



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias del Agua

**EVALUACIÓN DEL ESTADO DE SALUD DEL ACUÍFERO EN
LA CAVERNA DE KANTEMÓ, QUINTANA ROO, MÉXICO**

Tesis que presenta

CLAUDIA SAYURI MONTES ZARAGOZA

En opción al título de

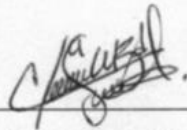
MAESTRA EN CIENCIAS DEL AGUA

Cancún, Quintana Roo, México

Junio 2018

DECLARACIÓN PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Claudia Sayuri Montes Zaragoza



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Claudia Sayuri Montes Zaragoza titulado "Evaluación del estado de salud del acuífero en la caverna de Kantemó, Quintana Roo, México" fue realizado en la Unidad de Ciencias del Agua, en la línea de hidrogeología en el laboratorio hidrogeología y geomática, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección de la Dr. Mario Rebolledo Vieyra perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias del Agua de este Centro.

Atentamente.



Dr. Manuel Martínez Estévez

Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 26 de junio del 2018

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán, particularmente al Posgrado de ciencias del agua por permitirme participar como estudiante de esta unidad.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta investigación (Numero de becario 738404)

Al Proyecto Seguridad Hídrica en el Sureste Mexicano ante dos escenarios de Cambio Climático (247565).

Al Dr. Mario Rebolledo Vieyra por abrirme las puertas de su laboratorio, por creer en el proyecto, por su confianza y su enseñanza sobre el compromiso y la pasión por la ciencia.

Al Dr. Antonio Almazán que tomo las riendas del proyecto durante el último semestre, por brindarme las herramientas para culminarlo, por su paciencia, tiempo y sus enseñanzas

Al Dr. José Luis Andrade, a la Dra. Ofelia Morton Bermea, al Dr. Jesús Alvarado por aceptar ser parte de mi comité y sus importantes comentarios.

Al Dr. Eduardo Cejudo por sus valiosos y muy oportunos comentarios y aportaciones.

A todos los que forman proyecto ecoturístico “Bejkax ha” en especial Mary Chuy por brindarme su apoyo y paciencia por ser la guía para adentrarme en la cueva y brindarme su amistad.

A Quim. Daniela Ortega por su trabajo y colaboración en este proyecto, por responder a todas mis preguntas. En general a los técnicos de la unidad ciencias del agua, M. en C. Benjamín Delgado Pech y M. en C. Cynthia Salgado por su apoyo y colaboración.

Al M. en C. José Estrada que participo como buzo en las prácticas de campo, por su apoyo y amistad.

Al laboratorio de la doctora Paytan en Santa Cruz, California. En especial el apoyo de Christopher J. Vigil por trabajar en mis muestras y brindarme apoyo en mi estancia en la universidad.

A mi padre y madre por el apoyo y su infinito amor, porque de ellos tomo la fuerza para superar los retos que se han suscitado y porque para ellos es todo mi esfuerzo.

A mi hermano y toda mi familia a los que honro y amo. Gracias por creer en mí y sentirlos muy cerca aún en la distancia.

A todos mis compañeros de generación Alicia, Nidia, Susy, Carlos, Mafer y Tere, a los que admiro y agradezco por su presencia, tiempo y sus palabras.

A mis amigos Aldo Almazán, Alejandro Briones, Damaris P. Reyes, Georgina Arzate y Daniela Cazares por su apoyo, amor y hermosa amistad.

*"Y por seguir trabajando en verdad estás amando la vida,
Y amar la vida por el trabajo significa estar íntimo con el secreto más íntimo de la vida."*

Gibran Kahlil Gibran

Dedicatoria

A mis padres por ser el motor de mi vida.

A mis amigos alados por ser mi inspiración en este transitar por la vida.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT.....	4
1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. ANTECEDENTES.	10
2.1. La caverna de Kantemó.....	10
2.2. Agua subterránea	12
2.3. Excretas, guano y sedimento.....	13
3. JUSTIFICACIÓN.....	19
4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN.....	19
5. HIPÓTESIS.....	19
6. OBJETIVOS.....	20
6.1. Objetivo general.....	20
6.2. Objetivos específicos.	20
7. METODOLOGÍA.....	21
7.1 Área de estudio.	21
7.2 Descripción del sitio.....	23
7.3. Estrategia de muestreo.....	24
7.3.1. Muestreo agua subterránea.....	25
7.3.2. Muestreo de excretas, guano, y sedimento.....	26
7.4. Análisis de laboratorio.....	27
7.4.1. Agua subterránea.....	27
7.4.2. Excreta, guano y sedimento.....	30
7.5. Análisis de datos.....	32
7.6. Análisis estadístico.....	34
8. RESULTADOS.....	36
8.1. Línea base.....	36
8.1.1. Agua subterránea.....	36
8.1.2. Excretas, guano y sedimento.....	46

8.1.2.1. Materia orgánica, %C, %N, C:N, %P.....	46
8.2. Posible impacto antropogénico de la caverna.....	51
8.2.1. Agua subterránea.....	51
8.2.1.1. Nutrientes.....	51
8.2.1.2. Calidad bacteriológica.....	54
8.2.1.3. Metales pesados en el agua.....	55
8.2.2.Excreta, guano y sedimento.....	56
8.2.2.1. Isótopos estables $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$	56
8.2.2.2. Metales pesados.....	58
9.DISCUSIÓN.....	61
9.1. Línea base.....	61
9.1.1. Agua subterránea.....	61
9.1.2. Excretas, guano y sedimento.....	64
9.1.2.1. Materia orgánica, %C, %N, C:N, %P.....	64
9.2. Posible impacto antropogénico de la caverna.....	68
9.2.1. Agua subterránea.....	68
9.2.1.1. Nutrientes.....	68
9.2.1.2. Calidad bacteriológica.....	69
9.2.1.3. Metales pesados en el agua.....	70
9.2.2.Excreta, guano y sedimento.....	70
9.2.2.1. Isótopos estables $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$	70
9.2.2.2. Metales pesados.....	73
10.CONCLUSIONES.....	79
11.BIBLIOGRAFÍA.....	81

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Guías de calidad de agua para protección de vida acuática nacionales e internacionales	13
Tabla 2. Porcentaje de materia orgánica en guano de murciélago	14
Tabla 3. Valores isotópicos y de nutrientes en guano de murciélago	15
Tabla 4. Referencia de metales pesados en sedimentos.....	16
Tabla 5. Metales pesados en diversos trabajos en diferentes cuevas en el mundo y en sedimentos en el sureste mexicano	17
Tabla 6. Referencia de la guía canadiense para calidad de sedimento para protección de vida acuática.....	18
Tabla 7. Parámetros y técnicas analíticas.....	29
Tabla 8. Índices de contaminación.....	34
Tabla 9. Parámetros in situ en tres temporadas de muestreo.....	37
Tabla 10. Resumen estadístico de los elementos mayores (valores mínimos, medias, y máximos) en las temporadas de muestreo.....	40
Tabla 11. Matriz de Correlación de Spearman entre iones de valores obtenidos en las tres temporadas de muestreo.....	43
Tabla 12. Índice de saturación(IS) de los minerales para las tres temporadas.....	45
Tabla 13. Resumen estadístico (valores máximo, mínimo, rango, media y desviación estándar) para los porcentajes de materia orgánica, carbono, nitrógeno y la relación de carbono/nitrógeno de las cuatro matrices estudiadas (excreta, guano, sedimento y sedimento profundo).....	47
Tabla 14. Nutrientes en agua subterránea.....	51
Tabla 15. Nutrientes en la columna de agua subterránea.....	52
Tabla 16. Número más probable de coliformes totales (NMP/100mL) en el agua subterránea en Kantemó	53
Tabla 17. Metales en agua subterránea.....	54
Tabla 18. Concentración en metales pesados	57

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación geográfica de la localidad Kantemó en el municipio de José María Morelos.....	22
Figura 2. Esquema de la vista aérea (a), transversal (b) y foto del interior a la caverna principal (c) y (d) cuerpo de agua	23
Figura 3. Vista aérea del diseño de muestreo en la caverna, donde B: Bastidor (excreta-cuadro rojo), T: transecto (guano-círculos rojos), S: Sedimento, CA: Calidad de agua (triangulo negro)	24
Figura 4. Sección transversal de la caverna, CA: calidad de agua equipo de buceo para la toma de muestras Sp: Sedimento profundo, CAP: calidad de agua en profundidad. Las muestras se obtuvieron a intervalos de 4m en la vertical	25
Figura 5. a) Sección expuesta del acuífero, b) sonda multiparametrica (MarcaYSI	25
Figura 6. Parámetros medidos in situ (pH, T, CE, TSD, OD) en temporada de nortes, lluvias y secas	38
Figura 7. Temperatura, conductividad y oxígeno disuelto en la columna de agua a una profundidad de 18m. Línea que muestra un cambio en las tres variables de estudio a 14m	39
Figura 8. Concentraciones de cationes y aniones.	42
Figura 9. Diagrama de Piper, que ilustra las características de las muestras de agua subterránea en porcentajes de mequ/l colectadas en la caverna Kantemó los puntos en negro muestran las medias de las temporadas y las figuras sin color muestra los valores en todos los muestreos	44
Figura 10. Índice de saturación (SI) del agua subterránea para las tres temporadas..	45
Figura 11. Efecto de mineralización dominado por las evaporitas en las tres temporadas (nortes, secas y lluvias)	46
Figura 12. Concentraciones de %MO, %N, %C, C:N, entre las matrices (excreta, guano, sedimento y sedimento profundo).	49
Figura 13. Comparación entre las diferentes matrices con respecto a los porcentajes de materia organica, carbono organico, nitrogeno y la relación de C:N	50

Figura 14. Comparación del %N y %P en las diferentes matrices.....	50
Figura 15. Concentraciones de amonio y nitratos durante las tres temporadas con diferencias significativas de ($p < 0.05$).....	52
Figura 16. Comportamiento de los nitratos y el amonio en la columna de agua.....	53
Figura 17. Concentraciones de Ni, Cu, Zn y Cd en agua subterránea en Kantemó	54
Figura 18. Comparación de la variación del $\delta^{15}\text{N}$ entre las diferentes matrices	55
Figura 19. Comparación de la variación del $\delta^{13}\text{C}$ entre las diferentes matrices, la parte sombreada corresponde a la dominancia de la ruta fotosintética C3.	56
Figura 20. Comparación de $\delta^{15}\text{N}$ con $\delta^{13}\text{C}$ en las diferentes matrices	56
Figura 21. Comparación de metales pesados en cuatro matrices	58
Figura 22. a) Índice de geoacumulación, b) Factor de contaminación, c) Índice de carga de contaminación	60
Figura 23. Correlación lineal Spearman entre CE y TSD ($R = 0.92$) en los datos de las diferentes temporadas de estudio	62
Figura 24. a) Correlación lineal Spearman de Ca^{2+} vs SO_4^{2-} ($R = 0.75$), b) Correlación lineal de SO_4^{2-} vs Na^+ ($R = 0.74$), c) Correlación lineal de Ca^{2+} vs Na^+ ($R = 0.67$)	64
Figura 25. Correlación lineal Spearman de NO_3^- vs OD en el perfil de 0 m a 18m de profundidad ($R = 0.78$).....	69
Figura 26. Análisis de correlación Spearman para $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ en las diferentes matrices de muestreo excreta (rombo), guano (triangulo), sedimento (circulo), sedimento (cuadrado) $R = 0.76$	72
Figura 27. Gráfico que representa los valores obtenidos para guano en otros trabajos	73
Figura 28. Correlación Spearman de Cu y %P en excreta ($R = 0.24$), guano ($R = 0.86$), sedimento ($R = 0.93$) y sedimento profundo ($R = 0.42$).....	75
Figura 29. Correlación Spearman de Cu y Zn en excreta ($R = 0.86$), guano ($R = 0.77$), sedimento ($R = 0.92$) y sedimento profundo ($R = 0.54$).....	76
Figura 30. Línea de tendencia logarítmica, correlación Spearman para materia orgánica vs zinc ($R = 0.99$).....	77

RESUMEN

Los ecosistemas subterráneos de la Península de Yucatán además de representar importantes recursos hídricos para la región también son el hábitat de fauna stygobiótica poco conocida y vulnerable. En la caverna de Kantemó, localizada en el estado de Quintana Roo habitan miles de murciélagos que permanentemente incorporan una gran cantidad de materia orgánica en la caverna en forma de excretas, las cuales son la base de la red trófica de la fauna acuática. Sin embargo, la calidad del agua y la salud del ecosistema en general pueden verse afectadas debido al probable incremento de nutrientes y metales pesados generados por el incremento de las actividades agrícolas y pecuarias de la zona. Estos posibles contaminantes pueden llegar a la caverna vía acuática o transportados por los murciélagos. Aunque ha habido indicios de posibles perturbaciones no existe una evaluación integral de este ecosistema cavernario que permita conocer con certeza su estado de salud. Por ello, este trabajo constituye una primera aproximación a la condición actual de este sistema.

Para tal efecto, se colectaron muestras de agua para caracterizar la masa de agua mediante la descripción de la variabilidad de las concentraciones de los elementos mayores, los nutrientes, así como de otros parámetros medidos *in situ* como el pH, la temperatura, la conductividad eléctrica y el oxígeno disuelto, durante las temporadas de nortes (diciembre 2016), temporada de secas (mayo 2017) y lluvias (agosto 2017). A partir de los análisis, se determinó que Kantemó presenta agua tipo cálcico-sulfatada por efecto de la disolución de evaporitas. Las concentraciones de Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Sr^{2+} , y K^+ presentaron diferencias significativas entre las temporadas de muestreo, al igual que los parámetros medidos *in situ*, con excepción de la temperatura y el OD.

También se obtuvieron muestras de excretas, guano y sedimento para determinar la composición isotópica de nitrógeno y carbono. El sedimento se colectó en dos profundidades: el primero, en la parte somera del acuífero, a 0.5m y el segundo en la región profunda, a 18m. Los resultados obtenidos de $\delta^{15}\text{N}$ fueron: $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Excreta}}=3.44\pm 1.52\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Guano}}=7.37\pm 1.05\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Sedimento}}=6.26\pm 0.47\text{‰}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Sed.Profundo}}=8.16\pm 0.26\text{‰}$. muestran el enriquecimiento por parte de procesos metabólicos.

Para la composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ se obtuvieron valores de -30 a -24.16 lo que refleja que la vegetación constituyente de la dieta de los murciélagos presenta preferencialmente la vía fotosintética C3. La materia orgánica muestra una trayectoria de degradación que va de un mayor contenido en las excretas (decarb. $67.12 \pm 8.31\%$, carb. $81.22 \pm 3.72\%$), disminuyendo hacia el sedimento en la profundidad ($3.02 \pm 0.30\%$) como resultado del metabolismo de la materia orgánica por parte de la fauna de la cueva. El análisis de metales pesados en agua detectó concentraciones promedio de Cd (0.028 ± 0.002 mg/L) y en sedimentos concentraciones promedio de Cd y Pb (Cd-Sedimento= 2.93 ± 2.00 ppm, Cd-Sed.Profundo= 2.41 ± 1.21 ppm y Pb-Sedimento = 2.21 ± 1.15 ppm, Pb-Sed.Profundo= 10.48 ± 4.74 ppm). La presencia de estos metales en el agua, pero no en excretas ni en guano sugiere que llegan al agua probablemente transportados desde el acuífero. Por otra parte, el Ni se encontró en concentraciones de Ni-Agua= 0.080 ± 0.018 mg/L, Ni-Guano= 15.23 ± 7.14 ppm, Ni-Sedimento= 8.40 ± 4.53 ppm, Ni-Sed.Profundo= 31.78 ± 20.42 ppm y probablemente está asociado a la plataforma carbonatada al no encontrarse en excretas. Finalmente, el Zn y Cu se encontraron en Zn-agua= 0.057 ± 0.056 mg/L, Zn-Excreta= 625.00 ± 180.67 ppm, Zn-Guano= 447.68 ± 237.82 ppm, Zn-Sedimento= 293.15 ± 281.84 ppm, Zn-Sed.Profundo= 25.51 ± 11.56 ppm; Cu-Agua= 0.015 ± 0.001 mg/L, Cu-Excreta= 42.76 ± 17.16 ppm, Cu-Guano= 93.60 ± 43.57 ppm, Cu-Sedimento= 28.17 ± 4.69 ppm y Cu-Sed.Profundo= 36.01 ± 10.75 ppm, estos metales esenciales posiblemente son incorporados a la caverna por los murciélagos.

Los resultados obtenidos no aportan evidencia que determine actualmente la existencia de algún tipo de perturbación por acciones antropogénicas. La mayoría de los parámetros cuantificados están por debajo de los valores establecidos por criterios ecológicos para la protección de vida acuática. No se detectaron tampoco concentraciones de nutrientes en agua, sedimento, excretas y guano, ni presencia de bacterias coliformes fecales por encima de los valores mencionados en las normas oficiales. Por lo tanto, la caverna de Kantemó puede ser considerada como un ambiente saludable que no manifiesta impactos negativos.

Palabras clave: Agua subterránea, Caverna Kantemó, guano, excreta de murciélago, sedimento, isótopos estables, salud del ecosistema, metales pesados.

Aspectos destacados de la investigación

- El agua de la caverna de Kantemó se clasifica como agua tipo cálcico-sulfatada y principalmente presenta la influencia de la disolución de evaporitas.
- Las concentraciones de los elementos mayores y así como el pH, CE y TDS presentaron diferencias significativas entre las temporadas de muestreo reflejando los efectos contrastantes entre lluvias y secas
- El %MO disminuye entre las matrices siendo máxima en excreta y mínima en sedimento, lo que se puede interpretar como una ruta de utilización de la energía entre las comunidades terrestres y acuáticas de la caverna.
- La composición de $\delta^{15}\text{N}$ en las diferentes matrices implica un fraccionamiento isotópico de este elemento.
- La composición de $\delta^{13}\text{C}$ indica una utilización preferencial de plantas C3 en la dieta de los murciélagos.
- El Cd y el Pb pueden llegar al agua vía el acuífero mientras que el Cu y el Zn pueden ser transportados por los murciélagos
- Los índices de contaminación no aportan evidencia de contaminación de la caverna.

ABSTRACT

The subterranean ecosystems of the Yucatan Peninsula represent an important source of water supply for the region, but also are the habitat of a little-known and vulnerable stygobiotic fauna. In the cavern of Kantemó, located in the state of Quintana Roo, thousands of resident bats incorporate permanently a large amount of organic matter into the cavern in the form of excreta, which are the basis of the aquatic trophic chain. However, the quality of water and the health of the ecosystem can be affected due to the probable increase of nutrients and heavy metals generated by the increase of agricultural and livestock activities in the area. These possible contaminants can reach the cavern via water or transported by bats. Although there have been information of possible disturbances, there is not a comprehensive evaluation of this cave ecosystem that allows to know unequivocally their health status. Therefore, this work constitutes a first approximation to the current condition of this system.

