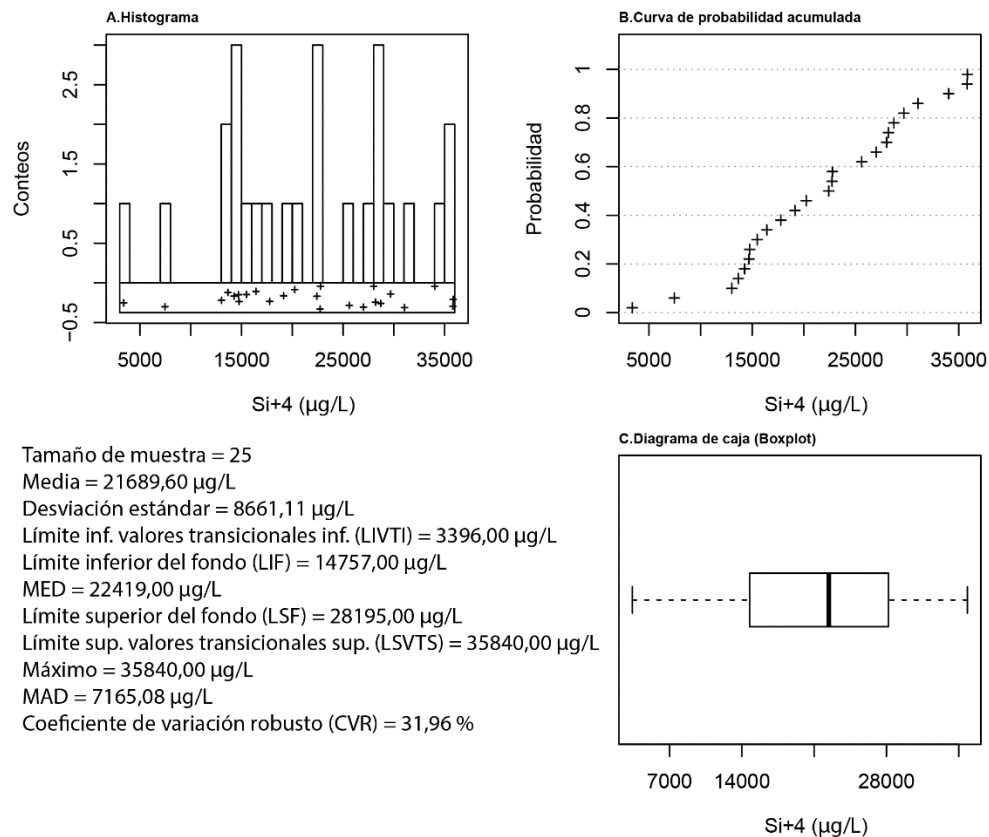


Figura 182. Resumen estadístico de Si+4 en aguas subterráneas.

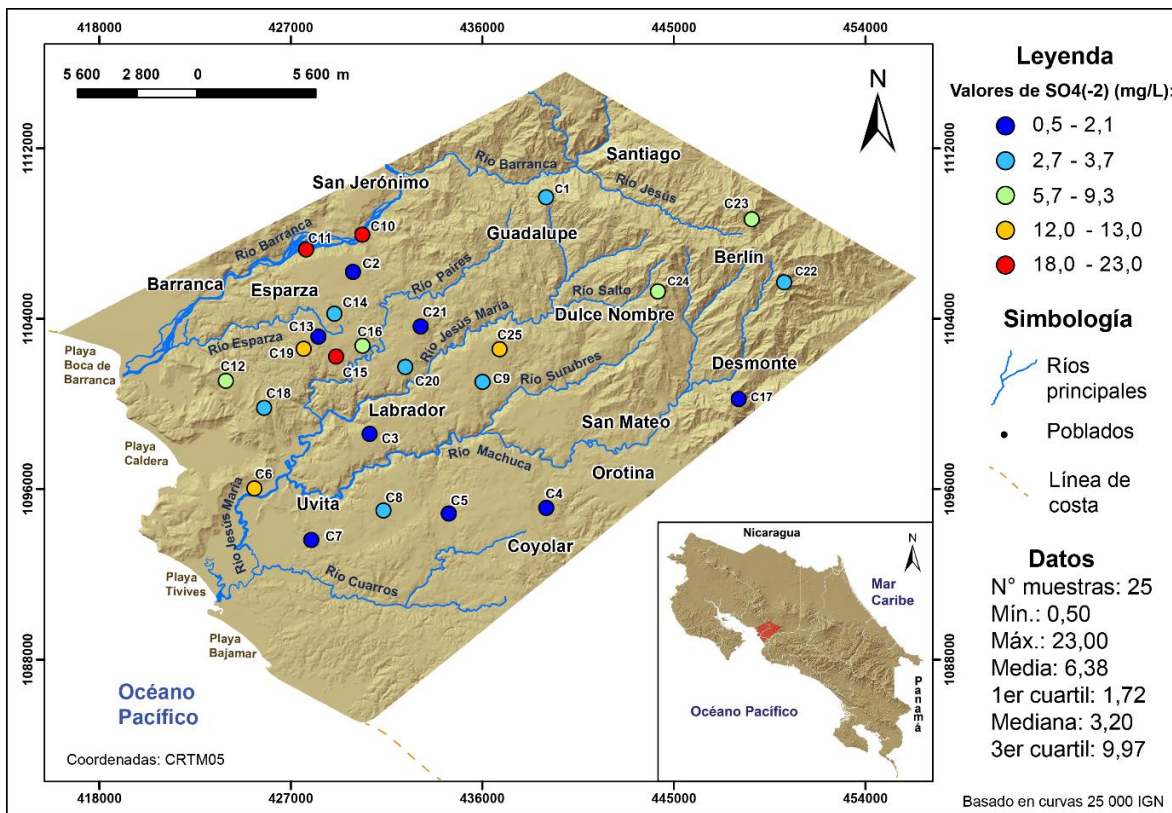


Figura 183. Distribución de SO4(-2) en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