For this purpose, water samples were collected to characterize the concentration variability of the major elements and nutrients, as well as other parameters measured *in situ* such as pH, temperature, electrical conductivity and dissolved oxygen, during the nortes (December 2016), dry (May 2017) and rains (August 2017) seasons. Results indicate that Kantemó present calcic-sulphated water type due to the dissolution of evaporitic rocks. The concentrations of Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , Sr^{2+} , y K^+ as well as the parameters measured in situ, with the exception of temperature and DO, showed significant differences between sampling seasons,.

Samples of excreta, guano and sediment were also obtained to determine the isotopic composition of nitrogen and carbon. The sediment was collected in two depths: the shallow part of the aquifer, at 0.5m, and in the deep region, at 18m. Results of $\delta^{15}\text{N}$ were $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Feaces}}=3.44\pm 1.52\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Guano}}=7.37\pm 1.05\text{‰}$, $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Sediment}}=6.26\pm 0.47\text{‰}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{-Deep.Sed}}=8.16\pm 0.26\text{‰}$ show the enrichment by metabolic processes. For the isotope composition of $\delta^{13}\text{C}$ values of -30 to -24.16 were obtained, reflecting that the constituent vegetation of the diet of bats preferentially presents the photosynthetic C3 pathway. The organic matter showed a degradation trajectory that goes from a higher content in the

excreta (decarb $67.12 \pm 8.31\%$, carb $81.22 \pm 3.72\%$), decreasing towards the sediment in the depth ($3.02 \pm 0.30\%$) as a result of the metabolism of organic matter carry out by the fauna of the cave. The average concentrations of Cd in water were of ($0.028 \pm 0.002 \text{mg/L}$). The average concentrations of Cd and Pb in sediments were: Cd-Sediment= $2.93 \pm 2.00 \text{ppm}$, Cd-Deep.Sed= $2.41 \pm 1.21 \text{ppm}$ y Pb-Sediment= $2.21 \pm 1.15 \text{ppm}$, Pb-Deep.Sed= $10.48 \pm 4.74 \text{ppm}$. These heavy metals occur in the water probably transported from the aquifer since they were not found in excreta or guano. On the other hand, Ni concentrations were: Ni-water = $0.080 \pm 0.018 \text{mg /L}$, Ni-guano = $15.23 \pm 7.14 \text{ppm}$, Ni-Sediment= $8.40 \pm 4.53 \text{ppm}$, Ni-Deep.Sed.= $31.78 \pm 20.42 \text{ppm}$, and probably it is associated with the carbonated because it is not found in excreta. Finally, Zn and Cu were found in water, excreta and guano: Zn-Water= $0.057 \pm 0.056 \text{mg/L}$, Zn-Faeces= $625.00 \pm 180.67 \text{ppm}$, Zn-Guano= $447.68 \pm 237.82 \text{ppm}$, Zn-Sediment= $293.15 \pm 281.84 \text{ppm}$, Zn.Deep.Sed= $25.51 \pm 11.56 \text{ppm}$; Cu-water= $0.015 \pm 0.001 \text{mg/L}$, Cu-Faeces= 42.76 ± 17.16 , Cu-Guano= 93.60 ± 43.57 , Cu-Sediment= 28.17 ± 4.69 and Cu-Deep.Sed.= $36.01 \pm 10.75 \text{ppm}$, which possibly are incorporated into the cavern by bats .

The results obtained do not provide evidence of any type of perturbation by anthropogenic actions. Nutrient concentrations in water, sediment, excreta and guano were not detected above the values established by ecological criteria for the protection of aquatic life limits of the. No presence of fecal coliform bacteria above the values mentioned in the official norms was detected. Therefore, the Kantemó cavern may be considered as a healthy environment that does not manifest the negative impact.

Keywords: Groundwater, Kantemó cavern, guano, bat excreta, sediment, stables isotopes, health ecosystem, heavy metals.

Research Highlights

- The water in the Kantemó cavern is classified as calcium-sulphated water and mainly has the influence of evaporite solution.
- The concentrations of the major elements as well as the pH, CE and TDS showed significant differences between the sampling seasons reflecting the contrasting effects between rains and dry
- The %OM decreases between the matrices being maximum in excreta and minimum in sediment, which can be interpreted as a route of energy use between the terrestrial or aquatic communities of the cavern.
- The composition of $\delta^{15}\text{N}$ in the different matrices implies an isotopic fractionation of this element.
- The composition of $\delta^{13}\text{C}$ indicates a preferential use of C3 plants in the diet of bats.
- Cd and Pb can reach the water via the aquifer while Cu and Zn can be transported by the bats
- Pollution rates do not provide evidence of contamination of the cavern

1. INTRODUCCIÓN

La Península de Yucatán está constituida por una secuencia de roca caliza que se eleva hasta 275 m sobre el nivel del mar. En la región existen numerosas cavernas localizadas en la zona vadosa, o sea, aquella zona que se encuentra entre la parte superior del suelo y el nivel freático (Yoshimoto, 2013). Estas cavernas se forman a partir de procesos de dilución de las rocas de carbonato de calcio (CaCO_3) por acción del ácido carbónico (HCO_3^-) que se forma de la reacción bióxido de carbono (CO_2) y el agua (H_2O) (Back y Hanshaw, 1979; Suárez-Morales y Rivera-Arriaga, 2000). La matriz calcárea se compone de evaporitas intercaladas con rocas calizas y minerales como la dolomita, aragonita, yeso y halita (Isphording, 1975).

Al sur de Quintana Roo en el municipio de José María Morelos, en el ejido de Kantemó, se localiza un sistema de cuevas constituido por una caverna principal conectada con galerías de diferentes tamaños al que se le ha denominado como la “Cueva de las serpientes colgantes”. En el piso hay gran cantidad de materia orgánica (guano), proveniente de las excretas de los murciélagos. La caverna representa un hábitat importante para diversas especies, como la serpiente *Elaphe flavirufa*, 720,000 murciélagos de siete especies (*Pteronotus parnellii*, *Pteronotus dauyi*, *Pteronotus personatus*, *Mormoops megalophylla*, *Natalus stramineus*, *Artibeus jamaicensis* y *Myotis keaysi*) y fauna troglobiótica (Bayona y Sánchez, 2007). En la galería principal de la caverna habita principalmente la especie de murciélago *A. jamaicensis* cuyo hábito alimenticio consiste básicamente de frutos y hojas.

En el fondo de la caverna, se encuentra un cenote tipo cueva según la clasificación de Hall (1936) con presencia de abundante fauna stygobiótica (Fauna acuática en ambientes subterráneos) que comprende especies raras y vulnerables (Poulson, 1976). Entre ellas, Bayona y Sánchez (2007) reportaron al pez ciego o dama blanca (*Typhliasina pearsei*), catalogada como una especie en peligro de extinción y endémica de las cavernas de la península de Yucatán, el ostrácodo (*Danielopolina mexicana*) restringido a las cuevas de

Quintana Roo y la anguila ciega (*Ophisternon infernales*) en peligro de extinción según la norma mexicana de protección al ambiente NOM-059-SEMARNAT-2010. Además de las características mencionadas que hacen de la caverna un ecosistema de especial importancia que debe ser protegido, este sistema de cuevas también representa una entrada importante de recursos para alrededor de 100 familias de Kantemó, que se benefician del turismo. El atractivo principal de la cueva de Kantemó es presenciar la alimentación de las serpientes de sus presas los murciélagos.

La presencia de la fauna stygobiótica es un indicador de que la calidad del agua es suficientemente buena ya que son organismos muy vulnerables a cambios en las condiciones del agua (Graening y Brown, 2003). Sin embargo, a nivel regional el acuífero de la Península de Yucatán es susceptible a la contaminación orgánica (Alcocer *et al.*, 1998). Esto puede alterar el estado de salud de los ecosistemas acuáticos e impactar negativamente la composición y diversidad de estas comunidades biológicas, lo que amenaza la permanencia de la fauna que habita a la cueva (troglobiótica) y el agua subterránea (stygobiótica) (Poulson, 1976, Brown *et al.* 1994, Wodd, 2002).

En esta investigación se usa el concepto de salud del ecosistema como un acercamiento a la condición actual en el ecosistema de la caverna de Kantemó. El término salud implica un óptimo funcionamiento orgánico en ausencia de lesiones o enfermedades. Así, el correcto funcionamiento del ecosistema estaría reflejando buena salud y dependería de mantener la integridad estructural de los elementos que lo conforman (Rapport *et al.*, 1999). Estos elementos estarían constituidos por un componente biótico (biodiversidad) y el espacio físico donde concurren las especies. De esta forma, las relaciones entre las especies, y estas con su medio, darían lugar a una compleja red de interacciones generadas en escalas evolutivas que promueven el flujo de energía y materia, lo que podría entenderse como la forma en que funciona el ecosistema. Bajo esta premisa, podríamos suponer que cualquier alteración que modifique la integridad de los componentes del ecosistema tendría como consecuencia la reducción o supresión de la función y por lo tanto impactaría negativamente su salud (Constanza *et al.*, 1992).

La ganadería y la agricultura son dos actividades económicas de importancia creciente en Quintana Roo (INEGI, 2017) que en conjunto con el turismo han extendido el uso de plaguicidas, fertilizantes y productos farmacéuticos que eventualmente pueden terminar disueltos en el acuífero (Metcalf *et al.*, 2011). También, la actividad pecuaria puede propiciar contaminación por materia orgánica (P y N), y metales pesados (por ejemplo, Cu y Zn) ya que son elementos proporcionados a los animales por medio de la dieta (Cunha, 1960; Lucas y Lodge, 1967; Whittemore y Elsey, 1978). También es conocido que, en el sector agrario, una fuente de contaminación es el uso de fertilizantes, a base de fósforo que contienen Cd y Zn (Logan y Traina, 1993; Alloway y Ayres, 1990) y el uso de cantidades importantes de nitrógeno (Heaton, 1985). Diariamente los murciélagos comen cantidades importantes de vegetales e insectos probablemente expuestos a estos compuestos, y por ello es posible que actúen como vectores al acarrear estas sustancias del medio externo a la cueva donde son depositadas como excretas o restos de alimento. Estos detritos pueden acumularse en el suelo e incorporarse a la cadena trófica por acción de los detritívoros y eventualmente acabar depositándose en el agua y sedimento. Una forma de saber si estos procesos están ocurriendo es mediante el análisis de la concentración de metales pesados y el uso de isótopos estables (Flipse *et al.*, 1984). De la misma forma se puede conocer las presencias de fertilizantes a partir de la composición isotópica de nitrógeno (Flipse *et al.*, 1984, Pacheco, 2003).

En la caverna de Kantemó, se evaluaron las propiedades de varios elementos típicos de la caverna (agua, suelo -guano- y sedimento), bajo la hipótesis de que los valores de éstas matrices permitan obtener información que refleje el potencial impacto de actividades humanas y por lo tanto muestren una buena salud. Por lo anterior, esta investigación ofrece información básica como primer acercamiento a la dinámica de este sistema de cavernas, en cuanto a la calidad de agua y a la potencial contaminación antropogénica. Cabe mencionar que el guano en este estudio corresponde a la parte que ha sufrido un proceso de transformación bioquímica, por lo que este trabajo se extenderá también al análisis de excretas de murciélago que representa material reciente.

2. ANTECEDENTES

El concepto de salud ecosistémica surge en la literatura científica a inicios de los 90 a partir de un taller interdisciplinario denominado Medicina Ecosistémica: desarrollando capacidades de diagnóstico (Rapport *et al.*, 1999) que tuvo como objetivo el desarrollo de indicadores de la condición ecosistémica. Un reto fundamental fue el escalar el concepto de salud, típicamente usado en individuos, al dominio del ecosistema, lo que implicaba el desarrollo de métodos para determinar el efecto de las actividades humanas en el funcionamiento de por sí complejo de los ecosistemas.

Las definiciones formales de salud ecosistémica son complicadas de formular ya que si bien pueden ser ilustrativas no necesariamente son operativas. Sin embargo, Constanza (1992) define como ecosistema saludable a aquel que es estable y sostenible, o sea, que mantiene su estructura y autonomía y por lo tanto es resiliente.

Rapport *et al.*, (1985) lo definen como la ausencia de síntomas de disturbios que impactarían negativamente a la biodiversidad, producirían pérdida de nutrientes, reducción de la producción primaria y en general, todos aquellos que resulten en cambios de las especies claves por otras consideradas oportunistas (especies r). Puesto que las condiciones del sistema cavernario no presentan, por ejemplo, producción primaria, redefinimos la salud del ecosistema cavernario como la ausencia de efectos antropogénicos tendientes a modificar el medio físico y con ello alterar la estructura de las comunidades biológicas. Si bien, esta tesis no está diseñada para medir efectos en la biota, si se puede caracterizar el medio físico y determinar qué tan alejado estaría de un comportamiento saludable.

2.1. *La caverna de Kantemó*

Kantemó presenta turismo no masivo y de baja intensidad, cuya capacidad de carga es de cinco turistas por recorrido nocturno (datos proporcionados por los prestadores de

servicios turísticos). A partir del 2003, se constituyó la organización denominada “Bejkax ha”, responsable de desarrollar un proyecto ecoturístico con distintas actividades para conocimiento y valoración de la naturaleza, como la observación de flora y fauna, senderismo interpretativo, avistamiento de aves y visitas a la cueva de las serpientes colgantes, que es el atractivo más importante de Kantemó. Los murciélagos son capturados en pleno vuelo por las serpientes (*Elaphe flavirufa*).

Varios estudios analizaron la situación de este desarrollo turístico y coinciden que, a pesar de la poca afluencia de turistas, Kantemó constituye un sitio con potencial para desarrollarse como un destino importante en la zona. Según estos mismos autores, Kantemó puede ser un caso de éxito para el turismo comunitario si logran consolidar su organización (Palomino y López, 2011; Raygoza *et al.*, 2014; Tamayo *et al.*, 2016). Aunque, un aumento en su capacidad la carga podría representar un impacto negativo en el ecosistema.

2.2. Agua subterránea

La información previa sobre la calidad del agua subterránea del sitio proviene de dos trabajos no publicados, el de Bayona (com. pers.) y el de Rendón-von Osten (datos no publicados) quienes ofrecen algunos datos de concentraciones de nutrientes y plaguicidas organoclorados respectivamente. Resalta el hallazgo del compuesto Endrin-cetona (plaguicida organoclorado) que excedería el límite máximo permisible en agua dulce ($0.0891 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$) de acuerdo con la Ley Federal de derechos en materia de aguas nacionales (CONAGUA, 2014).

Elementos mayores. El comportamiento hidroquímico del agua subterránea depende tanto del tipo y cantidad de sustancias disueltas, como de los procesos biogeoquímicos en los que participan estas sustancias. La interacción del agua subterránea y las rocas carbonatadas deja disponible al medio cantidades grandes de Ca^{2+} y Mg^{2+} que se encuentra en minerales de calcita, aragonita y dolomita (Hill y Forti, 1997). Cuando las

rocas evaporíticas se disuelven quedan en solución los iones Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} (Onac y Forti, 2011). La concentración y proporción de los elementos mayores (SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ , K^+ y HCO_3^- , etc.) permiten conocer el comportamiento geoquímico y la familia de agua a la que pertenece el sistema acuático bajo estudio. Son muy pocos los estudios relacionados con la determinación de las familias de agua en la región. Entre los trabajos existentes se puede citar el de Sánchez-Sánchez *et al.* (2015) quienes consideran que las aguas predominantes en el sur del estado de Quintana Roo son de tipo cálcica-bicarbonatada (Ca^{2+} - HCO_3^-), mixta cálcica-magnésica-clorurada (mixta Ca^{2+} - Mg^{2+} - Cl^-) cálcica-sulfatada (Ca^{2+} - SO_4^{2-}) y sódica-clorurada (Na^+ - Cl^-). Uno de los iones predominantes es el SO_4^{2-} que se encuentran en algunos cenotes de la Península de Yucatán como resultado de la disolución de depósitos de yeso (CaSO_4) existentes en la región (Perry *et al.*, 1996, Velázquez 1995, Steininch *et al.*, 1996).

Nutrientes. La concentración de nutrientes puede indicar la cantidad de material orgánico en el sistema. Los principales nutrientes son las formas oxidadas de nitrógeno ($\text{NO}_x = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$) y el fósforo reactivo soluble (PRS) además del amonio (NH_4^+). La concentración reportada de PRS (PO_4^{3-}) es muy baja en aguas del acuífero (Alcocer *et al.*, 1998, Irola-Sansores *et al.*, 2013). La solubilidad de este nutriente en sistemas acuáticos de la región está regulada por el pH y la concentración de calcio (Díaz *et al.*, 1994); mientras que el nitrato proviene de la degradación oxidativa de la materia orgánica, la contaminación urbana, rural e industrial y de los fertilizantes nitrogenados (Auge, 2001), además es uno de los contaminantes más comunes (Hernández-Terrones *et al.*, 2011; Alcocer *et al.*, 1998) y en concentraciones mayores a 45 mg/l es potencialmente peligrosa en los acuíferos y para la salud humana (Pacheco *et al.*, 2003).

Ante la falta de estudios sobre calidad de agua en el sitio, uno de los objetivos de esta investigación es determinar algunos parámetros físicos y químicos que puedan ser comparados con los criterios ecológicos para protección de vida acuática CE-CCA-001/89, cuyos límites máximos se presentan en la Tabla 1. También se comparan con la guía de calidad del agua de Canadá (CCME, 2018) que están destinados a proteger todas

las formas de vida acuática y todos los aspectos de los ciclos de vida acuática, incluida la etapa de vida más sensible a efectos negativos de los parámetros ambientales alterados antropogénicamente.

Tabla 1. Guías de calidad de agua para protección de vida acuática nacionales e internacionales

Indicador	Parámetro	Protección de vida acuática (agua dulce)	
		Criterios ecológicos de calidad de agua CE-CCA-001/89	Guía canadiense de calidad del agua
Iones mayores (mg/L)	Cl ⁻	-	640 (ST) 120 (LT)
	Dureza total (CaCO ₃)	-	-
	SO ₄ ⁻	-	-
	NO ₂ ⁻	-	0.06
Nutrientes (mg/L)	NO ₃ ⁻	-	550 (ST) 13 (LT)
	NH ₄ ⁺	0.06	-
Bacteriología (NMP/100ml)	Coliformes totales	-	-
	Coliformes fecales	1	-
Parámetros Físicoquímicos	OD	5	-
	pH		6.5-9 (LT)
	Cd	-	0.001 (ST)- 9xe-5 (LT)
Metales pesados (mg/L)	Cu	-	-
	Ni	-	-
	Pb	-	-
	Zn	-	0.03 (LT)

Tiempos de exposición; ST (short term) , LT (long term).

2.3. Excretas, guano y sedimento

Materia orgánica. Además de la carga de nutrientes en el acuífero, la propia caverna es una fuente de los mismos debido a la materia orgánica de origen externo suministrada

por los murciélagos. Bayona y Sánchez (2007) estimaron que 720,000 murciélagos viven en la caverna y producen continuamente materia orgánica por vía de excretas que a su vez es utilizada como fuente de alimento por la fauna detritívora principalmente insectos. Aunque se puede suponer *a priori*, que la cantidad de nutrientes derivados de la MO es alta, sería lógico suponer que no tiene un efecto negativo en la calidad del agua de la caverna pues la fauna stygobiótica es abundante en el sitio (*obs. pers*), incluso, es posible que dependa de los aportes de materia orgánica suministrados por los murciélagos en forma de excreta. Entonces, la calidad nutricional estaría relacionada con las proporciones C:N y N:P de la MO en excretas y guano que posteriormente entran en contacto con el agua.

En el estado de Quintana Roo no se han realizado estudios sobre el porcentaje de la materia orgánica en el guano proveniente de diferentes especies de murciélagos y con hábitos alimenticios distintos. En cambio, en diferentes partes del mundo si han realizado estos estudios (Shahack-Gross *et al.*, 2004; Sridhar *et al.*, 2006; Emerson y Roark, 2007; OAD, 2016; Tabla 2) así como su composición elemental (Fenolio *et al.*, 2006; Bird *et al.*, 2007; Salvarina *et al.*, 2013; Cleary *et al.*, 2015; Wurster *et al.*, 2015; Tabla 3).

Tabla 2. Porcentaje de materia orgánica en guano de murciélago

Sitio	%MO	Especie	Habito	Referencia
Florida, USA	88.8	<i>Pteropus rodricensis</i>	Fruta	Emerson y Roark, 2007
Florida, USA	88.36	<i>Desmodus rotundus</i>	Sangre	Emerson y Roark, 2007
Florida, USA	84.32	<i>Tadarida brasiliensis</i>	Insectos	Emerson y Roark, 2007
Israel	60	ND	Fruta	Shahack-Gross <i>et al.</i> , 2004
Israel	53-65	-	Insectos	Shahack-Gross <i>et al.</i> , 2004
Kaarnataka, India	45.6	<i>Hipposideros speoris</i>	Insectos	Sridhar <i>et al.</i> , 2006
Oregón	52.8 a 79.2	-	-	Departamento de Agricultura en Oregón, 2016

ND: No determinado

La composición isotópica de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) está relacionado a menudo con la fuente de origen. Se parte de la premisa de que diferentes fuentes pueden tener diferentes composiciones isotópicas (Kendall y Caldwell, 1998). Es decir, $\delta^{15}\text{N}$ sirve como un indicador del origen del nitrógeno en el agua subterránea y en el guano (Tabla 3). El $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- en aguas residuales suele ser elevado con valores entre 10 y 20 partes por mil (‰) (Kendall y Caldwell, 1998) debido a la volatilización de NH_3 y los procesos de desnitrificación (Heaton, 1986). Al igual que el estiércol de ganado que presenta $\delta^{15}\text{N}$ 10 y 25‰. Por ejemplo, valores de $\delta^{15}\text{N} < 3.5\text{‰}$ pueden indicar posible contaminación por fertilizantes (Gormly y Spalding, 1979), El $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- en suelos naturales presenta valores de 2 a 10‰. (Gormly y Spalding, 1979 Kreitler y Jones, 1975; Heaton, 1986; Fogg *et al.*, 1998). En Quintana Roo Pohlman, *et al.*, (1997) estudió el sedimento de una cueva (cenote Mayan Blue) donde obtuvieron concentraciones de carbono orgánico entre 0.1 y 4.3%, con un $\delta^{13}\text{C} = -24.1\text{‰}$ y $\delta^{15}\text{N} = 8.1\text{‰}$. En asociación los valores $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ ayudan a determinar el nivel trófico (Pohlman *et al.*, 1997) y el $\delta^{13}\text{C}$ en solitario refleja el metabolismo de fijación de carbono de las plantas, la mayoría de las plantas tropicales presentan una ruta fotosintética C3, cuyos valores de $\delta^{13}\text{C}$ de -33.6‰ a -24.4‰ (Coletta *et al.*, 2009).

Tabla 3. Valores isotópicos y de nutrientes en guano de murciélago

Sitio	%C	%N	C:N	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	Referencia
Makangit Cave, Palawan, Philippines.					-13.5 a -28	Bird <i>et al.</i> 2007
Alemania (<i>Myotis myotis</i> , <i>Rhinolophus ferrumequinum</i>)				6.23-15.22		Salvarina <i>et al.</i> 2013
Romania Zidita cave	44.9	9.9	4.5	6.2-14.4	-25.5	Cleary <i>et al.</i> , 2015
<i>Myotis myotis</i>				7.9		
<i>Rhinolophus euryale</i>	39.1	10	3.7	12.4	-26.4	Cleary <i>et al.</i> , 2015
Cueva Stansbury, Delaware, Oklahoma (<i>M. grisescens</i>)				11.5	-24.3	Fenolio <i>et al.</i> , 2006
Sureste de Asia	50	10	2.4-7	5-20		Wurster <i>et al.</i> 2015
Arkansas, EUA				12	-24	Graening y Brown, 2004

Metales pesados. Los metales pesados se encuentran de manera natural en el ambiente, por ejemplo, en sedimentos carbonatados se han reportado concentraciones para Cobre (Cu) de 4mg/Kg peso seco mientras que el mismo elemento en la corteza terrestre se encuentra en 25 mg/Kg peso seco (Tabla. 4).

Tabla 4. Referencia de metales pesados en sedimentos

Matriz	Cu	Ni	Pb	Zn	Cd	Referencia
<i>mg/kg peso seco</i>						
Sedimentos carbonatados	4	20	9	20	0.035	Turekian y Wedepohl, 1961
Sedimentos lacustres	186	121	316	640	6.8	Kemp y Thomas, 1976
Corteza terrestre	25	56	14.8	65	0.1	Wedepohl, 1995

La disponibilidad de los metales pesados puede estar relacionada con la cantidad de materia orgánica dada su capacidad para secuestrar metales (Chesworth, 2008; Akan *et al.*, 2013). Los metales pesados en la fase ligada a la materia orgánica pueden permanecer en ella durante largos periodos, pero condiciones de oxidación pueden llevar a su liberación (Marín *et al.*, 1997).

Estudios de cuevas en el mundo han identificado metales pesados en diferentes suelos y sedimento (Tabla.5). Por ejemplo, Clark *et al.* (1986) mencionan que los murciélagos estuvieron expuestos a cadmio por la ingesta de insectos cuyo desarrollo larval se llevó a cabo en un río contaminado con este elemento, por lo cual se usaron como indicadores de transferencia de elementos entre ambientes por medio de organismos. Doughty y Johnson (2012) encontraron altas concentraciones de zinc, manganeso y plomo en sedimentos de una cueva influenciada por agua residual de origen urbano en EUA, pero también mostraron evidencia de que a bajas concentraciones los metales asociados a secciones prístinas de la cueva no comprometían la supervivencia de stygobites.

Tabla 5. Metales pesados en diversos trabajos en diferentes cuevas en el mundo y en sedimentos en el sureste mexicano

Región	Sitio	Cd	Cu	Pb	Ni	Zn	Referencia
mg/kg peso seco							
Excreta							
Florida, EUA	Judges	2.2	-	3.4	-	640	Clark, 1983
	Geromes	1.9	-	6.1	-	390	Clark, 1983
	Sneads	2.3	-	3.9	-	530	Clark, 1983
	Patuxent Wildlife Research Center	0.3	-	7.1	-	340	Clark, 1983
Guano							
Sur de África	Pristine Chamber	0.1	28.98	21.55	43.48	15.71	Du Preez, 2016
	Pristine Chamber	0.07	54.63	42.65	75.66	17.81	Du Preez, 2016
Sureste de Asia	-	-	2300-7500	85-267/5-50	5-234	500-2000	Wurster et al. 2015
Sedimento							
Sur de África	Wonderfontein Cave and Spruit (Abril, 2013)	0.2	87.13	38.15	374.25	68.68	Du Preez, 2016
Sur de África	Wonderfontein Cave and Spruit (Sept, 2013)	0.33	324.98	23.58	1397.33	230.62	Du Preez, 2016
Península de Yucatán	Sedimento marino	2.224	1.844	19.373	-	-	Medina et.al, 2004
Península de Yucatán	(El Palmar) Sedimento marino	-	-	30.24-112.18	-	-	Arcega-Cabrera, 2014
Sur de Quintana Roo	Bahía de Chetumal	1	-	5.63	-	-	González, 2008

Algunos metales son esenciales para una variedad de funciones normales en animales, por ejemplo, dosis traza de níquel, cobre y zinc (Zucal, 2015). Sin embargo, a ciertas concentraciones los metales pesados representan una grave amenaza para la salud del ecosistema (Horowitz, 1991); que incluyen la alteración de las comunidades biológicas, empobrecimiento de la biodiversidad (Graening y Brown, 2003). La exposición a contaminantes ha sido implicada en los descensos recientes de poblaciones de murciélagos (Mickleburgh *et al.*, 2002).

Una vez que los metales han ingresado a las cuevas pueden ser acumulados por organismos acuáticos y transferirse a niveles tróficos superiores (Reinfelder *et al.*, 1998) o acumularse en el sedimento. En el ambiente acuático pueden encontrarse disueltos como iones libres o en asociación con otras moléculas o partículas de materia orgánica (Medina *et al.*, 2004). Elevadas concentraciones de Cu y Zn pueden tener efectos nocivos en organismos bentónicos al disminuir su diversidad y abundancia e incrementar las tasas de mortalidad (CCME, 2018). Otros metales inducen efectos en invertebrados acuáticos como reducir el crecimiento, tasas de reproducción y desarrollo anormal y cambios de comportamiento (CCME, 2018). (Tabla 6).

Tabla 6. Referencia de la guía canadiense para calidad de sedimento para protección de vida acuática

Metal	Guía de calidad de sedimentos para la protección de vida acuática (Agua dulce) mg/Kg peso seco
Cadmio	0.6 (ISQG) 3.5 (PEL)
Cobre	35.7 (ISQG) 91.3 (PEL)
Níquel	S/I
Plomo	35 (ISQG) 91.3 (PEL)
Zinc	123 (ISQG) 315 (PEL)

S/I: Son información. Niveles de probables efectos (PEL) concentraciones por encima de las cuales se encuentran con frecuencia efectos biológicos adverso. Lineamientos provisionales para la calidad de los sedimentos (ISQG) efectos del nivel umbral por debajo del cual no se esperan efectos biológicos adversos.

3. JUSTIFICACIÓN

La caverna Kantemó constituye un sitio único para el desarrollo del turismo alternativo y representa, además, una fuente de ingresos para la comunidad local. Al mismo tiempo es un ecosistema único que alberga poblaciones de varias especies endémicas, catalogadas como muy raras y que figuran dentro de la lista en la NOM-059- SEMARNAT-2010. Estos organismos se distribuyen en los límites de la interfase de los cúmulos de guano con el agua. Sin embargo, es posible que el aumento de las actividades antropogénicas pueda producir perturbaciones en el acuífero que afecten la calidad de agua, la caverna como destino turístico y a la biota que la habita. Por lo tanto, es importante generar información para la conservación y manejo de esta zona comenzando por generar la línea base de conocimiento sobre algunos indicadores de la salud del acuífero.

4. PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

1. ¿Cuáles son las características geoquímicas del agua de la caverna Kantemó?
2. ¿Cuál es el estado de salud de la caverna de Kantemó y el posible impacto antropogénico?

5. HIPÓTESIS

1. El agua de la cueva refleja los procesos de disolución y precipitación de los minerales presentes en la roca carbonatada.

2. La caverna Kantemó presenta abundancia de fauna cavernícola, por lo tanto, al ser comunidades muy sensibles a perturbaciones ambientales, se espera que los valores en la composición isotópica de nitrógeno, las concentraciones de metales pesados y de nutrientes en diferentes matrices de la cueva (agua, excreta, guano y sedimento) indiquen un bajo o nulo impacto antropogénico en la caverna.

6. OBJETIVOS

6.1. *Objetivo general*

Generar una línea base del comportamiento biogeoquímico y de salud ecosistémica en la caverna Kantemó.

6.2. *Objetivos específicos*

1. Caracterizar la composición biogeoquímica de la caverna
 - A) Analizar la variabilidad temporal de parámetros fisicoquímicos y elementos mayores en el agua subterránea.
 - B) Obtener la composición elemental (C:N:P) de excreta, guano y sedimentos.

2. Calificar la salud del ecosistema.
 - A) Determinar la calidad del agua mediante el análisis de nutrientes, bacteriológico y metales pesados.
 - B) Evaluar la condición ecosistémica a partir de análisis de metales pesados e isótopos de nitrógeno ($\delta^{15}\text{N}$) y de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) en diferentes matrices (excreta, guano y sedimentos).

7. METODOLOGÍA

Esta investigación se realizó en tres visitas a campo a la cueva de Kantemó, la primera se realizó en diciembre del 2016 (temporada de nortes), la segunda en mayo del 2017 (temporada de secas) y la tercera en agosto 2017 (temporada de lluvias) para la colecta de muestras ambientales (agua, sedimento, guano y excreta). La colecta de agua se realizó durante las tres temporadas y la colecta de las muestras solidas se realizó en la última temporada (agosto 2017). El análisis de las muestras se llevó a cabo en el Laboratorio de Fisicoquímicos en la Unidad de Ciencias del Agua del CICY (análisis de parámetros fisicoquímicos en agua y metales pesados) y el Laboratorio de Biogeoquímica del Instituto de Ciencias Marinas en la Universidad de California en Santa Cruz, EUA (Isótopos ^{13}C y ^{15}N y composición elemental).

7.1. *Área de estudio*

La “Cueva de las Serpientes Colgantes”, se encuentra en el ejido Kantemó que significa “Camino al monte hacia el agua”. Se localiza a 2 kilómetros del poblado de Dziuché, en el municipio José María Morelos al noreste del estado de Quintana Roo en la Península de Yucatán en las coordenadas -88.806°O , 19.93°N (Figura 1). Es un municipio fronterizo con los estados de Yucatán y Campeche, forma parte de la Zona Maya de Quintana Roo junto con los municipios de Felipe Carrillo Puerto y Lázaro Cárdenas.

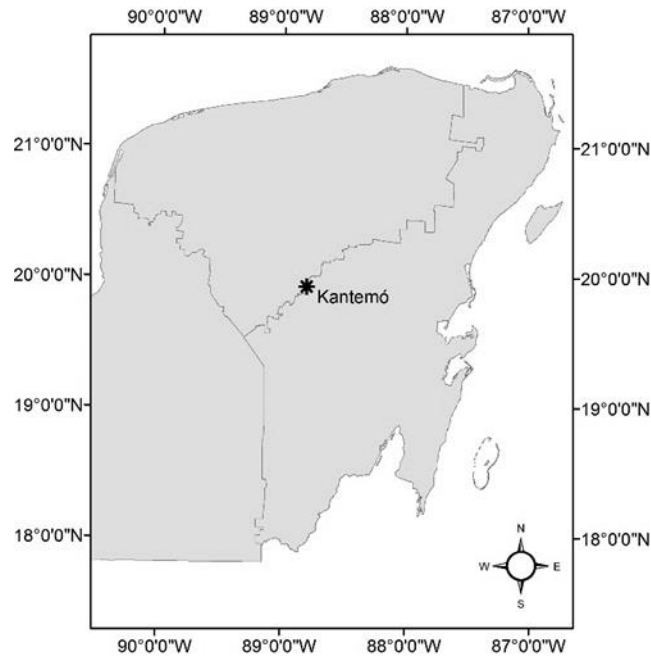


Figura 1. Ubicación geográfica de la localidad Kantemó en el municipio de José María Morelos

La localidad se encuentra a una altura de 30 metros sobre el nivel del mar. La caverna pertenece al acuífero de la Península de Yucatán de formaciones kársticas, principalmente en forma de cuevas, dolinas (localmente llamadas cenotes) y cavernas. Tiene 193 habitantes y el 62,18% de los adultos habla alguna lengua indígena.

El municipio de José María Morelos al que pertenece la localidad de Kantemó presenta un rango de temperatura de 24 a 28°C, con precipitación de 1 100 – 1 300 mm y un clima cálido subhúmedo con lluvias en verano y humedad media (100%). Su geología presenta un periodo Paleógeno (75.66%), Neógeno (17.98%) y Cuaternario (6.33%), con roca sedimentaria: caliza (93.64%) y suelo: aluvial (6.33%). (INEGI, 2009)

7.2. Descripción del sitio

La caverna tiene forma de bóveda con alrededor de 60 metros de ancho (Fig.2a), su altura es variable, en la parte más profunda alcanza los 20 metros (Fig.2b). En algunos sitios de las paredes de roca resaltan afloramientos de fósiles marinos que cubren extensas superficies. (Bayona y Sánchez, 2007).

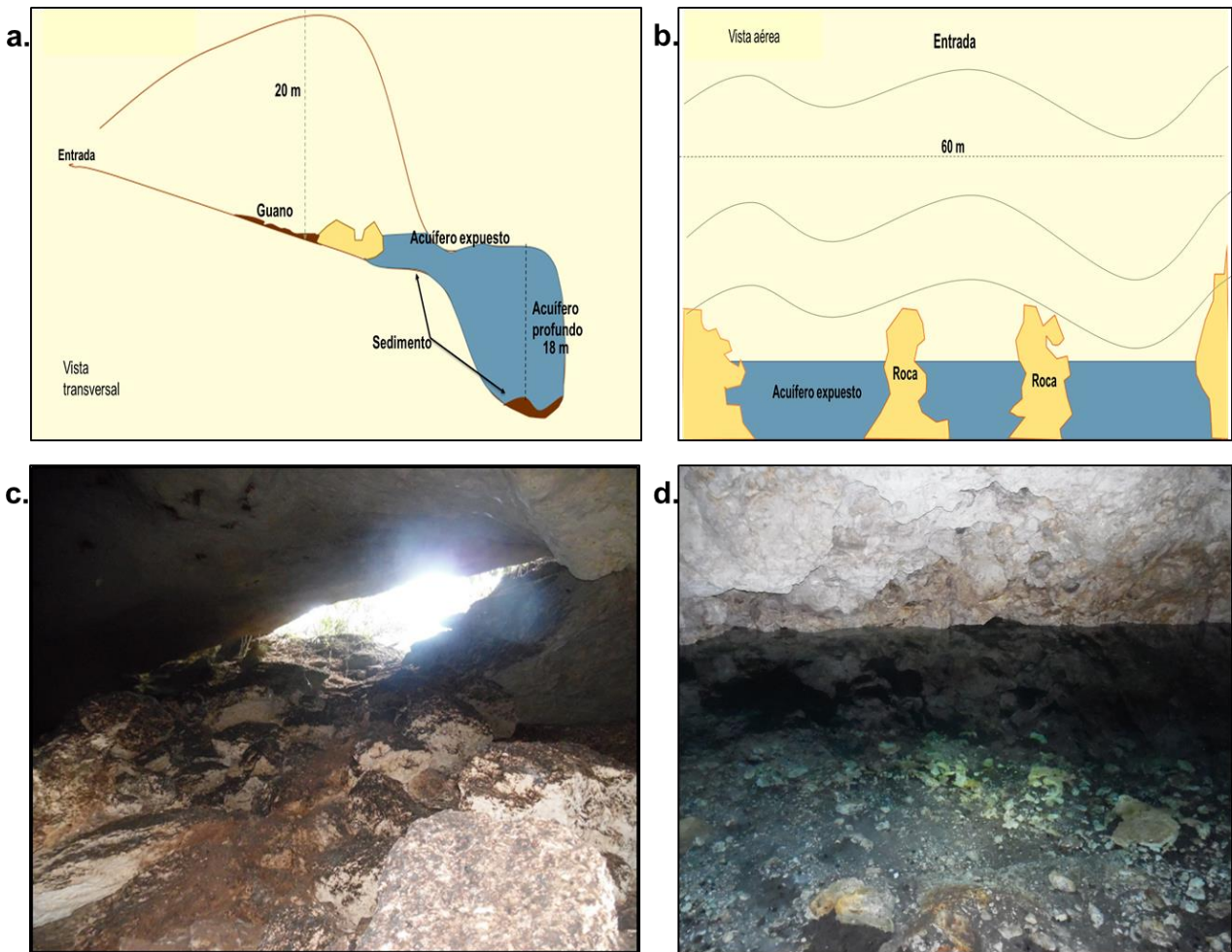


Figura 2. Esquema de la vista aérea (a), transversal (b) y foto del interior a la caverna principal (c) y (d) cuerpo de agua (las figuras a y b no están a escala).