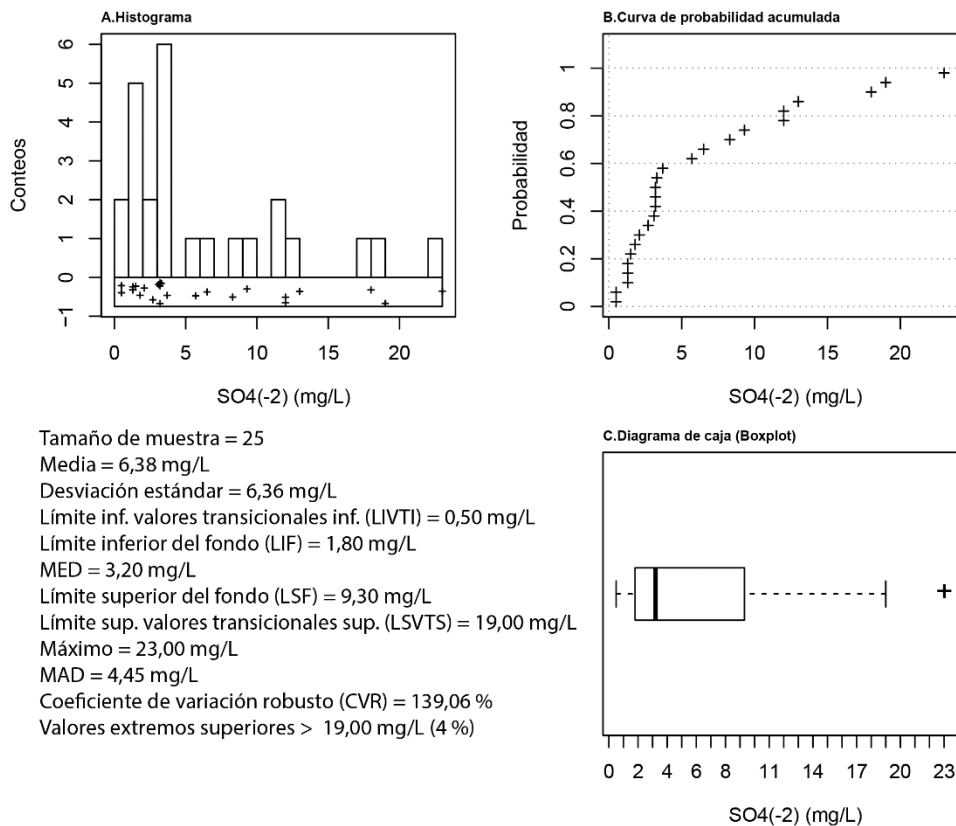


Figura 184. Resumen estadístico de SO4(-2) en aguas subterráneas.

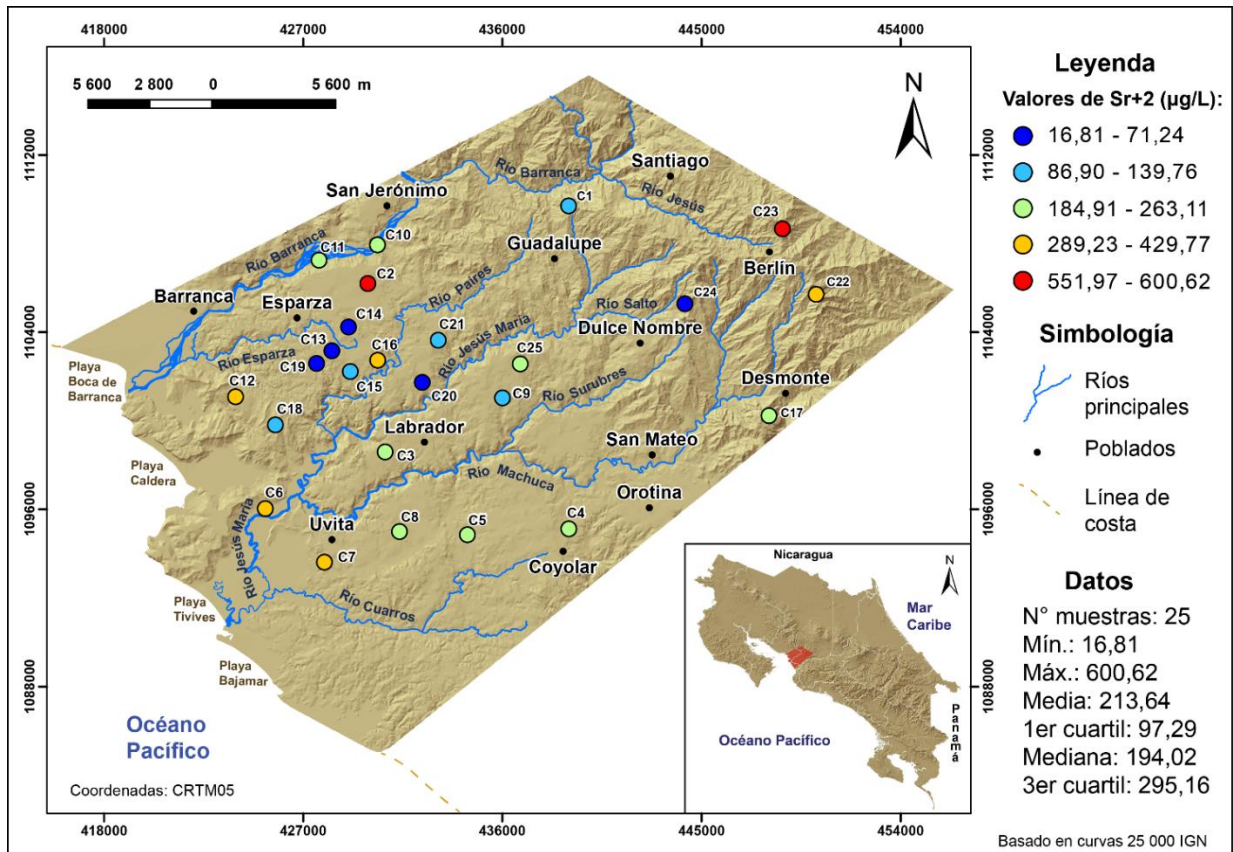


Figura 185. Distribución de Sr+2 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