7.3. Estrategia de muestreo

Para tener representatividad de los parámetros y capturar su variabilidad, se establecieron tres transectos en la caverna orientados perpendicularmente respecto a la entrada de la cueva. Los puntos de muestreo se señalan en la Figura. 3. Cada transecto consiste en cinco puntos para la colecta de guano. Además, en el centro de cada transecto se colocó un bastidor (ver descripción en sección 7.3.2) para coleccionar excretas frescas. En la parte saturada se obtuvieron muestras de sedimento y agua subterránea.

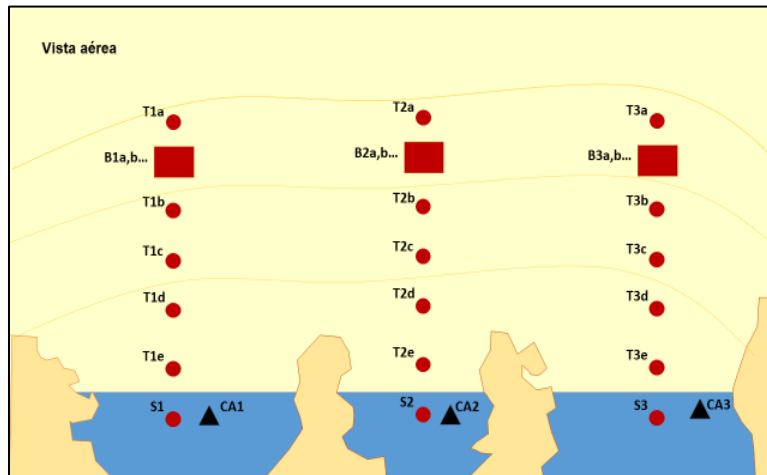


Figura 3. Vista aérea del diseño de muestreo en la caverna, donde B: Bastidor (excreta-cuadro rojo), T: transecto (guano-círculos rojos), S: Sedimento, CA: Calidad de agua (triángulo negro)

En una sola ocasión (temporada de lluvias) con ayuda del equipo de buceo se ingresó hacia la caverna inundada donde se tomaron muestras de agua en cuatro sitios de un perfil vertical en la columna de agua y se tomaron cuatro muestras en el sedimento profundo. (Figura 4).

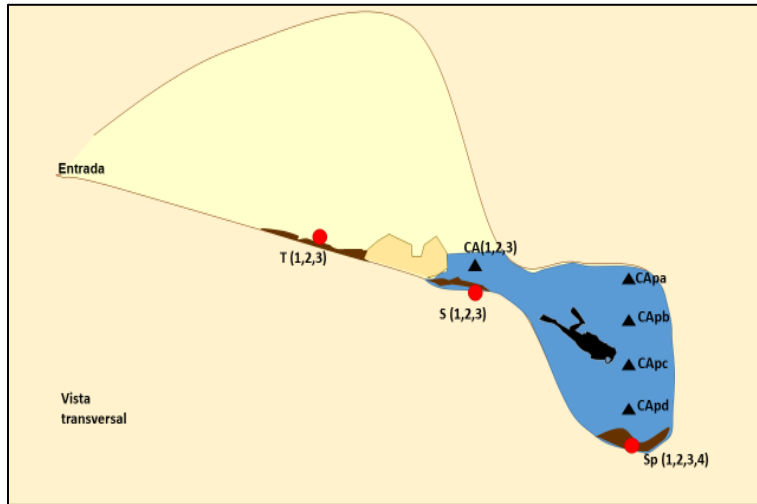


Figura 4. Sección transversal de la caverna, CA: calidad de agua equipo de buceo para la toma de muestras Sp: Sedimento profundo, CAP: calidad de agua profundidad. Las muestras se obtuvieron a intervalos de 4m en la vertical

7.3.1. Muestreo agua subterránea

a. Parámetros fisicoquímicos: En cada punto de muestreo en agua subterránea se determinaron a una misma profundidad (0.5m) y durante las tres temporadas de muestreo mediciones *in situ* de parámetros como; potencial de hidrógeno (pH), temperatura (°C), conductividad eléctrica (CE en mS/cm) y oxígeno disuelto (OD en mg/L), mediante una sonda multiparamétrica (Marca YSI, modelo 6600) previamente calibrada en laboratorio. En el perfil vertical de 0 a 18m se usó el perfilador CTD (Marca Seabird 19plus V2).



Figura 5.. a) Sección expuesta del acuífero, b) sonda multiparamétrica (MarcaYSI, modelo 6600V2)

En el agua subterránea se colectaron un total de 22 muestras en tres puntos del cuerpo de agua somero (tres temporadas) y cuatro puntos en el perfil de agua (1 temporada); Para el análisis de nutrientes (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^-), y determinación de aniones, cationes y alcalinidad (carbonatos y bicarbonatos) se colectaron por duplicado (Fig. 4). Los frascos fueron lavados previamente con HCl al 10% para nutrientes y con HNO_3 para otros cationes y aniones. Las muestras se filtraron *in situ* a través de filtros Millipore™ de $0.22 \mu\text{m}$ de tamaño de poro y se mantuvieron a 4°C . Una vez en la Unidad de Ciencias del Agua permanecieron en el ultracongelador a -80°C hasta su análisis.

b. Análisis bacteriológicos: La calidad bacteriológica se determinó mediante un conteo de densidad de coliformes fecales (*E. coli*) y coliformes totales expresado como NMP/100ml. Para ello se tomó una muestra por sitio (3 por visita), se llenaron por completo botellas estériles. Se mantuvieron a temperatura ambiente durante 4 horas previo su análisis en el laboratorio.

7.3.2. Muestreo de excretas, guano y sedimento

a. Excreta de murciélago. Se colocó un bastidor en cada transecto; el transecto 1 se dispuso en la salida de una cueva donde emergen gran cantidad de murciélagos insectívoros, los transectos 2 y 3 se dispusieron debajo de colonias de murciélagos frugívoros (*Artibeus jamaicensis*). Los bastidores para la colecta de excretas se construyeron con un plástico de 4m^2 colocado sobre bastidores de PVC de 4m^2 ($2 \times 2 \text{m}$) y un metro de altura para evitar la mayor interacción posible con otros organismos de la cueva. Los bastidores permanecieron en el sitio durante 24 horas. Después de ese periodo las excretas se recolectaron con la ayuda de una espátula de acero inoxidable y depositadas en botes de vidrio Pyrex.

b) Guano. Las muestras se colectaron una sola ocasión, mediante un muestreo estratificado en 15 puntos de la caverna, las muestras se tamizaron *in situ* a través de una malla ($> 2\text{mm}$ de diámetro) y se almacenaron en botes de vidrio Pyrex.

c) Sedimento. Se tomaron núcleos del sedimento con jeringas de 60ml, en 3 puntos de la poción inundada de la caverna cada uno en la parte somera a 0.5m. Con equipo de buceo se tomaron 4 muestras de sedimento a 18 m de profundidad.

Las muestras de excreta, guano y sedimento se mantuvieron a 4°C en una hielera hasta transportarlas al ultracongelador (-80°C). Posteriormente en el laboratorio se secaron durante 24hrs (excreta y guano) y 48hrs. (sedimento) en horno de secado (marca MCR modelo DK500) a 50°C.

7.4. Análisis de laboratorio

7.4.1. Agua subterránea

Alcalinidad total: Se analizaron las muestras siguiendo la norma mexicana NMX-AA-036-SCFI-2001. El ácido preparado para la metodología (0.02N) fue a partir de un ácido sulfúrico concentrado marca High Purity Lote 06L0856 el cual fue valorado frente a soluciones estándar preparadas con carbonato de sodio marca Sigma Aldrich Lote SLBD9886V con una pureza reportada de >99.5%. Los resultados fueron calculados mediante la ecuación descrita en el método y expresados en mg/L de CaCO₃.

Amonio: La cuantificación de amonio se llevó a cabo con el método 3642-SC de LaMotte. El equipo utilizado fue un colorímetro SmartSpectro 2 de la marca LaMotte. El límite de detección fue de 0.1 mg/L.

Cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos: La cuantificación se llevó a cabo por medio de cromatografía iónica en un equipo 882 IC Metrohm, un detector de conductividad eléctrica (CE) (IC Conductivity Detector) y un detector UV-Vis (887 Professional UV-Vis Detector). La columna utilizada para esta metodología fue del tipo Metrosep A4 250/4, una precolumna Metrosep R2 Guard 3.5; así como un supresor químico MSM Chemical Suppressor. La fase móvil utilizada tuvo una composición de

2.7mMNa₂CO₃/2.5mMNaHCO₃ y fue preparada con reactivos de la marca Sigma Aldrich con pureza reportada >99.5% y números de lote: SLBD9886V y 7BSO423 respectivamente. Para la supresión química de la conductividad eléctrica de la fase móvil se utilizó una solución 100mM de ácido sulfúrico preparada a partir de ácido sulfúrico concentrado de la marca High Purity Lote 06L0856. El límite de detección para los analitos fue de 0.1mg/L, excepto para NO₂⁻ que fue 0.01mg/L.

Calcio, sodio, magnesio, potasio y estroncio: El análisis de cationes se llevó a cabo mediante cromatografía iónica con un equipo 882 Compact IC Plus de Metrohm y un detector de conductividad eléctrica (IC Conductivity Detector). Para este método se utilizó una columna Metrosep C 4 250/4 con una precolumna Metrosep R2 Guard 3.5. Se utilizó una fase móvil compuesta por HNO₃ en una concentración de 2.7mM la cual fue preparada a partir de ácido nítrico concentrado ultrapuro (99.999% trace metals basis) de la marca Sigma Aldrich Lote SHBH5710. Con un límite de detección 0.5mg/L.

Análisis bacteriológico: Las muestras de agua fueron analizadas con el método del sustrato definido de la marca IDEXX (Defined Substrated Technology). Esta metodología está aprobada por la EPA (Environmental Protection Agency) para la medición simultánea de coliformes totales y fecales. El medio de cultivo utilizado en las muestras fue Colisure, se utilizó una selladora QuantiTray Sealer Modelo 2x y una incubadora LabLine 120. Se mantuvieron en incubación a 35°C por 24hrs. Esta técnica detecta simultáneamente coliformes totales y fecales (*E. coli*) en el agua. La prueba Colisure usa indicadores de nutrientes (CPRG y MUG), los coliformes usan la enzima β-galactosidasa para metabolizar CPRG cambiando la tonalidad amarilla a rosa magenta, *E. coli* usa la enzima β-glucuronidasa para metabolizar TUG y producir fluorescencia. Para la detección de *E. coli* se utilizó una lámpara UV de IDEXX. Los resultados se expresaron en NMP/100mL.

Metales pesados: La cuantificación de los metales pesados en agua, se realizó en el equipo Optima 8000 de Perkin Elmer, con la técnica de espectrofotometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Con el equipo Optima 8000 de Perkin Elmer. La curva de calibración se elaboró con estándares prepararon a partir de

una solución stock con una concentración de 100mg/L preparada a partir de estándares certificados monoelementales marca Fluka Analytical TraceCert (1000mg/L) con los siguientes números de lote: P: BCBJ4681V, Zn 1213285, Pb 1213281, Ni 1301561, Cu 1213292. Cd 1213295.

Los parámetros que fueron analizados en las muestras se encuentran resumidos en la Tabla 7.

Tabla 7. Parámetros y técnicas analíticas

Parámetro	Técnica analítica	Método
Alcalinidad	Titulación ácido base	NMX-AA-036-SCFI-2001 Análisis de agua – Determinación de alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – método de prueba
Amonio	Espectrofotometría UV-Vis Reacción de Nesslerización	3642-SC de LaMotte
Cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos y nitritos		4110 Determination of anions by ion Chromatography (APHA, 1985)
Calcio, sodio, potasio, magnesio y estroncio	Cromatografía iónica	4110C. Single column Ion Chromatography with Electronic Suppression of Eluent Conductivity and Conductimetric Detection (APHA, 1985)
Metales pesados (Cd, Zn, Pb, Cu, Ni)	Espectrofotometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo	3120 Metals by plasma emission spectroscopy (APHA, 1985)
Fósforo	Espectrofotometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo	3120 by plasma emission spectroscopy (APHA, 1985)
Coliformes totales y fecales		Sustrato definido - IDEXX

Se analizaron blancos de campo y de laboratorio para el control analítico del análisis. Para cumplir con el rango de trabajo de la curva de calibración se hizo una dilución de las muestras con un factor de 50. Las muestras se analizaron por triplicado y se reportó

la concentración de cada analito en mg/L. Para asegurar la calidad de los datos en las muestras de agua, se hizo el cálculo del balance iónico de cada muestra. Todas las muestras del presente trabajo presentan un error menor al 10% que aseguran la correcta medición de los analitos.

7.4.2. Excreta, guano y sedimento

Isótopos estables: Se homogenizó la muestra moliéndola con un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino. Se analizaron las 34 muestras con replica. En una microbalanza (marca Sartorius) se pesaron 2 mg de sedimento y 3 mg de guano y excreta en capsulas de plata (5 mm x 9 mm) para $\delta^{13}\text{C}$ y de estaño para $\delta^{15}\text{N}$, y se colocan en un bloque de aluminio. Una vez pesadas las muestras se acidifican con H_2SO_3 para remover el carbono inorgánico (en el caso del ^{13}C). Las muestras se colocaron en la campana de extracción y se adicionaron 15 μL de agua MiliQ y se dejaron reposar por 15 minutos, tras lo cual se adicionó el H_2SO_3 . Se eliminó el exceso de humedad colocando las muestras en el horno a una temperatura de 50°C por 15 min. Al terminar, se colocaron en capsulas de estaño y se sellaron. Los análisis de la composición de ^{13}C y ^{15}N fueron realizados con un analizador elemental conectado a un espectrómetro de masas para obtener los cocientes isotópicos de las muestras (instrumento Kiel IV Carbonate Device Thermo Scientific MAT 253 Isotope Ratio Mass Spectrometer) en laboratorio de biogeoquímica UCSC. La ecuación para determinar los isótopos es la siguiente: $\delta^{13}\text{C}$ o ^{15}N (‰) = $[(R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}) - 1] \times 1000$ y se reporta como partes por mil (‰). Al mismo tiempo se determina el %C, %N y C:N.

Materia orgánica: La materia orgánica se determinó a partir del porcentaje de carbono orgánico. El “factor van Bemmelen” asume que el 58% de la MO es carbono orgánico. Por lo tanto, $\text{MO} = \text{Carbono} (\%) \times 1.72$, donde la MO promedio está compuesta por el porcentaje estequiométrico de 58% de carbono, $100/58=1.72$ (Pribyl, 2010).

Metales pesados y % de fósforo en sólidos: Consiste en dos fases, la primera es el pretratamiento de muestras, donde todas las muestras sólidas (excreta, guano, sedimento) fueron homogeneizadas en un mortero de ágata. Las muestras de sedimento fueron tamizadas en una malla para obtener la fracción menor a 63 μm (Hubbard Scientific Company).

Las muestras ya homogeneizadas fueron digeridas previo al análisis siguiendo el método 3050B – Acid digestion of sediments, sludges and soils. (EPA, 1996). Para la digestión *cerrada* se pesaron 0.25g de cada muestra, con una precisión de 0.001g y se añadieron 10mL de ácido nítrico (pureza 99.999% trace metals basis) de la marca Sigma Aldrich lote SHBH5710 y 2mL de peróxido de hidrógeno 30% Fluka Analytical TraceCert Lote 1344721. La digestión se llevó a cabo en un microondas para digestión ácida MarsXpress de la marca CEM; el método en éste consistió en un calentamiento a 175°C por 15min. Después del enfriamiento, se filtró cada muestra y se llevó a un volumen de 50mL con agua desionizada. Para la digestión *abierta* se pesaron 0.25g de cada muestra, con una precisión de 0.001g y se añadieron 10mL de ácido nítrico (pureza 99.999% trace metals basis) de la marca Sigma Aldrich lote SHBH5710, se calentaron a 100°C en una plancha de calentamiento por aproximadamente 2 horas para posteriormente agregar peróxido de hidrógeno pureza al 30% (Fluka Analytical TraceCert Lote 1344721) hasta que no hubiera efervescencia. Posteriormente se calentó hasta dejar un volumen aproximado de 5mL por muestra. Después de la concentración, se filtró cada muestra y se llevó a un volumen de 50mL con agua desionizada. Como material de referencia se utilizó el NIST 2709-San Joaquin soil y así como los blancos reactivos, tuvo como pretratamiento las digestiones antes mencionadas. El análisis se realizó mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Con el equipo Optima 8000 de Perkin Elmer. Se analizaron blancos de laboratorio y blancos reactivos (digestión) así como el material de referencia certificado para evaluar la metodología aplicada. Las digestiones fueron por duplicado, así como el análisis. El resultado de cada metal se expresó por muestra, por tipo de digestión, con su respectiva desviación estándar y desviación estándar relativa. Los porcentajes de recuperación del

material de referencia estuvieron por arriba del 70% para ambas digestiones; Ni (93.5%), Cu (111%), Zn (90%), Pb (119.5%), Cd (165%), %P (70%).

7.5. *Análisis de datos*

Determinación de las familias de agua. Para este análisis se generó un diagrama de Piper con el software AquaChem v.3.7, que ilustra las relaciones equivalentes entre los iones principales para caracterizar el agua, a partir de la química del agua subterránea (Yoshimoto, 2013). Los iones se representan en porcentaje y reúne 3 aniones ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) y 3 cationes ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Índice de saturación en el agua (IS). Muestra el estado de disolución, equilibrio o precipitación respecto a un mineral determinado, $\text{IS}=0$ equilibrio, $\text{IS}>0$ agua sobresaturada por lo que tiende a precipitar, $\text{IS}<0$ agua subsaturada tiende a disolverlo (Ford y Williams, 2007). Se calculó con el programa PHREEQC (software AquaChem v.3.7) para las tres temporadas de muestreo. El programa se basa en la química del equilibrio de soluciones acuosas que interactúan con minerales, utilizando la asociación de iones (Parkhurst y Appelo, 1999).