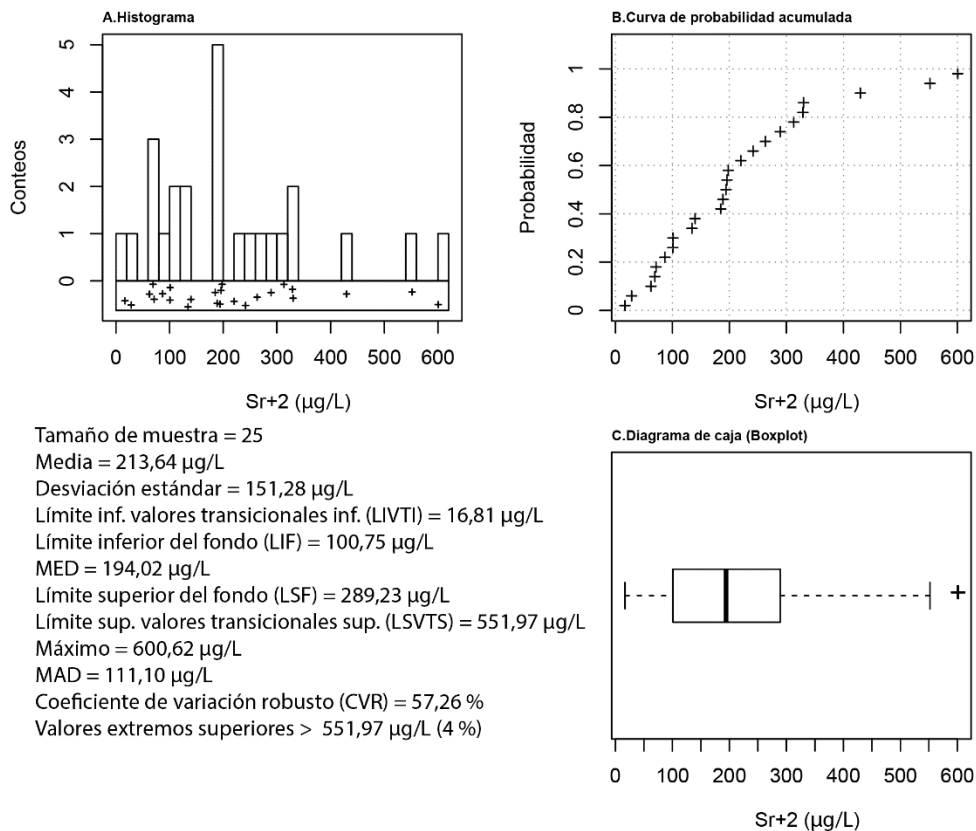


Figura 186. Resumen estadístico de Sr+2 en aguas subterráneas.

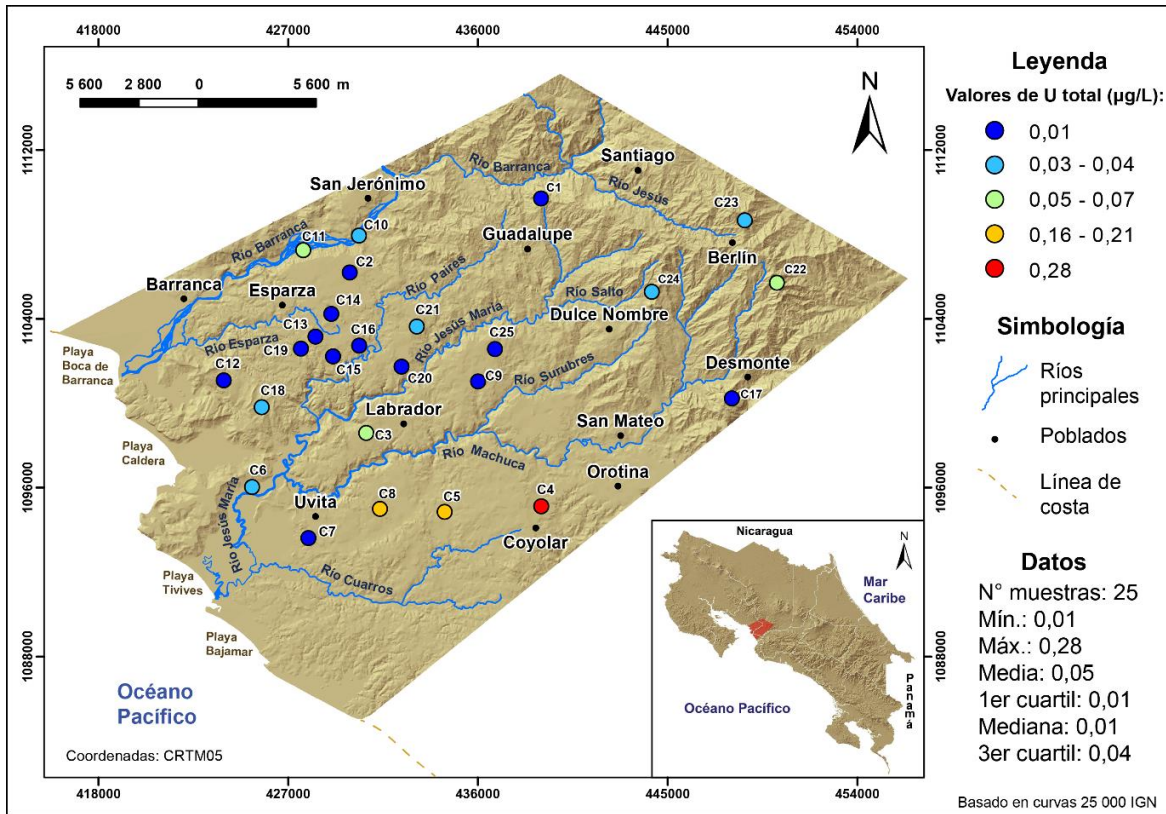


Figura 187. Distribución de U total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

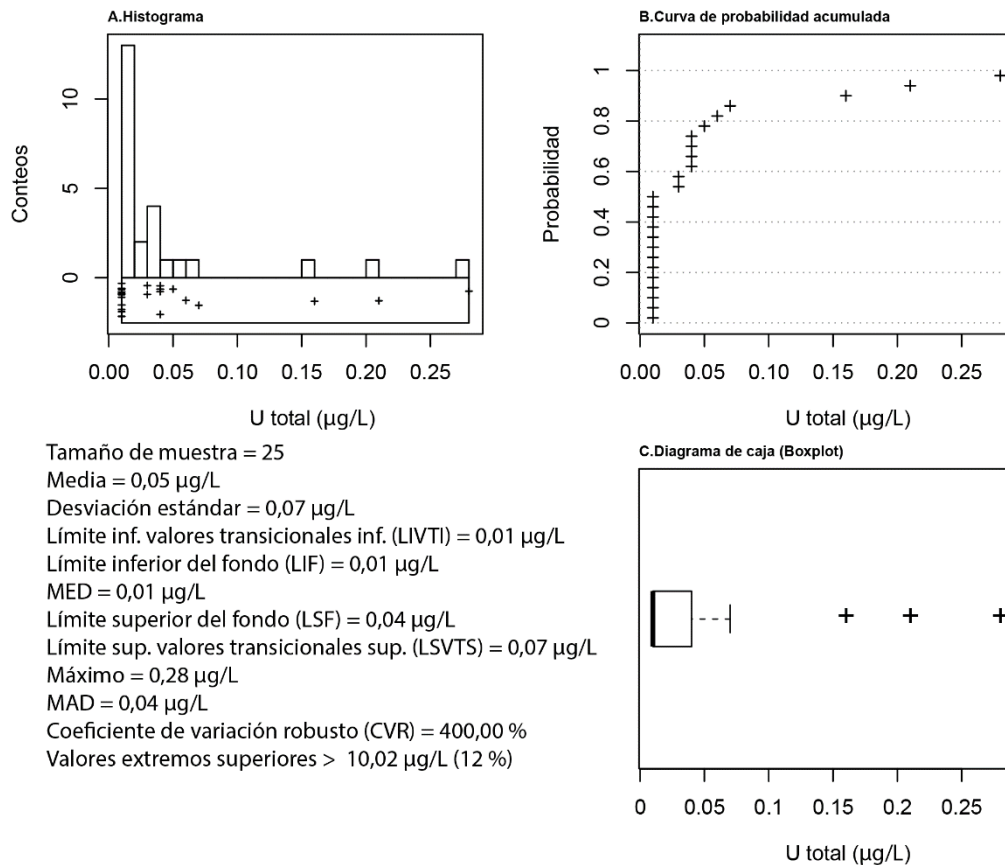


Figura 188. Resumen estadístico de U total en aguas subterráneas.

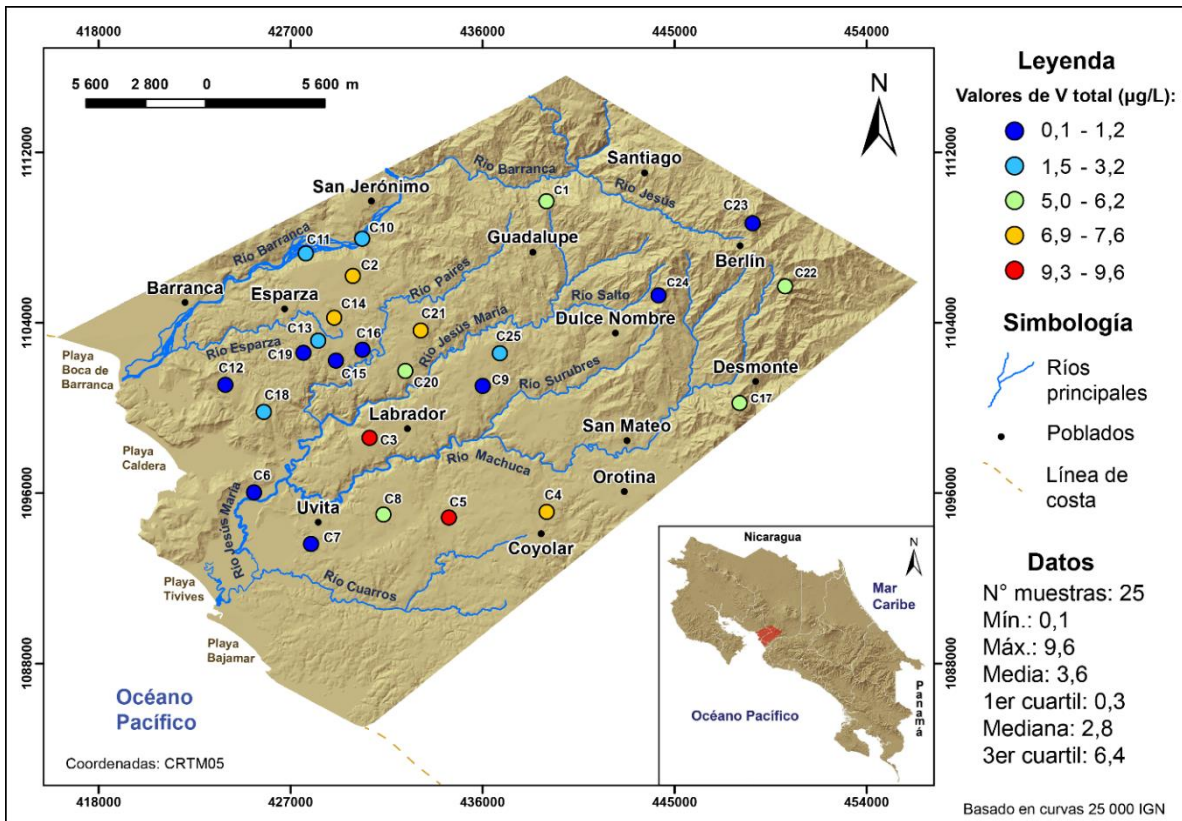


Figura 189. Distribución de V total en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

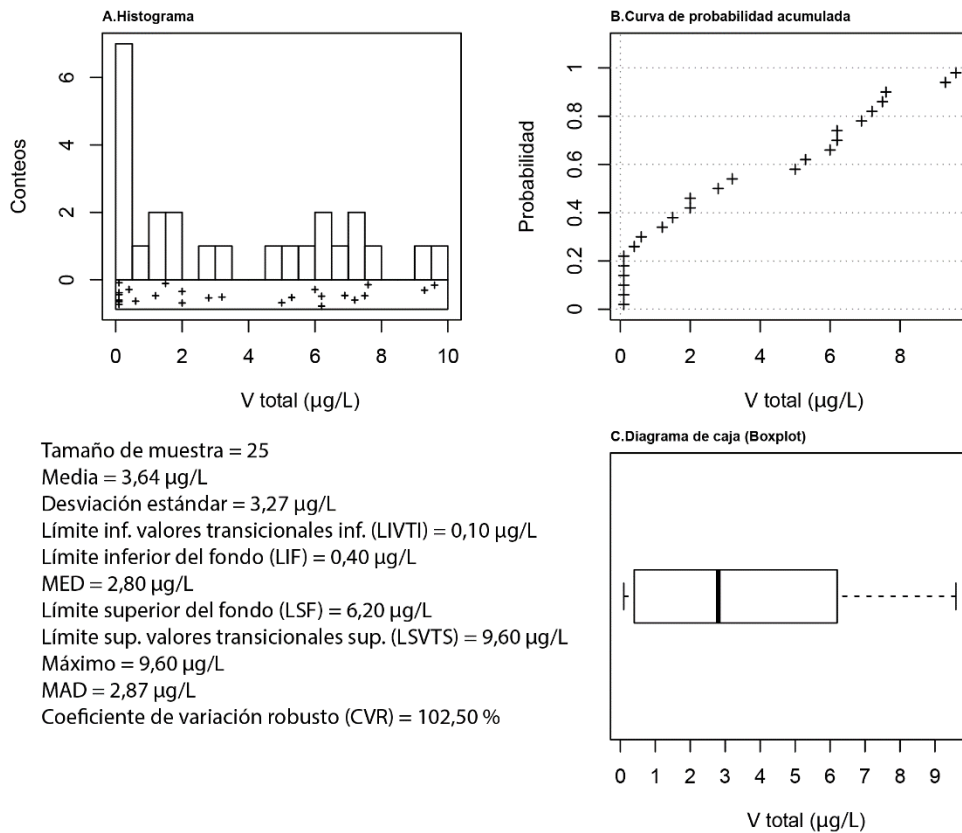


Figura 190. Resumen estadístico de V total en aguas subterráneas.