Efecto de mineralización. Muestra la relación de la CE con $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-) / (\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$ en mg/L, para conocer el origen de los elementos mayoritarios en el agua procedentes de la disolución de los carbonatos (elementos mayoritarios <1) o por efecto de las evaporitas (elementos mayoritarios >1). (Khedidja y Boudoukha, 2016).

Comparación con normas vigentes y valores en sedimentos carbonatados. Se compararon los valores obtenidos con los valores establecidos por los Criterios ecológicos de calidad de agua (CE-CCA-001/89) y salud ambiental, agua para uso y

consumo humano (NOM-127-SSA1-1994) y las guías canadienses para agua y sedimento para protección de la vida acuática (CCME,2018).

Índices de contaminación. La estimación de la contaminación en las matrices se realizó con los siguientes índices: El Índice de geoacumulación (I_{geo}) mide el grado de contaminación por sustancias orgánicas e inorgánicas en el suelo (Loska *et al.*, 1997), donde Cn es la concentración del elemento examinado y Bn la concentración geoquímica del metal encontrado en sedimentos carbonatados (Turekian y Wedepohl, 1961). El factor de contaminación (FC) y el índice de carga de contaminantes (PLI) son herramientas que determinan el estado de contaminación del sedimento (Tomilson, *et al.*, 1980; Manoj y Padhy, 2014) y se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Índices de contaminación

Rango	Índices de contaminación
Índice de geoacumulación	
$I_{geo} = \log_2(C_n/1.5 * B_n)$	
$I_{geo} < 0$	No contaminado
$0 < I_{geo} < 1$	No contaminado a moderadamente contaminado
$1 < I_{geo} < 2$	Moderadamente contaminado
$2 < I_{geo} < 3$	Moderado a fuertemente contaminado
$3 < I_{geo} < 4$	Fuertemente contaminado
$4 < I_{geo} < 5$	Fuertemente a extremadamente contaminado
$5 < I_{geo}$	Extremadamente
Factor de contaminación	
$FC = C_n/B_n$	
$FC < 1$	FC bajo
$1 \leq FC < 3$	FC moderado
$3 = FC < 6$	FC considerable
$FC = 6:$	FC muy alto
Índice de carga de contaminante	
$PLI = (FC_1 * FC_2 + \dots * FC_n)^{1/n}$	
$PLI < 1$	No contaminado
$PLI > 1$	Contaminado

índice de geoacumulación (Igeo) (Loska et al. 1997), factor de contaminación (FC) (Manoj y Padhy, 2014), índice de carga de contaminante (PLI) (Tomilson et al. 1980)

7.6. Análisis estadístico

Para detectar posibles correlaciones entre elementos se realizaron pruebas de correlación Spearman entre nutrientes y elementos mayores en el agua subterránea en tres temporadas con un nivel de significancia $\alpha=0.05$.

Se realizó la prueba estadística no paramétrica de Kruskal- Wallis con un nivel de significancia $\alpha=0.05$ para determinar diferencias entre las concentraciones de nutrientes

y elementos mayores en la superficie y profundidad del sistema de cavernas entre temporadas. Las pruebas no paramétricas son útiles cuando el número de datos es bajo y no permite hacer pruebas de normalidad, la cual es un supuesto necesario para utilizar estadística paramétrica.

La misma prueba estadística no paramétrica de Kruskal- Wallis se utilizó para detectar diferencias significativas entre composiciones isotópicas, concentraciones de nutrientes y metales pesados entre matrices.

8. RESULTADOS

8.1. Línea base

8.1.1. Agua subterránea

En la Tabla 11 se presentan los resultados de los parámetros medidos *in situ*. Se observa que el agua de la caverna de Kantemó presentó concentraciones de pH ácidas en las tres temporadas de muestreo variando de un mínimo de 5.62 en lluvias hasta 6.56 en la época de nortes existiendo diferencias significativas entre estaciones ($p < 0.001$). Por su parte, los valores de conductividad eléctrica también presentaron diferencias significativas entre temporadas ($p < 0.001$) siendo mayores en secas y menores en la época de lluvias. Los valores de sólidos totales disueltos (TDS) variaron muy poco, aunque también existieron diferencias entre épocas ($p < 0.001$). Para la temperatura y el oxígeno disuelto (OD) no se detectaron diferencias significativas entre las épocas climáticas: $p = 0.98$ y $p = 0.07$ respectivamente (Tabla 9 y Figura 6).

Tabla 9. Parámetros in situ en tres temporadas de muestreo

Valores	pH	Temp °C	CE mS/cm	TDS mg/L	OD mg/L
Nortes					
Max	6.59	26.07	2.93	1.73	2.93
Min	6.38	25.90	2.70	1.72	2.66
Rango	0.21	0.17	0.23	0.01	0.27
\bar{X}	6.48	26.00	2.75	1.72	2.81
σ	0.08	0.09	0.10	0.00	0.12
Secas					
Max	6.13	26.04	2.82	1.80	2.77
Min	5.97	25.96	2.80	1.78	2.43
Rango	0.16	0.08	0.02	0.02	0.34
\bar{X}	6.03	26.00	2.81	1.79	2.58
σ	0.06	0.03	0.01	0.01	0.12
Lluvias					
Max	5.95	26.01	2.44	1.56	2.92
Min	5.62	25.97	2.42	1.54	2.53
Rango	0.33	0.04	0.02	0.02	0.39
\bar{X}	5.81	26.00	2.43	1.55	2.68
σ	0.17	0.02	0.01	0.01	0.21
(Kruskall Wallis test H, (N-S-LI) p<0.05)	<0.001	0.98	<0.001	<0.001	0.07

En rojo diferencias significativas entre temporadas (p<0.001).

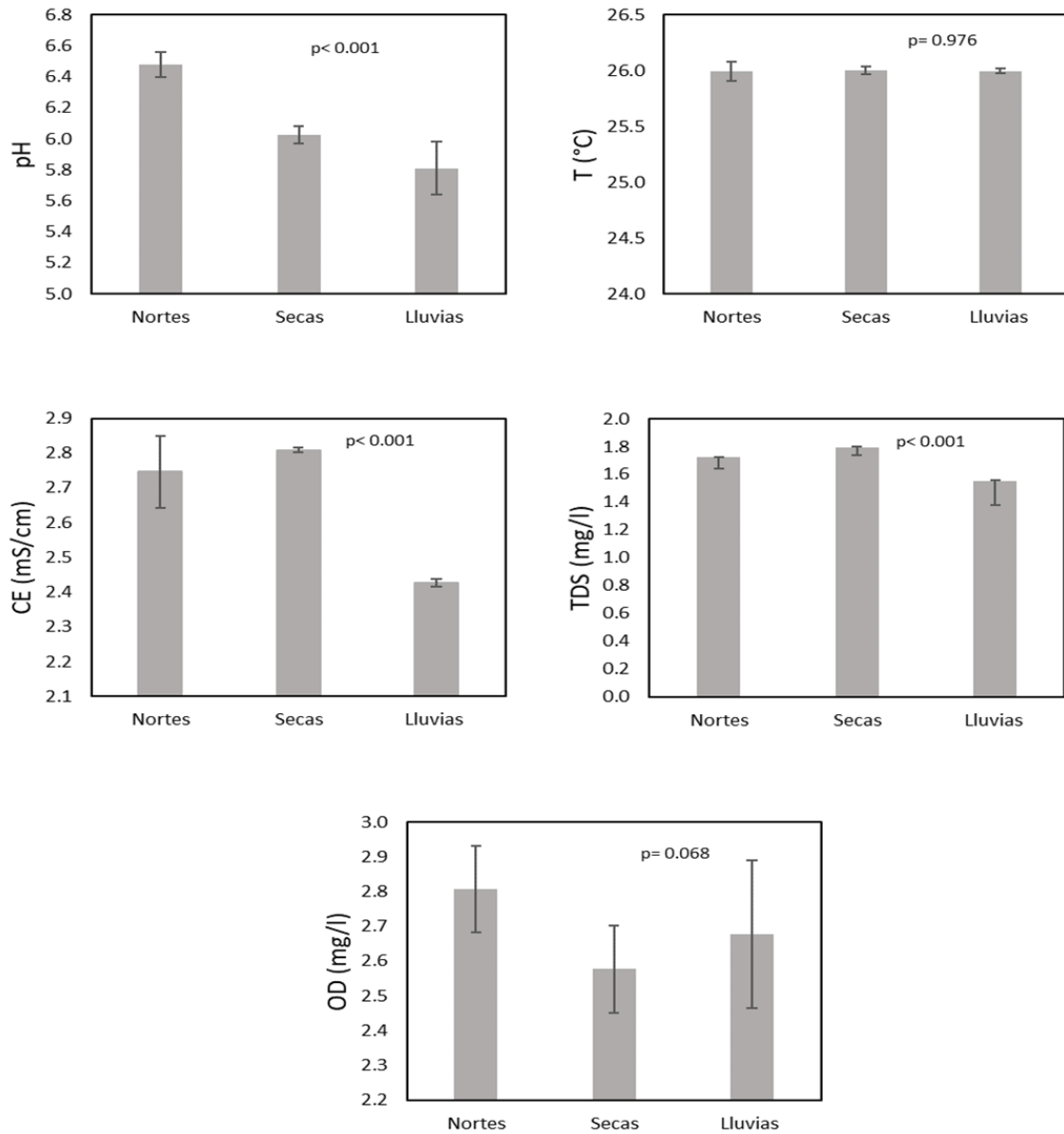


Figura 6. Parámetros medidos in situ (pH, T, CE, TSD, OD) en temporada de nortes, lluvias y secas

La figura 7 muestra los perfiles de temperatura, conductividad y oxígeno disuelto de la columna de agua. Se observa una disminución de OD de 2 mg/l en la superficie a 1 mg/l a y la relación de aumento de temperatura con respecto al aumento de la conductividad y los cambios se notan a los 14m de profundidad.

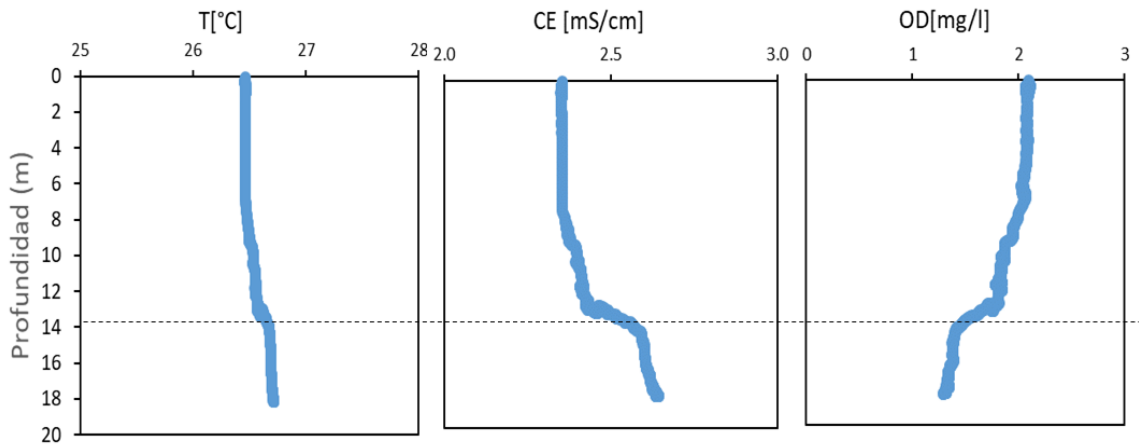


Figura 7. Temperatura, conductividad y oxígeno disuelto en la columna de agua a una profundidad de 18m. Línea que muestra un cambio en las tres variables de estudio a 14m

Química del agua (iones mayores). De todos los iones evaluados no se encontraron diferencias significativas entre temporadas ($p > 0.05$) para Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Alcalinidad total (en mg/L de $CaCO_3$). Mientras que las concentraciones de los iones Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} y Cl^- , si presentaron diferencias significativas entre temporadas ($p < 0.05$). Tabla 10.

Tabla 10. Resumen estadístico de los elementos mayores (valores mínimos, medias, y máximos) en las temporadas de muestreo

Valores	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Alcalinidad total CaCO ₃
mg/L								
Nortes								
Max	97.4	118.2	3.3	462.0	5.0	91.9	1332.0	426.6
Min	65.7	81.8	1.4	341.0	1.7	50.9	960.0	277.8
Rango	31.7	36.4	1.9	121.0	3.3	41.0	372.0	148.8
\bar{X}	79.8	95.2	2.1	400.4	3.3	76.4	1227.8	323.0
σ	8.2	12.8	0.7	36.6	1.4	11.7	112.8	52.1
Secas								
Max	85.6	78.0	7.6	456.0	5.8	125.2	1060.0	298.0
Min	76.0	71.4	4.7	266.0	4.9	100.4	826.0	243.0
Rango	9.6	6.6	2.9	190.0	0.9	24.8	234.0	55.0
\bar{X}	79.1	73.4	5.9	332.3	5.4	109.1	939.3	275.5
σ	3.7	2.7	0.9	68.8	0.3	8.9	83.4	20.1
Lluvias								
Max	78.8	70.8	4.6	342.0	5.8	96.0	1117.0	332.0
Min	67.9	62.9	4.2	330.0	5.1	71.0	1004.0	307.0
Rango	10.9	7.9	0.4	12.0	0.7	25.0	113.0	25.0
\bar{X}	74.8	67.8	4.4	337.7	5.4	80.7	1056.3	320.3
σ	6.0	4.3	0.2	6.7	0.4	13.4	57.0	12.6
(Kruskall Wallis test H, (N-S-LI) p<0.05)	0.54	0.0001	<0.001	<0.05	0.01	0.0001	0.0001	0.09

nortes (n=6), secas (n=6), lluvias (n=3)

El comportamiento de los iones que mostraron diferencias significativas entre temporadas ($p < 0.05$) muestra las siguientes variaciones; en la Figura 8 se observa la siguiente relación: para sodio $\text{Na}^{+}\text{-N} > \text{Na}^{+}\text{-S} > \text{Na}^{+}\text{-LI}$, potasio: $\text{K}^{+}\text{-S} > \text{K}^{+}\text{-LI} > \text{K}^{+}\text{-N}$, cloruros: $\text{Cl}^{-}\text{-S} > \text{Cl}^{-}\text{-LI} > \text{Cl}^{-}\text{-N}$ y sulfatos $\text{SO}_4^{2-}\text{-N} > \text{SO}_4^{2-}\text{-LI} > \text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ (los subíndices refieren a N= nortes, LI= llluvias, S= secas).

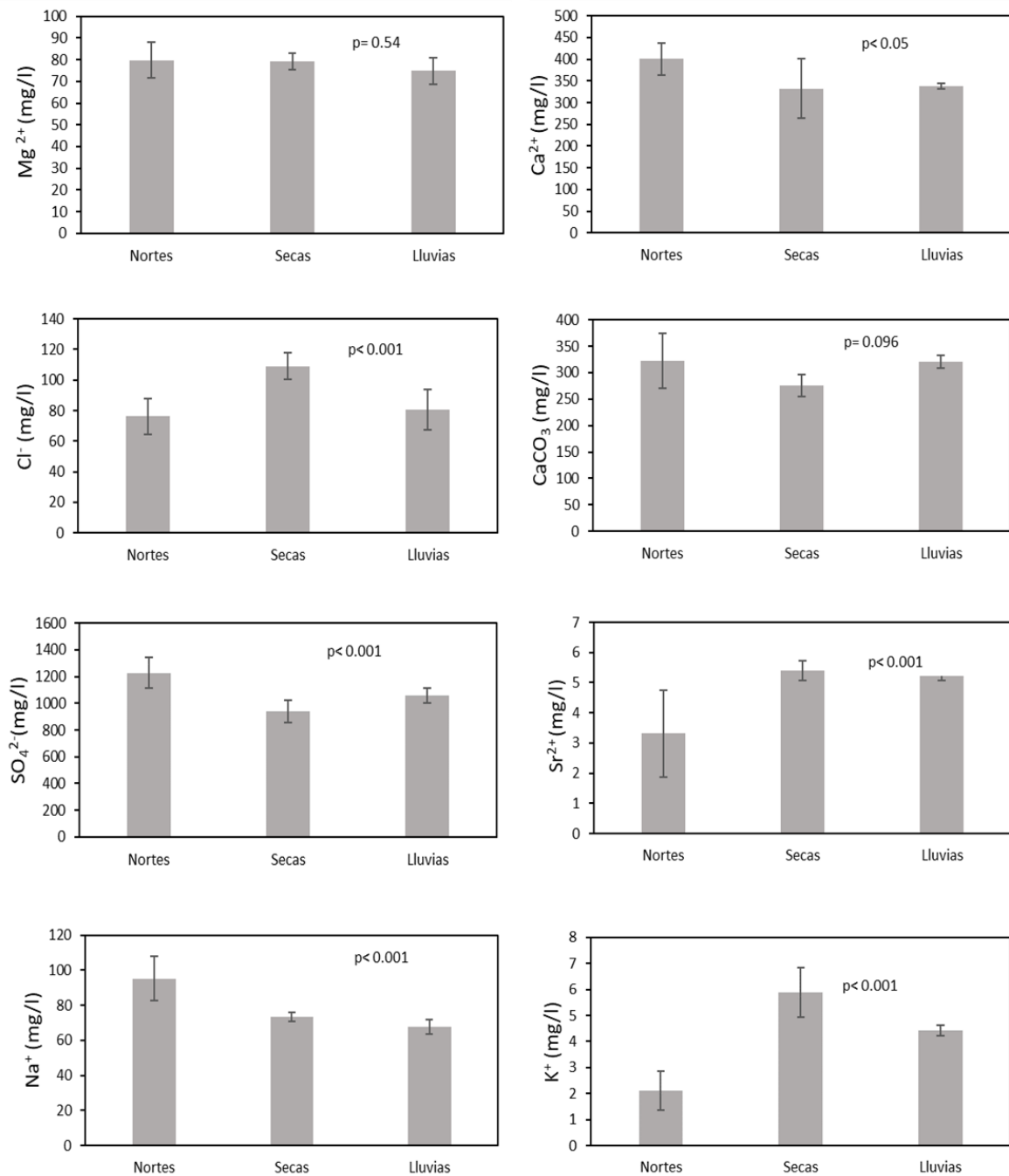


Figura 8. Concentraciones de cationes y aniones.

En la Tabla 11 se muestra la matriz de correlación de Spearman para las concentraciones de los elementos mayores. Se puede observar que algunos iones se asocian entre sí independientemente de la temporada de muestreo. Los valores significativos ($R > 0.70$)

se presentan en rojo. Las correlaciones más fuertes como se observa en la Tabla 11 fueron para los pares SO_4^{2-} vs Ca^{2+} ($R=0.75$), SO_4^{2-} vs Na^+ ($R=0.74$) Na^+ vs Ca^{2+} ($R=0.67$), NH_4^+ vs K^+ ($R=0.61$) y las correlaciones negativas de CaCO_3 vs K^+ ($R=-0.54$) y CaCO_3 vs NH_4^+ ($R=-0.57$). Lo anterior muestra evidencia de que los elementos SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Na^+ son los que presentaron correlaciones altas.

Tabla 11. Matriz de Correlación de Spearman entre iones de valores obtenidos en las tres temporadas de muestreo

Variable	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Sr	NH_4^+	CaCO_3
SO_4^{2-}	1.00									
Cl^-	-0.35	1.00								
NO_3^-	0.45	0.04	1.00							
Ca^{2+}	0.75	-0.33	0.15	1.00						
Mg^{2+}	0.13	0.25	-0.31	0.16	1.00					
Na^+	0.74	-0.25	0.23	0.67	0.21	1.00				
K^+	0.05	0.36	0.28	-0.01	-0.29	0.20	1.00			
Sr	-0.04	0.05	0.02	0.10	-0.19	-0.01	0.34	1.00		
NH_4^+	0.02	-0.07	0.05	0.13	-0.31	0.49	0.61	0.22	1.00	
CaCO_3	0.19	-0.42	-0.29	0.27	0.35	-0.14	-0.54	-0.25	-0.57	1.00

Correlación significativa con $R > 0.70$ en rojo

Determinación de familia de agua. En la figura 9 se agruparon dentro de los triángulos los porcentajes en meq/L de aniones que predomina en el cuerpo de agua ($\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^-$) y los porcentajes de cationes predominantes ($\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+}$), en el rombo se muestra la intersección de ambas clases de iones y de esta forma se observa el tipo de agua predominante en el cuerpo de agua de Kantemó que esta categorizada como cálcica-sulfatada.

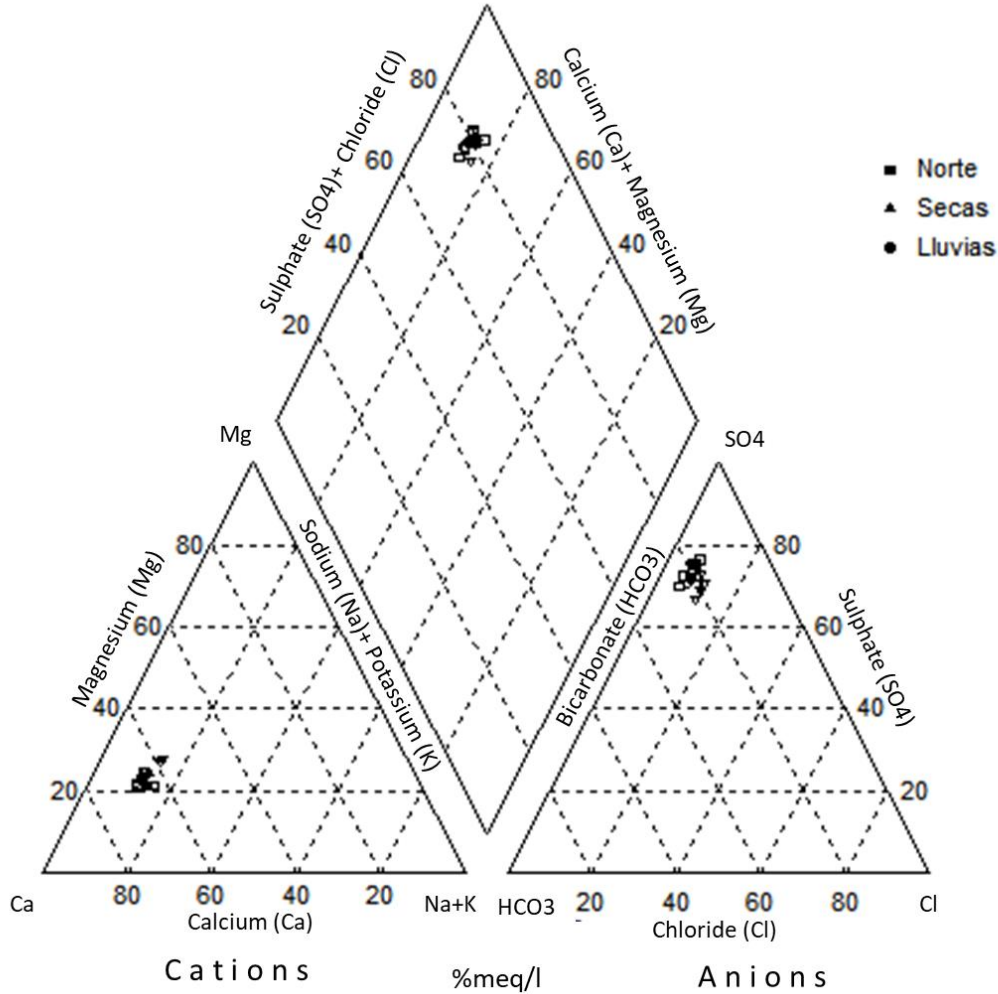


Figura 9. Diagrama de Piper, que ilustra las características de las muestras de agua subterránea en porcentajes meq/l colectadas en la caverna Kantemó los puntos en negro muestran las medias de las temporadas y las figuras sin color muestra los valores en todos los muestreos

Índice de saturación. Los valores mostrados en la Tabla 12 muestran un índice de saturación menor a cero en todos los casos, por lo que el agua se encuentra subsaturada respecto al mineral por lo que este tiende a disolverse independientemente de la temporada. Por lo tanto, los minerales en estado de disolución son, anhidrita (CaSO₄), aragonita (CaCO₃), calcita (CaCO₃), celestita (SrSO₄), dolomita CaMg(CO₃)₂, yeso (CaSO₄·2H₂O) y estroncianita (SrCO₃). (Figura 10).

Tabla 12. Índice de saturación(IS) de los minerales para las tres temporadas

Mineral	Formula	IS		
		Nortes	Secas	Lluvias
Anhidrita	CaSO ₄	-0.48	-0.62	-0.57
Aragonita	CaCO ₃	-0.32	-0.83	-0.99
Calcita	CaCO ₃	-0.17	-0.69	-0.84
Celestita	SrSO ₄	-0.63	-0.49	-0.43
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	-0.71	-1.66	-2
Yeso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-0.26	-0.4	-0.36
Estroncianita	SrCO ₃	-1.81	-2.05	-2.19

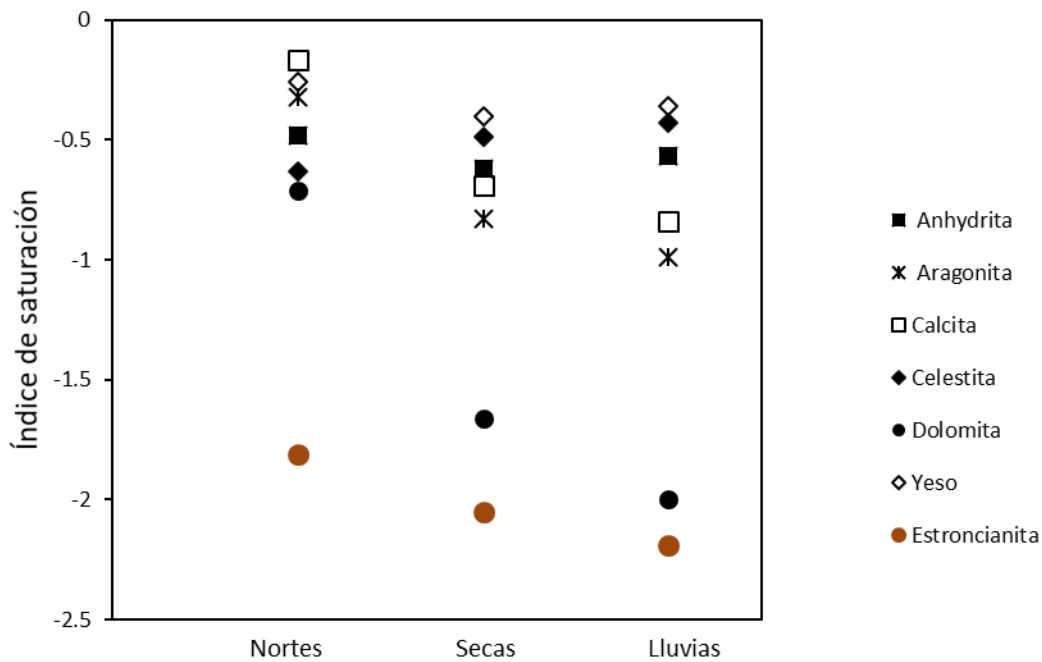


Figura 10. Índice de saturación (SI) del agua subterránea para las tres temporadas muestra el estado de mineral en disolución de los minerales como anhidrita, aragonita, calcita entre otros. (SI=0 equilibrio, IS<0 disolución y IS >0 precipitación)

Efecto de mineralización. La relación $Ca^{2+}+Mg^{2+}+HCO_3^-/Na^++Cl^-+SO_4^{2-}$ contra la conductividad eléctrica muestra que tipo de minerales son los que se encuentran bajo

efecto de disolución, ya sea las evaporitas a tener un valor por debajo de 1 o los carbonatos si el valor excede a 1. En la Figura 11 se refleja el efecto de disolución de las evaporitas en la caverna de Kantemó.

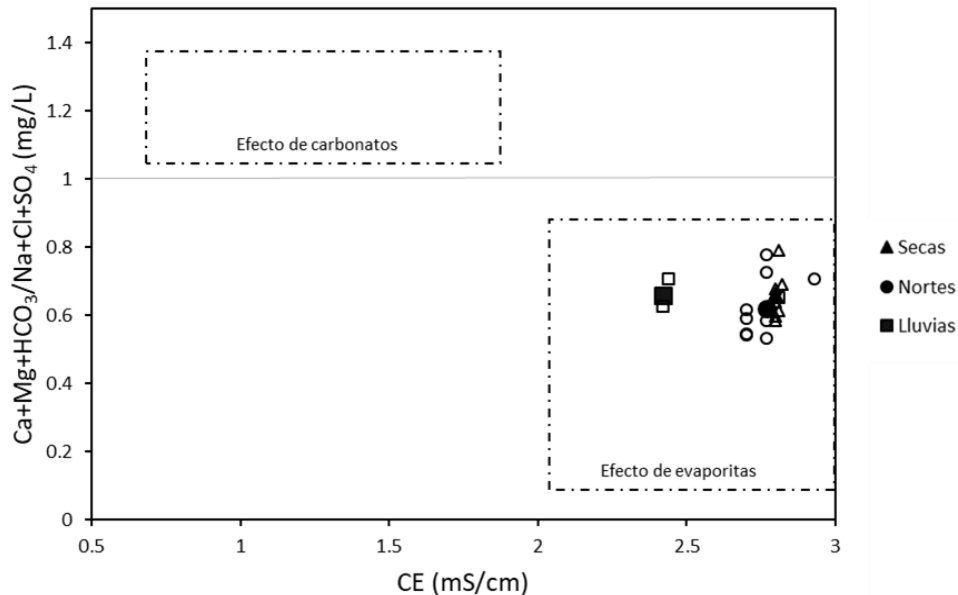


Figura 11. Efecto de mineralización dominado por las evaporitas en las tres temporadas. Los recuadros reflejan los estados de mineralización por efecto de carbonatos o evaporitas de acuerdo con Khedidja y Boudokha (2016)

8.1.2. Excreta, guano y sedimento

8.1.2.1. Materia orgánica, %C, %N, C:N, %P

En la Tabla.13 se observan las diferencias significativas entre matrices excreta, guano, sedimento y sedimento profundo ($p < 0.001$) para la MO y los porcentajes elementales. La materia orgánica y el %C disminuyen en las diferentes matrices partiendo de la excreta hacia el sedimento en la profundidad con la siguiente relación, $MO_{-E} > MO_{-G} > MO_{-S} > MO_{-SP}$; $\%C_{-E} > \%C_{-G} > \%C_{-S} > \%C_{-SP}$ (los subíndices representan; E=excretas, G=guano, S=sedimento y SP=sedimento profundo). La media del %N en excreta y guano no muestra variación, sin embargo el valor disminuye de manera considerable en sedimento

con una relación $\%N-G > \%N-E > \%N-S > \%N-SP$. Para la relación C:N mayor valor se encuentra en excreta, disminuye para guano y aumenta en sedimento hacia sedimento profundo con la siguiente relación $C:N-E > C:N-SP > C:N-S > C:N-G$ (Figura 12, Figura 13)

Tabla 13. Resumen estadístico (valores máximo, mínimo, rango, media y desviación estándar) para los porcentajes de materia orgánica, carbono, nitrógeno y la relación de carbono/nitrógeno de las cuatro matrices estudiadas (excreta, guano, sedimento y sedimento profundo).

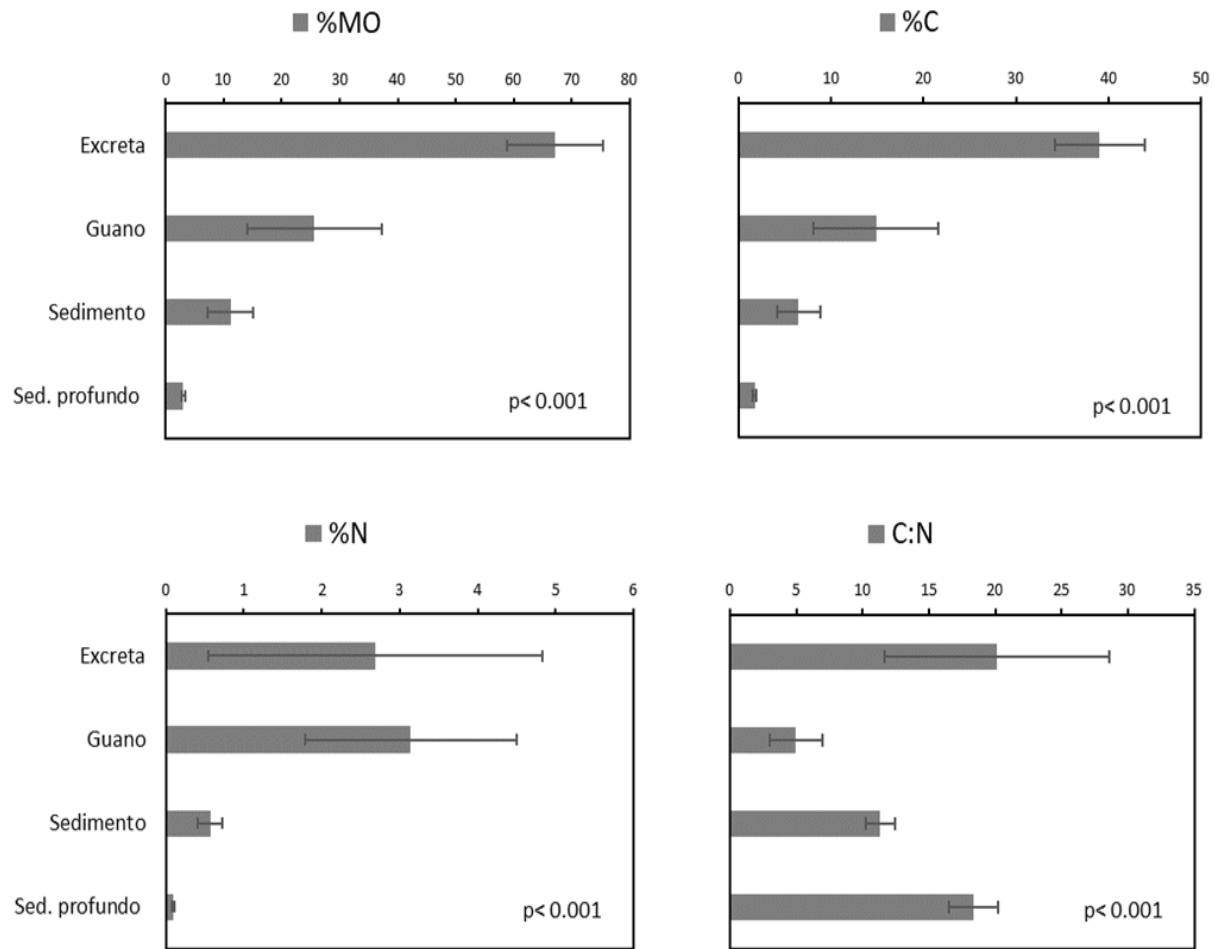


Figura 12. Concentraciones de %MO, %N, %C, C:N entre las matrices (excreta, guano, sedimento y sedimento profundo).

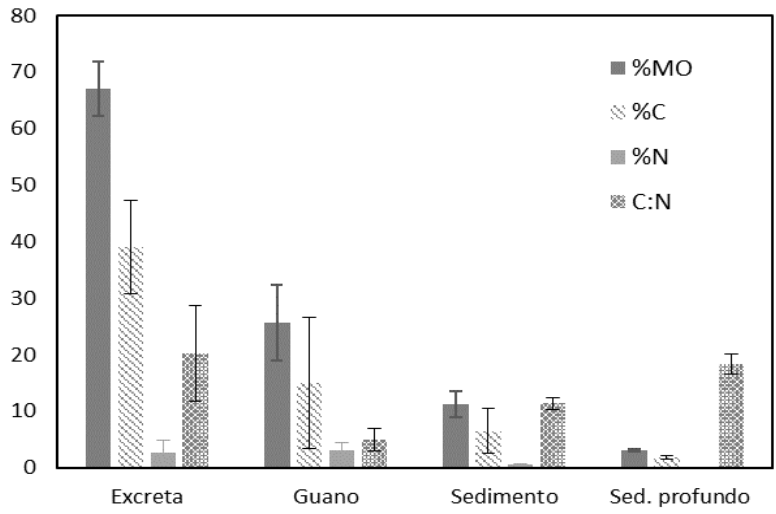


Figura 13. Comparación entre las diferentes matrices con respecto a los porcentajes de materia orgánica, carbono orgánico, nitrógeno y la relación de C:N

Para el caso del fósforo se obtuvo una mayor porcentaje en guano. En orden de magnitud se aprecia de la siguiente manera: $\%P_{-G} > \%P_{-SP} > \%P_{-S} > \%P_{-E}$.