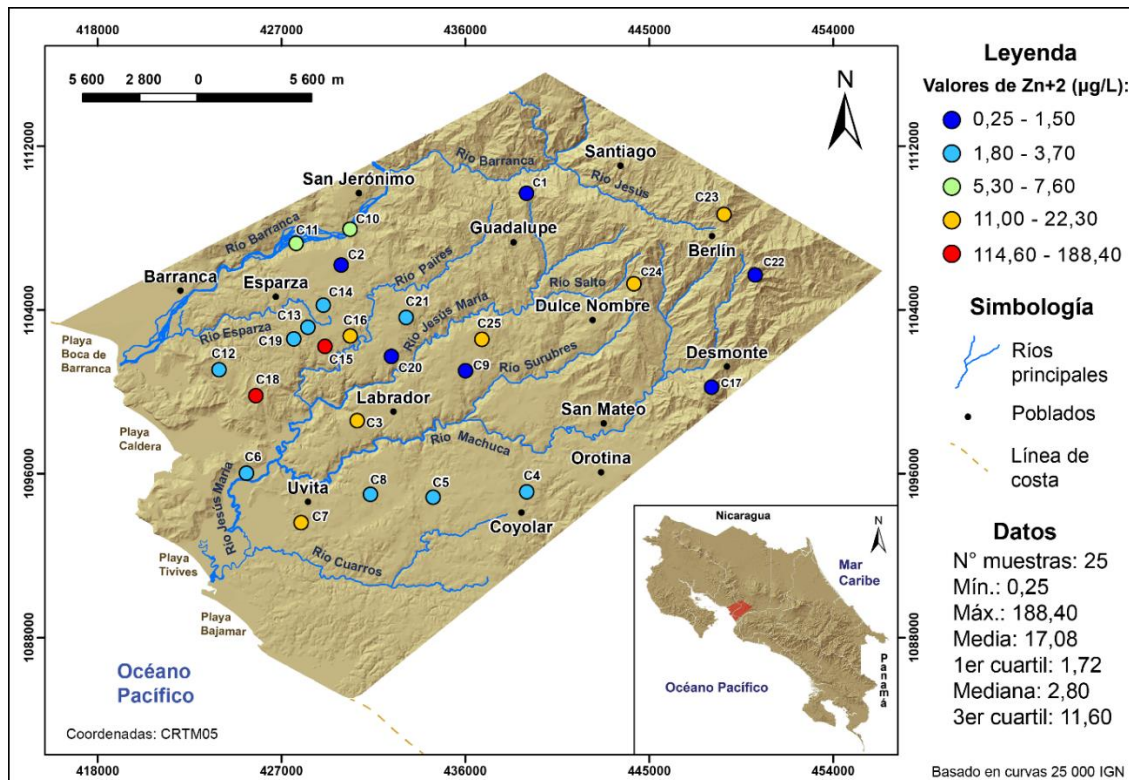


Figura 191. Distribución de Zn+2 en las aguas subterráneas de las cuencas hidrográficas Jesús María y parte de Barranca.

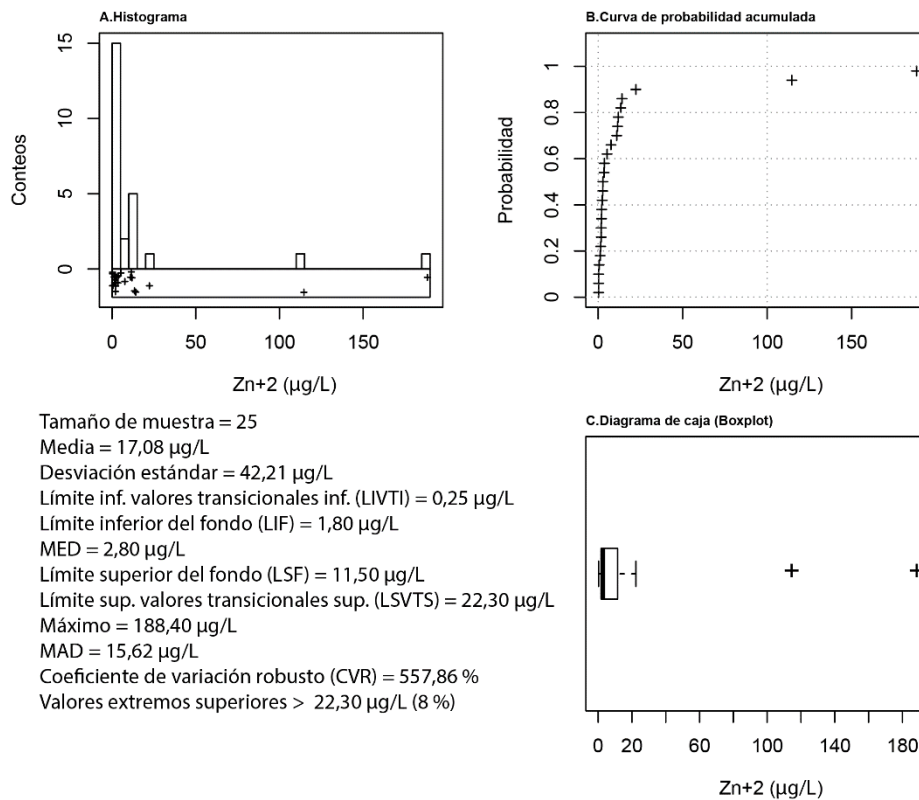


















Figura 192. Resumen estadístico de Zn+2 en aguas subterráneas.