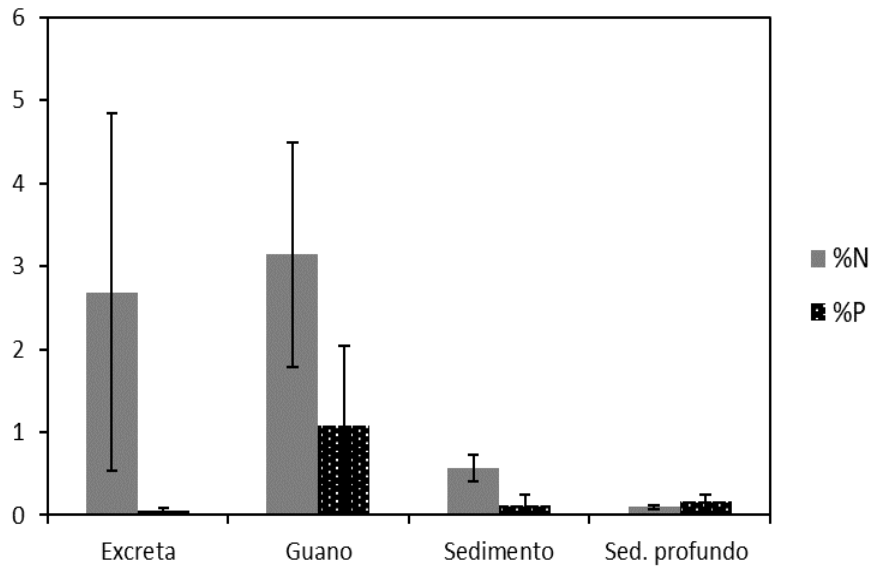


Figura 14. Comparación del %N y %P en las diferentes matrices

8.2. Posible contaminación de la caverna

8.2.1. Agua subterránea

8.2.1.1. Nutrientes

Los nitratos presentan un valor máximo de 11.61mg/L y un promedio total de las tres temporadas de 8.30 mg/L. En cuanto al amonio, este presentó un máximo de 0.66 y un promedio total de las tres temporadas de 0.16mg/L. No existieron diferencias significativas entre temporadas ($p>0.05$). Tabla 14 Figura 14. En el caso de los nitritos y el ion fosfato se encontraron por debajo del límite de detección del cromatógrafo.

Tabla 14. Nutrientes en agua subterránea

Valores	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ⁻
Nortes				
Max	0.66	6.40		
Min	0.11	4.76		
Rango	0.55	1.64		
\bar{X}	0.24	5.68	<LDM	<LDM
σ	0.18	0.84		
Secas				
Max	0.26	9.68		
Min	0.13	6.87		
Rango	0.13	2.82		
\bar{X}	0.19	8.71	<LDM	<LDM
σ	0.05	1.00		
Lluvias				
Max	0.16	11.61		
Min	0.07	7.50		
Rango	0.09	4.11		
\bar{X}	0.11	10.11	<LDM	<LDM
σ	0.05	2.26		
(Kruskall Wallis test H, (E-G-S-Sp) p<0.05)	0.38	0.23		

<LMD: Limite de detección menor a 0.01 (mg/L). nortes (n=6), secas (n=6), lluvias (n=3)

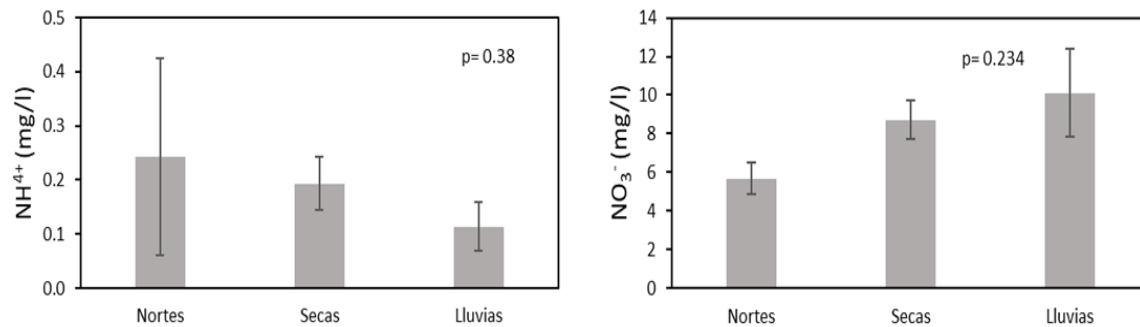


Figura 15. Concentraciones de amonio y nitratos durante las tres temporadas con diferencias significativas de ($p < 0.05$)

En cuanto al comportamiento de los nutrientes en la columna de agua sólo se realizó la evaluación durante el periodo de lluvias. En la Figura.16 se puede observar la disminución de la concentración de NO_3^- con relación a la profundidad. Sin embargo, para el NH_4^+ no hubo tal relación al existir poca variación de las concentraciones en el perfil. (Tabla 15)

Tabla 15. Nutrientes en la columna de agua subterránea

Profundidad	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
	mg/L	
0	0.11	15.0
5	0.07	9.52
10	0.11	8.18
15	0.10	6.70
Max	0.11	15.04
Min	0.07	6.70
Rango	0.04	8.34
\bar{X}	0.10	9.86
σ	0.02	3.64

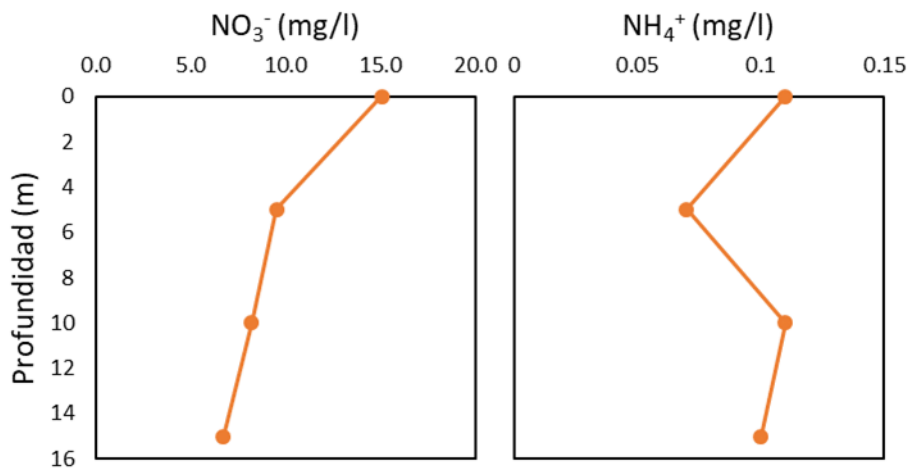


Figura 16. Comportamiento de los nitratos y el amonio en la columna de agua

8.2.1.2. Calidad bacteriológica

Durante las visitas a campo no se detectó la presencia de bacterias coliformes fecales (*E.coli*). Sin embargo, para coliformes totales dio positivo en todos los sitios y todos los muestreos varía su concentración (Tabla.16).

Tabla 16. Número más probable de coliformes totales (NMP/100mL) en el agua subterránea en Kantemó

Valores	Coliformes totales NMP/100mL	
	Nortes	
Max		24.3
Min		1
Rango		23.3
\bar{X}		16.2
σ		13.45
	Secas	
Max		19.8
Min		2
Rango		17.8
\bar{X}		8.63
σ		9.73

n=3 por temporada

8.2.1.3. Metales pesados en el agua

Los siguientes datos muestran la presencia de Ni, Cu, Zn y Cd en el agua subterránea Tabla 17. El metal pesado más abundante fue el níquel con 0.080 ± 0.018 mg/L y el que encontró en menor cantidad fue el Cu 0.015 ± 0.001 mg/L. se refleja en la figura 17 con la siguiente relación: Ni>Zn>Cd>Cu.

Tabla 17. Metales en agua subterránea

	Ni	Cu	Zn	Cd
Max	0.099	0.016	0.139	0.031
Min	0.060	0.014	ND	0.026
Rango	0.039	0.002	0.139	0.005
\bar{X}	0.080	0.015	0.057	0.028
σ	0.018	0.001	0.056	0.002

Valores en mg/L, ND (No determinado), n=4

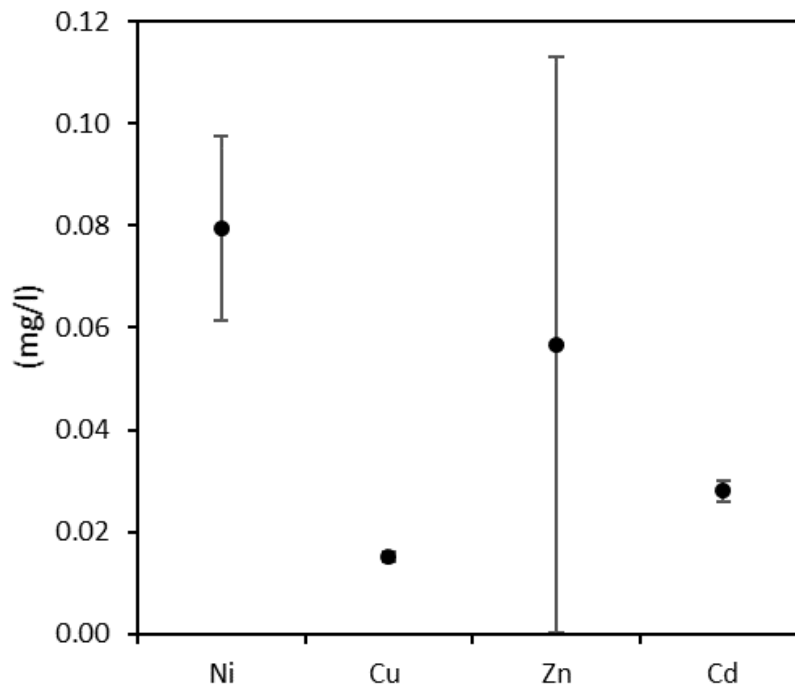


Figura 17. Concentraciones de Ni, Cu, Zn y Cd en agua subterránea en Kantemó

8.2.2. Excreta, guano y sedimento

8.2.2.1. Isótopos estables $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$

Los valores de $\delta^{15}\text{N}$ presentaron diferencias significativas ($p < 0.001$) entre las diferentes matrices estudiadas, $\delta^{15}\text{N-E}$ 3.44 ± 1.52 ‰, $\delta^{15}\text{N-G}$ 7.37 ± 1.05 ‰, $\delta^{15}\text{N-S}$, 6.26 ± 0.47 , $\delta^{15}\text{N-SP}$ 8.16 ± 0.26 . (Excreta < Sedimento < Guano < Sedimento Profundo, Figura 18). Para el caso de la composición isotópica del $\delta^{13}\text{C}$ se obtuvo $\delta^{13}\text{C-E}$ -29.94 ± 1.25 , $\delta^{13}\text{C-G}$ -26.88 ± 0.53 , $\delta^{13}\text{C-S}$ -27.15 ± 0.25 , $\delta^{13}\text{C-SP}$ -25.24 ± 0.76 . (Figura 19).

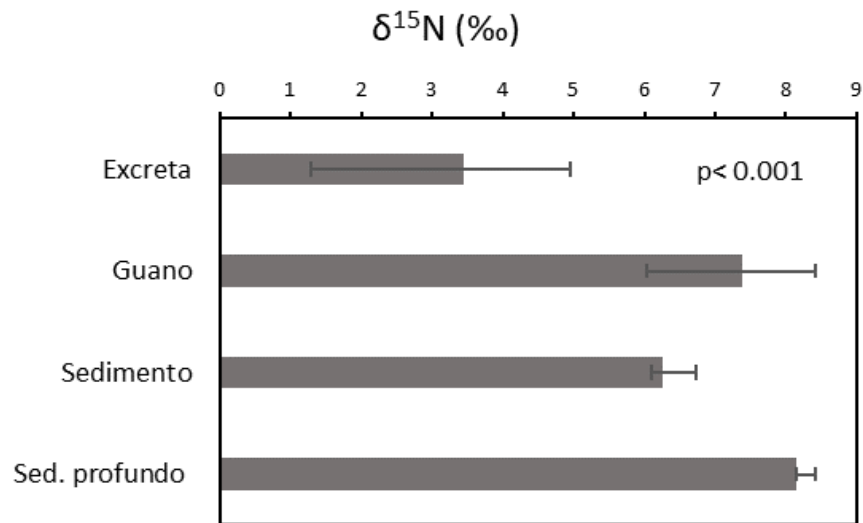


Figura 18. Comparación de la variación del $\delta^{15}\text{N}$ entre las diferentes matrices

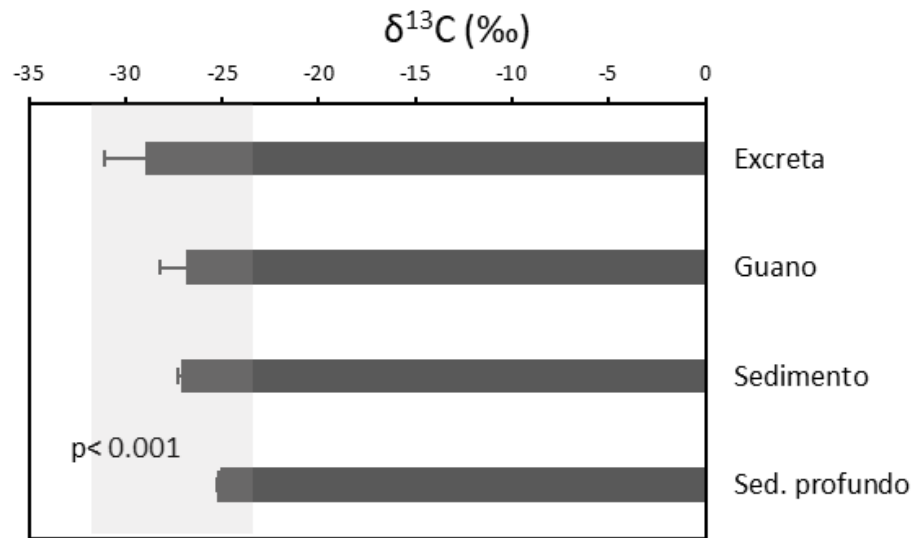


Figura 19. Comparación de la variación del $\delta^{13}\text{C}$ entre las diferentes matrices, la parte sombreada corresponde a la dominancia de la ruta fotosintética C3. (Ver discusión).

En la figura 20 se muestra la comparación de $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{13}\text{C}$ donde se observa un menor valor de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ para excretas <sedimento<guano< sedimento profundo.

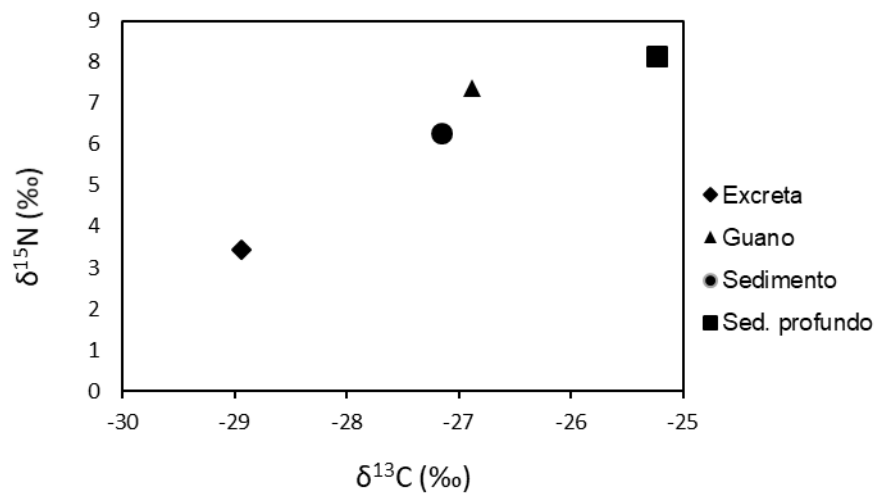


Figura 20. Comparación de $\delta^{15}\text{N}$ con $\delta^{13}\text{C}$ en las diferentes matrices

8.2.2.2. Metales pesados

Los metales pesados que fueron detectados en las excretas son Cu y Zn, mientras que en el guano se detectó Ni, Cu y Zn (Tabla 18). En el sedimento se detectó Ni, Cu, Zn, Cd y Pb.

Tabla 18. Concentración en Metales pesados

	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
ppm					
Excreta					
Max	ND	64.70	872.00	ND	ND
Min	ND	25.60	450.00	ND	ND
Rango	ND	39.10	422.00	ND	ND
\bar{X}	ND	42.76	625.00	ND	ND
σ	ND	17.16	180.67	ND	ND
Guano					
Max	24.60	136.00	589.00	ND	ND
Min	5.37	31.50	93.70	ND	ND
Rango	19.23	104.50	495.30	ND	ND
\bar{X}	15.23	93.60	447.68	ND	ND
σ	7.14	43.57	237.82	ND	ND
Sedimento					
Max	13.20	33.80	538.00	4.23	5.47
Min	1.18	21.60	34.20	0.99	0.56
Rango	12.02	12.20	503.80	3.24	4.91
\bar{X}	8.40	28.17	293.15	2.21	2.93
σ	4.53	4.69	281.84	1.15	2.00
Sedimento profundo					
Max	67.70	50.80	40.20	18.90	4.22
Min	12.80	20.10	8.58	5.36	0.90
Rango	54.90	30.70	31.62	13.54	3.32
\bar{X}	31.78	36.01	25.51	10.48	2.41
σ	20.42	10.75	11.56	4.74	1.21
(Kruskall Wallis test H, E-G-S, p<0.05)	<0.001	<0.05	<0.005	-	-

ND: no detectado, excreta (n=4), guano (n=4), sedimento (n=3), sedimento profundo (n=4).

En la figura 21 se muestra de manera gráfica cómo se comportan los metales en las diferentes matrices, llama la atención el Zn que presentó un descenso en sus concentraciones de excreta hacia el sedimento profundo.