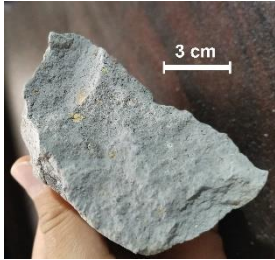

6.7. Descripciones macroscópicas del muestreo de las rocas de afloramientos.

Cod.	ID	X	Y	Descripción macroscópica	Foto	Fm. Geológica
1	Tr.1	445781,466	1105187,08	Travertino color marrón claro, poroso y poco denso.		El travertino se encuentra en una zona donde aflora el Grupo Aguacate
2	Ag.4	444272	1109340	Roca afanítica porfirítica con fenocristales milimétricos de plagioclasa (5%) y cuarzo (7%), matriz (73%) color gris claro, reacciona un poco al HCl la roca tiene pequeños cristales de alteración de calcita (15%) por presencia de vetillas.		Grupo Aguacate
3	Ag.5	437799	1110402	Roca afanítica porfirítica con fenocristales de plagioclasa (12%) en una matriz (70%) color gris, y cristales de alteración de calcita (18%). Reacciona al HCl.		Grupo Aguacate
4	Ag.6	438505	1110935	Roca volcánica totalmente alterada a colores blancuzcos y amarillentos, con desprendimiento de fragmentos.		Grupo Aguacate

Cod.	ID	X	Y	Descripción macroscópica	Foto	Fm. Geológica
5	Ag.7	443001	1098112	Roca volcánica completamente alterada a coloraciones blancolechosas y óxidos, desprendimiento fácil de fragmentos y polvo.		Grupo Aguacate
6	Ag.8	448212	1102133	Roca volcánica afanítica porfirítica con fenocristales milimétricos de plagioclasa (7%), piroxenos (3%) en una matriz gris (65%) color gris, se observan cristales secundarios de calcita (16%) y unos cristales verdes (6%) no identificables.		Grupo Aguacate
7	Ag.9	438703	1103904	Roca volcánica afanítica porfirítica con fenocristales milimétricos de plagioclasa (15%), piroxenos (8%) y cuarzo (5%) en una matriz (72%) gris con presencia de ciertos óxidos.		Grupo Aguacate
8	Ag.10	433858	1103432	Roca volcánica silicificada con colores blancuzcos, rojizos, morado claro y amarillento con un xenolito rectangular con dimensiones de 2x6,5 cm color blanco y en los bordes amarillentos y anaranjados. Tiene una parte de apariencia brechosa con pequeñas cavidades (2%).		Grupo Aguacate

Cod.	ID	X	Y	Descripción macroscópica	Foto	Fm. Geológica
9	Ag.11	448745,914	1103717,52	Roca volcánica afanítica porfírica con fenocristales milimétricos de plagioclasa (13%) y piroxenos (4%) en una matriz (76%) color gris con cristales secundarios de calcita (7%) de hasta 1x2 cm.		Grupo Aguacate
10	Ag.12	444232,946	1105315,42	Roca volcánica silicificada con coloraciones amarillentos y rojizos, posee cristales milimétricos de cuarzo (20%).		Grupo Aguacate
11	Ag.13	445492,377	1107467,57	Perfil de alteración, con coloraciones moradas, amarillentas y blancuzcas. Completamente nalienable y con cierto grado de plasticidad		Grupo Aguacate
12	Ag.14	444880,462	1106132,49	Roca muy alterada, con coloraciones blancuzcas, rojizas y marrones con pátinas de algún mineral opaco color negro.		Grupo Aguacate

Cod.	ID	X	Y	Descripción macroscópica	Foto	Fm. Geológica
13	S.17/Ag.1 7	446030,439	1109789,89	Roca muy alterada, con coloraciones blancuzcas, marrones y naranjas. Difícil identificación de minerales, con excepción de algunos fenocristales milimétricos de cuarzo y precipitados de un mineral opaco de color negro.		Grupo Aguacate
14	S.19/Ag.1 8	445794,205	1108327,49	Roca muy alterada, con coloraciones blancuzcas y precipitación de azufre (amarillento), la roca posee pequeños cristales milimétricos de cuarzo y aparentemente cristales milimétricos de pirita.		Grupo Aguacate
15	S.20/Ag.1 9	432531,328	1106786,34	Roca muy alterada con coloraciones cafés, amarillentas y marrones, no se identifica ningún mineral, su peso es liviano.		Grupo Aguacate
16	RC.1	430740	1102610	Arenisca fina color gris claro con impresiones de conchas (3x7 mm). Reacciona poco a nulo al HCl.		Fm. Punta Carballo Mb. Roca Carballo

Cod.	ID	X	Y	Descripción macroscópica	Foto	Fm. Geológica
17	RC.2	418901,897	1101125,91	Arenisca fina color gris, la matriz reacciona ligeramente al HCl, posee vetilla de calcita e impresiones de fósiles (bivalvos).		Fm. Punta Carballo Mb. Roca Carballo
18	ML.1	425026	1096662	Arenisca fina color gris claro, no reacciona al HCl.		Fm. Punta Carballo Mb. Mata de Limón
19	RC.3	420848,899	1099345,8	Lutita color gris claro, reacciona al HCl, posee vetillas de calcita e impresiones de fósiles, aparentemente bivalvos.		Fm. Punta Carballo Mb. Roca Carballo
20	Ig.1	434533,539	1093059,76	Ignimbrita color gris claro, muy alterada, se observan fragmentos de posible pomez color amarillento blancuzco y líticos. Posee una matriz cinerítica y poca porosidad.		Fm. Orotina
21	S.18/Ig.2	446154,181	1109519,91	Roca muy alterada con coloraciones blancuzcas y amarillento verdosas, de aspecto bechoso con fenocristales milimétricos de cuarzo. Debatible si se asocia con una ignimbrita o una brecha volcánica.		Grupo Aguacate

7. Bibliografía

- Adriano, D.C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments. Biochemistry, Bioavailability and Risk of Metals*. New York, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- Aguilar, C. J. (2017). *Caracterización geológica e identificación de drenaje ácido de roca en sitios seleccionados entre el km 37 y el km 48 en la ruta nacional 27*. (Tesis de licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- Ali, R., Kurigi, A., Abubaker, S. & Kisi, O. (2019). *Long-Term Trends and Seasonality Detection of the Observed Flow in Yangtze River Using Mann-Kendall and Sen's Innovative Trend Method*. *Water*, 11, 1855. doi:10.3390/w11091855
- Alvarado, G.A., Kussmul, S., Chiesa, S., Gillot, P-Y., Appel, H., Wöener, G. & Rundle, C. (1992). *Cuadro cronoestratigráfico de las rocas ígneas de Costa Rica basado en dataciones K-Ar y U-Th*. *J. South. Amer. Sci.*, 6(3), 151-168.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (1999). *Chemical Analysis of Groundwater, Geochemistry, Groundwater & Pollution*. Rotterdam: AA Balkema.
- Attwood, G. (1882). *On the geology of part of Costa Rica*. *Quart. J. Geol. Soc. London*, 38, 328-340.
- Bajjali, W. (2018). *ArcGIS for Environmental and Water Issues*. doi:10.1007/978-3-319-61158-7.
- Bolviken, B. & Sinding-Larsen, R. (1973). *Total error and other criteria in the interpretation of stream sediment data*. In *Geochemical Exploration 1972* (pp. 285-295). London: Institution of Mining and Metallurgy.
- Castillo, M. R. & Marín, G. F. (1983). *Resumen histórico y resultados preliminares del proyecto prospección de uranio en Costa Rica*. (Informe interno). San José: IGN.
- Castillo, M. R. (1969). *Geología de los mapas básicos Abra y parte del Río Grande, Costa Rica*. (Informe interno N° 33). San José: Ministerio de Economía, Industria y Comercio.
- Castillo, M. R. (1977). *Geoquímica ambiental de la Península de Nicoya, Costa Rica*. *Rev. Biol. Trop.*, 25(2), 219-255.
- Castillo, M. R. (1978). *Geoquímica ambiental del mapa básico Aguas Zarcas, Costa Rica*. *Rev. Biol. Trop.*, 26(2), 303-333.

- Castillo, M. R. (1986). *Folleto para el Curso de Geoquímica Aplicada G-0233*. San José: Universidad de Costa Rica.
- Castillo, M. R. (1997). *Recursos Minerales de Costa Rica, génesis, distribución y potencial*. San José: ed. Universidad de Costa Rica.
- Castillo, M. R. (2019). *Atlas Geoquímico de Costa Rica: Suelos: Fertilidad y Medioambiente*. Primera edición. San José, Costa Rica: Edinexo.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. (1983). *Hidrología Subterránea*. Barcelona: OMEGA.
- Davis, S.N. & DeWeist, R.J.M. (1966). *Hydrogeology*. New York: John Wiley.
- Dengo, G. (1961). *Notas sobre la geología de la parte central del litoral del Pacífico de Costa Rica*. (Informe interno). San José: IGN.
- Dengo, G. (1962). *Tectonic-igneous sequence in Costa Rica*. In ENGEL, A.E.J., JAMES, H.J. & LEONARD, B. F. (eds): A volume to honor A.F. Budington (pp 133-161). Geol. Soc. Amer. Spec.
- Denyer, P. & Arias, O. (1991). *Estratigrafía de la Región Central de Costa Rica*. Rev. Geol. Amér. Central, 12, 1-59.
- Denyer, P., Aguilar, T. & Alvarado, G. (2003). *Geología y estratigrafía de la hoja Barranca, Costa Rica*. Rev. Geol. De Amér. Central, 29, 105-125.
- Dobrzyński, D. (2006). *Silicon and aluminium in groundwater of the Klodzko Region (the Sudetes, SW Poland)- partial geochemical equilibrium with secondary solid phases*. Geological Quarterly, 50(3), 369 – 382. Recuperado de <https://gq.pgi.gov.pl/article/view/7420/6070>.
- Echandi, E. (1981). *Unidades volcánicas de la vertiente norte de la cuenca del río Virilla*. (Tesis de Licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- Environmental Protection Agency (EPA). (2018). *Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables*. Recuperado de <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>
- Faustino, M.J., Benegas, N.L., Gómez, M., Watler, R.W., Rios, N.J., Oduber, R.J., Sánchez, C.A. & Brenes, E. (2011). *Plan de manejo de la cuenca del Río Jesús María*. Turrialba, C.R.: CATIE.

- Fischer, R. (1981). *El desarrollo paleográfico del Mioceno de Costa Rica*. –Anais II Congreso Latinoamericano de Paleontología, Porto Alegre, Abril 1981: 565-579.
- Fortescue, J.A.C. (1980). *Environmental Geochemistry a Holistic Approach*. New York, Heidelberg Berlin, U.S.A.: Springer-Verlag.
- Garrels, R.M. (1960). *Mineral Equilibria at Low Temperature and Pressure*. New York: Harper & Brothers Publishers.
- Garrett, R.G. (1983). *Sampling methodology*. In Howarth, R.J. *Statistics and Data Analysis in Geochemical Prospecting* (83-110 pp.) United States: Elsevier.
- Garrett, R.G. (2018). rgr: *Applied Geochemistry EDA*. R package version 1.1.15. <https://CRAN.R-project.org/package=rgr>.
- Goldschmidt, V.M. (1954). *Geochemistry*. Oxford: Clarendon Press.
- González, M.G. (2015). *Estudio para la emisión de directrices que conduzcan a la estabilización y recuperación del cauce del río Barranca en el sector de concesiones mineras tipo CDP*. (Informe interno). San José, C.R.: Dirección de Geología y Minas.
- Gursky, H.J., Schmidt-Effing, R., Strebin, M & Wildberg, H. (1982). *The ophiolite sequence in north western Costa Rica (Nicoya Complex): Outlines of stratigraphical, geochemical, sedimentological and tectonical data (Actas III: 607-619)*. V Congr. Latinoam. Geol, Buenos Aires, Argentina.
- Hair, J., Black, W., Babin, B & Anderson, R. (2010). *Multivariate Data Analysis*. United States: Pearson Prentice Hall.
- Härdle, W. K. & Simar, L. (2015). *Applied Multivariate Statistical Analysis*. Berlin: Springer.
- Hass, O. (1942). *Miocene molluscs from Costa Rica*. J. Paleontology, 16(3), 302-316.
- Herrera, I. (1990). *Geoquímica ambiental y geopedología de los suelos de una parte del valle central occidental, provincia de Alajuela, Costa Rica*. (Tesis de licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- Krauskopf, K.B. (1955). *Sedimentary Deposits of Rare Metals*. Doi: <https://doi.org/10.5382/AV50.12>
- Krauskopf, K.B. (1967). *Introduction to Geochemistry*. New York: McGraw-Hill Co.
- Kuijpers, E. (1979). *Análisis sedimentológico de la Formación Punta Carballo (Mioceno), Costa Rica*. (Informe Semestral 2). San José, CR.: IGN.

- Kycl, P., Žáček, V., Čech, S., Grygar, R., Hrazdíra, P., Huapaya, R.S., Karenová, J., Kondrová, L., Mendoza, Q.E., Metelka, V., Mixa, P., Ševčík, J., Vorel, T., Hradecká, L., Rejchrt, M. & Švábenická, L. (2010). *Estudio Geológico, Hojas: Miramar, Chapernal y Juntas, Costa Rica*. (Informe interno). San José, C.R.: Servicio Geológico Checo en cooperación con Dirección de Geología y Minas (MINAE).
- Laboratorio Los Álamos, Ministerio de Industria, Energía y Minas & Escuela Centroamericana de Geología. (1987). *Atlas Geoquímico de los Cuadrángulos San José y Golfito, escala 1:200000*. Nuevo México, Estados Unidos: Los Álamos.
- Lepeltier, C. (1969). *A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation*. *Econ. Geol.*, 64(5), 538-550.
- Levinson, A.A. (1974). *Introduction to Exploration Geochemistry*. Calgary: Applied Publishing Co.
- Madrigal, R. (1970). *Geología del mapa básico "Barranca", Costa Rica*. (nf. Téc. y Notas Geológicas 9(37)). San José, C.R.: Dir. Geol. Minas y Petróleo.
- Marín, G.F. (1983). *Geoquímica regional de la parte central de la provincia de Guanacaste, Costa Rica*. (Tesis de licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- Marshall, J.S., Idleman, B.D., Gardner, T.W. & Fisher, D.M. (2003). *Landscape evolution within a retreating volcanic arc, Costa Rica, Central America*. *Geology*, 31(5), 419-422.
- Marshall, S.J. (2000). *Active tectonics and Quaternary landscape evolution across the western Panama block, Costa Rica, Central America*. (Ph.D. thesis). Pennsylvania State Univ., United States, Pennsylvania.
- Marshall, S.J., Gardner, W.T., Fisher, M.D., Sak, B.P. & Protti, J.M. (July 2001). *Quaternary neotectonics of the Costa Rican coastal fore arc (field trip guide)*. Central America Tectonics Workshop, San José, Costa Rica.
- McLeod, A.I. (2011). *Kendall: Kendall rank correlation and Mann-Kendall trend test*. R package version 2.2. <https://CRAN.R-project.org/package=Kendall>.
- Mixa, P., Ddobeš, P., Žáček, V., Lukeš, P. & Quintanilla, M.E. (2011). *Epithermal gold mineralization in Costa Rica, Cordillera de Tilarán- exploration geochemistry and genesis of gold deposits*. *Journal of Geosciences*, 56, 81-104.

- Montero, P. W. (1999). *El terremoto del 4 de marzo de 1924 (Ms 7,0): ¿un gran temblor interplaca relacionado al límite incipiente entre la placa Caribe y la microplaca de Panamá?*. Rev. Geol. Amér. Central, 22, 25-62.
- Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M. (2015). *Handbook of the Toxicology of Metals*. Burlington: Elsevier B.V.
- Organización de Estados Americanos (OEA). (1978). *Diagnóstico del sector minero, República de Costa Rica*. Organización de Estados Americanos.
- Pérez, W. (2000). *Vulcanología y petroquímica del evento ignimbrítico del Pleistoceno Medio (0,33 M.a.) del Valle Central de Costa Rica*. (Tesis de licenciatura). Univ de Costa Rica, San José.
- Potter, K. (2006). *Methods for Presenting Statistical Information: The Box Plot*. Recuperado de <http://www.sci.utah.edu/~kpotter/publications/potter-2006-MPSI.pdf>
- Rankama, K. & Sahama, TH.G. (1954). *Geoquímica*. Madrid: Aguilar S.A.
- Reglamento para la Calidad del Agua Potable, N°38924-S. (2015)*. Recuperado de http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?para m1=NRTC&nValor1=1&nValor2=80047&nValor3=101480&strTipM=TC
- Reglamento sobre valores guía en suelos para descontaminación de sitios afectados por emergencias ambientales y derrames, N°37757-S. (2013)*. Recuperado de http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_texto_completo.aspx?para m1=NRTC&nValor1=1&nValor2=75223&nValor3=93682&strTipM=TC
- Reimann, C., Filzmoser, P. & Garrett, R. (2005). *Background and threshold: critical comparison of methods of determination*. Science of the Total Environment, 346, 1-16.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. & Dutter, R. (2008). *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. England: Wiley.
- Rojas, E.J. (1979). *Hidrogeoquímica del Acuífero de Barranca, Provincia de Puntarenas, Costa Rica*. (Tesis de licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- Romanes, J. (1912). *Geology of a part of Costa Rica*. Geol. Soc. Of London Quarterly Journal, 68, 105-123.

- Ruiz, B.S. (2004). *Propuesta de un Protocolo para la Predicción y Evaluación de la Generación de Drenaje Ácido de Roca en Minas Auríferas en Exploración*. (Tesis de Licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- Sobek, A.A., Schuller, W.A., Freeman, J.R. & Smith, R.M. (1978). *Field and Laboratory Methods applicable to overburden and minesoils, EPA 600/2-78-054*. United States: EPA.
- Sprechmann, P. (1984). *Manual de Geología de Costa Rica*. San José: Ed. UCR.
- Tukey, J. W. (1977). *Exploratory data analysis*. Reading, Mass: Addison-Wesley Pub. Co.
- Turekian, K.K. (1977). *Geochemical distribution of elements*. New York: McGraw-Hill.
- U.S. Geological Survey, Dirección de Geología, Minas e Hidrocarburos & Universidad de Costa Rica. (1987). *Mineral resource assessment of the Republic of Costa Rica*. (U.S. Geol. Survey Miscellaneous Investigations Series Map. 1-1865 (Folio)).
- Vallejos, A., Bosch, P.A. & Rosales, W.M. (1995). *Diferenciación química de aguas subterráneas mediante Análisis Multivariante. Aplicación a los acuíferos de la Sierra de Gádor (Almería)*. GEOGACETA, 18, 131- 133.
- Vásquez, R. (1989). *Análisis estadístico de datos geoquímicos de sedimentos fluviales de tres depósitos epitermales de oro, Cordillera de Tilarán-Montes del Aguacate, Costa Rica*. (Tesis de licenciatura). Univ. de Costa Rica, San José.
- World Health Organization (WHO). (2008). *Guidelines for Drinking-water Quality*. Recuperado de https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/secondaddendum20081119.pdf.
- Wright, M.T. & Belitz, K. (2010). *Factors Controlling the Regional Distribution of Vanadium in Groundwater*. Ground Water, 48(4), 515 – 525.
- Žáček, V., Vorel, T. Kycl, P. & Huapaya, S. (2010a). *Mapa geológico de la hoja Miramar*. Escala 1:50000, Serv. Geol. Checo, Praga.
- Žáček, V., Vorel, T. Kycl, P., Huapaya, S., Mixa, P., Grygar, R., Havlíček, P., Čech, S., Hrazdíra, P., Metelka, V., Ševčík, J. & Pecskay, Z. (2012). *Geología y estratigrafía de la Hoja 3646-II Miramar, Costa Rica*. Rev. Geol. Amér. Central, 47, 7-54.