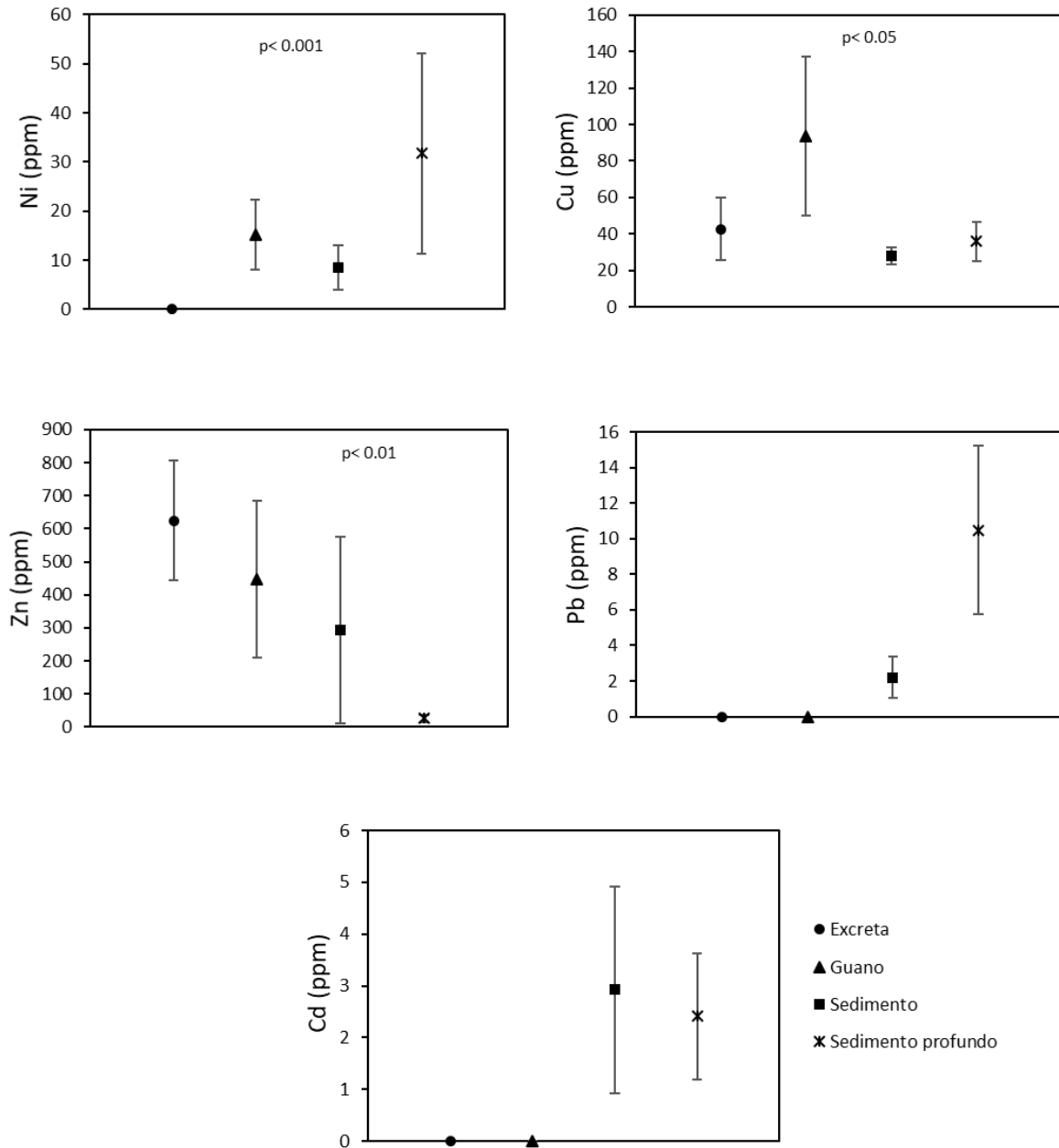


Figura 21 Comparación de metales pesados en cuatro matrices (excreta-guano-sedimento-sedimento profundo) en la caverna de Kantemó

Índices de contaminación. Los índices de contaminación se realizaron en guano, sedimento y sedimento profundo, se descarta esta interpretación para la matriz de excreta por la naturaleza de las comparaciones con Turekian y Wedepohl (1961) que presenta cifras con respecto a sedimentos carbonatados. El índice de geoacumulación (IG) muestra valores como Cu, Zn, Cd >0. El factor de contaminación (FC) y el índice de carga de contaminación (PLI). (Figura 22).

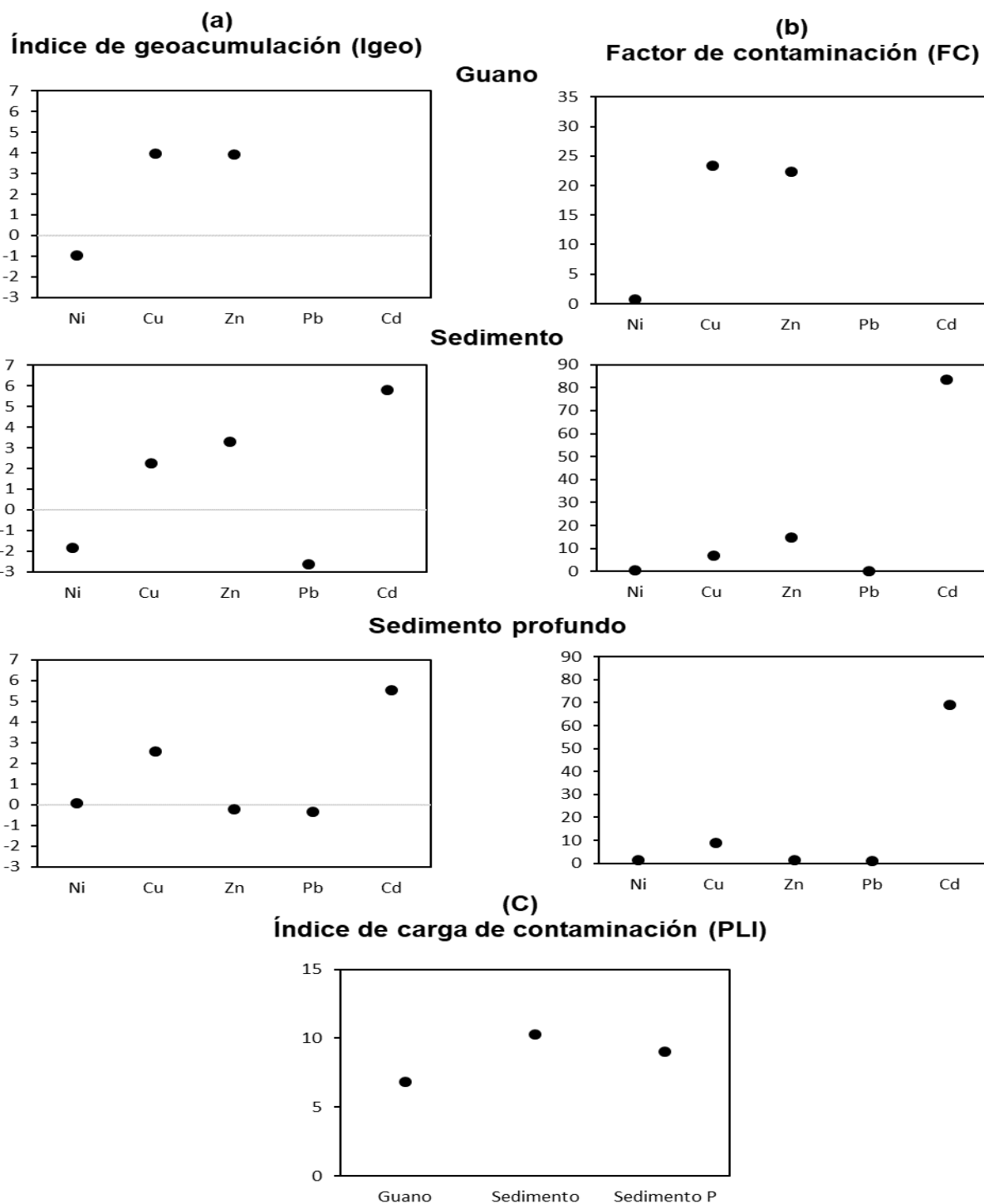


Figura 22. a) Índice de geoacumulación [<0 no contaminado, $0-1$ no contaminado a moderadamente contaminado, $2-3$ moderadamente contaminado a altamente contaminado, $3-4$ altamente contaminado, >5 muy contaminado], b) Factor de contaminación [<1 bajo FC, $1-3$ moderado FC, $3-6$ considerable FC y >6 Muy alto FC], c) Índice de carga de contaminación [$=0$ no contaminado, $=1$ nivel base de elementos presentes y >1 deterioración progresiva]

9. DISCUSIÓN

9.1. Línea base

9.1.1. Agua subterránea

La temperatura y el oxígeno disuelto se mantuvieron constantes al no mostrar diferencias significativas entre temporadas. En el caso del OD, se sabe que en los acuíferos se encuentra en menor proporción de manera natural ya que el intercambio de gases con la atmosfera es limitado. Además, la baja saturación de este gas también es consecuencia de la respiración de los organismos y de la oxidación microbiana de la MO (Alcocer *et al*, 1998). En relación con el pH, en la caverna el promedio más alto fue de 6.48 ± 0.08 que corresponde a la temporada de nortes y el promedio menor 5.81 ± 0.17 , se registró durante la época de lluvias. Este valor más bajo puede atribuirse a que el agua tiene interacción con la materia orgánica y con las excretas de los murciélagos. Debido a que, la caverna presenta una pendiente pronunciada hacia el cuerpo de agua, se espera que, las escorrentías de lluvia hacia el cuerpo de agua acarreen sustancias ácidas fuertes como los ácidos fosfórico y nítrico que se producen durante del proceso de descomposición del guano (Hill y Forti, 1997; Onac y Forti, 2011) Por otra parte, la variabilidad de la conductividad eléctrica entre épocas es muy baja de 2.81 mS/cm en secas a 2.43 mS/cm en lluvias, aunque también se detectaron diferencias significativas entre temporadas. Lo anterior se atribuye a un efecto de la precipitación pluvial pues durante las lluvias se incrementa la cantidad del agua en todo el acuífero traduciéndose en la dilución de las sales disueltas y por lo tanto en la disminución de la CE. El efecto contrario se produce en secas, donde existe mayor evaporación aunado al descenso del agua causado por la ausencia de precipitación que es la responsable de recargar el acuífero, por lo que provoca se concentren las sales y aumente la CE. Al mismo tiempo los TSD se encontraron en mayor concentración en temporadas de secas (1.79 ± 0.01 mg/L) y menor en lluvias (1.55 ± 0.01 mg/L) ya que en temporada de secas el agua se presenta mayor concentración de sólidos en el agua y por lo tanto afecta directamente a la conductividad. Por lo anterior, en la Figura 23 se muestra la correlación entre TSD y CE ($R=0.92$) que

refiere que a mayor concentración de sustancias disueltas aumenta la conductividad y viceversa.

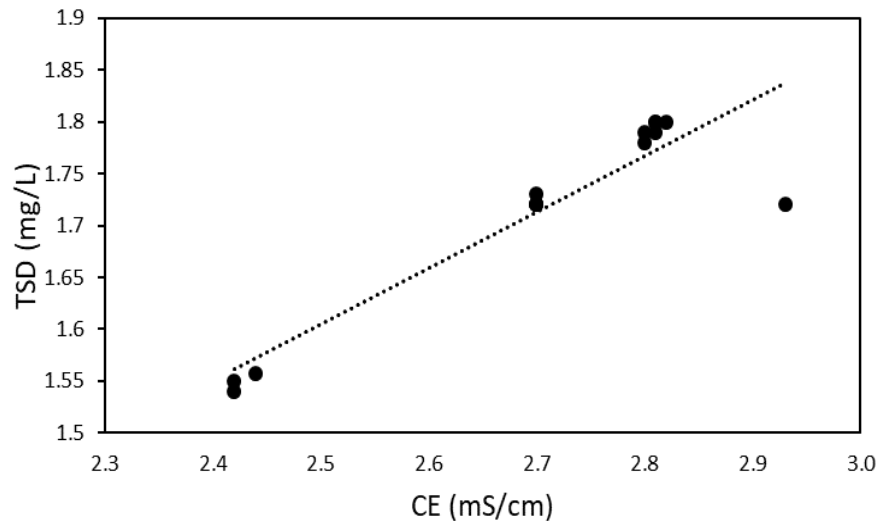


Figura 23. Correlación lineal Spearman entre CE y TSD ($R= 0.92$) en los datos de las diferentes temporadas de estudio

Los valores que se muestran en la norma CE-CCA-001/89 (Criterios ecológicos de calidad de agua) son útiles para representar sistemas superficiales y no se reflejan las características de los sistemas cavernarios. Por ejemplo, en el caso de la concentración de oxígeno disuelto (OD) la norma establece un valor mínimo de 5.0 mg/L, lo cual siempre va a representar un valor alto para aguas subterráneas o cavernarias por las consideraciones descritas anteriormente (Tabla 1). Otro ejemplo, en el caso de la norma NOM-127-SSA1-1994 (Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano (Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización), los valores de las variables obtenidas en este trabajo no cumplen con los criterios establecidos, por lo que se asume que el agua del sitio no es apta para consumo humano (Tabla 1). Se establece como valor mínimo de pH de 6.5 para condiciones de agua superficial, pero para las condiciones de la caverna, este valor se ha observado de

hasta 5.81, lo cual no necesariamente refleja mala calidad del agua para las especies de vida acuática que ahí se encuentran.

Química del agua (Iones mayores). Las concentraciones de cationes presentan la siguiente relación: $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ y en los aniones $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. En el diagrama de Piper se asoció las altas concentraciones de cationes en %meq/L de Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ y en aniones de Cl^- , HCO_3^- y SO_4^{2-} que clasificó el agua como cálcica sulfatada (Ca-SO₄). El Índice de saturación reflejó la disolución de minerales como anhidrita (CaSO₄), aragonita (CaSO₃), calcita (CaCO₃), dolomita CaMg(CO₃)₂, yeso (CaSO₄·2H₂O) y estroncianita (SrCO₃). Por lo tanto, se asume que la fuente principal de calcio es la disolución de anhidrita (CaSO₄), aragonita (CaCO₃), calcita (CaCO₃), yeso (CaSO₄·2H₂O) y dolomita (CaMg(CO₃)₂), ésta última también es la principal fuente de magnesio. Por otra parte, la fuente de SO_4^{2-} son las evaporitas (anhidrita, celestita -SrSO₄- y el yeso). Por lo tanto, las altas concentraciones de SO_4^{2-} están presentes en las aguas de la PY como resultado de la disolución de depósitos de yeso abundantes en la región (Perry *et al.*, 1996; Steinich *et al.*, 1996). Asimismo, se observó una correlación significativa entre SO_4^{2-} con Ca^{2+} y ambos con Na^+ (Figura 24). En efecto, el Na^+ y el ion Cl^- están relacionados con la disolución de los depósitos de evaporitas presentes en las rocas carbonatadas de la zona (Alcocer *et al.*, 1998; Pacheco *et al.*, 2002).

El Efecto de mineralización cuyo valor se encontró por debajo de 1 y dentro de un rango de conductividad eléctrica de 2.43 a 2.81 mS/cm demostró, igualmente, la disolución de las evaporitas a partir de la relación de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- / \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$ que es consistente con otros estudios reportados, en el sur de Quintana Roo (Tobón *et al.*, en proceso).

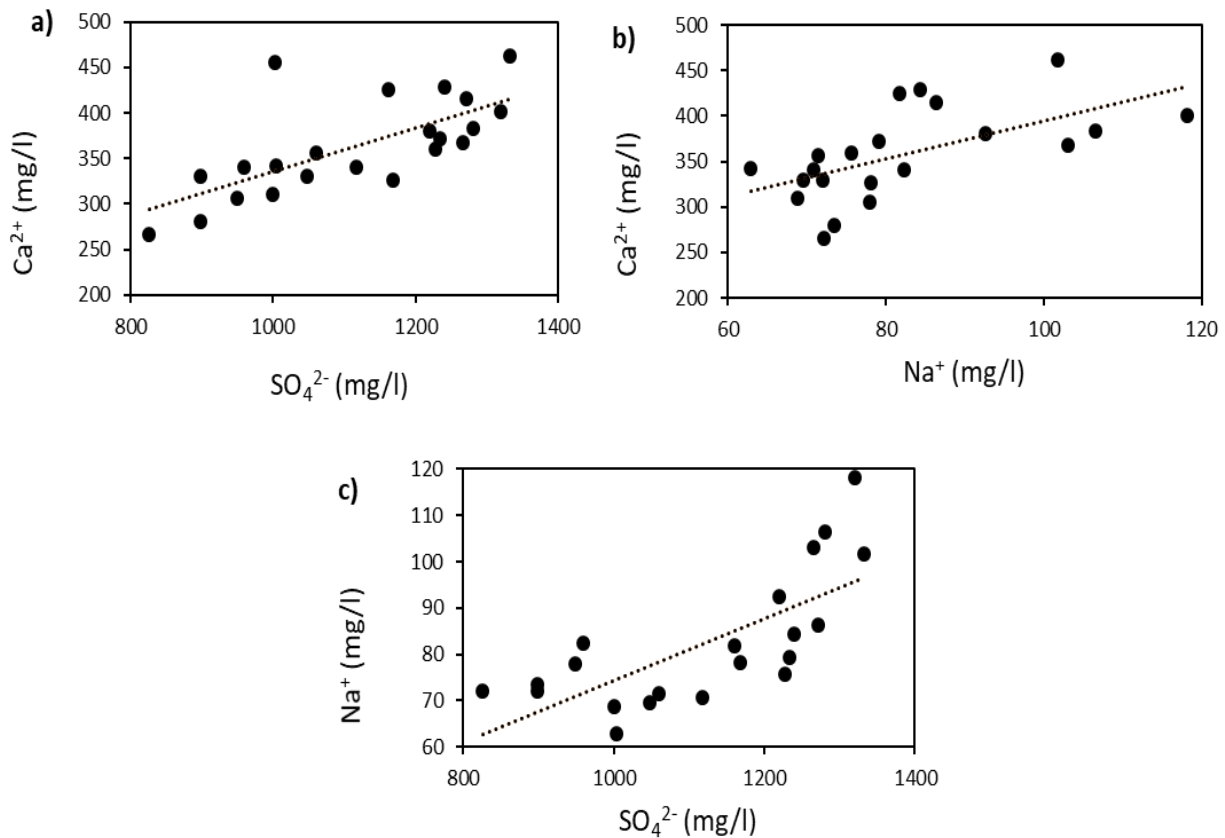


Figura 24. a) Correlación de Spearman de Ca^{2+} vs SO_4^{2-} ($R=0.75$), b) Ca^{2+} vs Na^+ ($R=0.67$), c) SO_4^{2-} vs Na^+ ($R=0.74$)

9.1.2. Excretas, guano y sedimento

9.1.2.1. Materia orgánica, %C, %N, C: N, %P

La especie dominante en la cueva es el murciélago *Artibeus jamaicensis* cuyos hábitos alimenticios son principalmente frutos y hojas, por ejemplo, se detectaron frutos del árbol del ramón (*Brosimum alicastrum*) y de la palma (*Sabal yapa*), así como restos de hojas (*Vitex gaumeri*), también hay incidencia de murciélagos insectívoros en un área pequeña de la caverna. El guano, que es el resultado de la transformación bioquímica de la excreta también presenta residuos de hojas y semillas transportadas por los murciélagos. Los

valores de materia orgánica en excreta se obtuvieron sin carbonatados y con carbonatos con una diferencia de 14%.

Tanto la materia orgánica (MO) como el carbono orgánico disminuyeron su contribución en las diferentes matrices a manera de cascada. Los valores más altos se detectaron en las excretas, que representan el material reciente y fueron disminuyendo en el guano, sedimento a sedimento profundo. Por lo anterior queda claro que hay dos categorías muy marcadas, la primera la constituye el material rico en materia orgánica (25% a 70%) que corresponde a excretas y guano, y la segunda correspondiente al material sedimentario pobre en materia orgánica (1.5% a 11%). (Tabla 13).

Es de esperar que el sedimento profundo (18 m) contiene los residuos orgánicos y minerales provenientes de los sedimentos y el agua de las pozas más superficiales. Esta ruta decaimiento de la MO y el C también está relacionada al tiempo de formación de las matrices. Así, las excretas pueden ser procesadas y convertidas en guano en un periodo más rápido que en el que los elementos que forman parte del guano pasan al sedimento y finalmente al sedimento profundo.

En la literatura existen muy pocos valores reportados para el %MO en excreta, a diferencia de los valores obtenidos para guano. Así, Emerson y Roark (2007) reportaron valores de 88.8% de MO en excretas de murciélagos frugívoros y Shahack-Gross *et al.*, (2004) midieron porcentajes del 65% para murciélagos del mismo hábito frugívoro (Tabla 2). Ambos valores representan 3 y 2 veces mayor porcentaje en comparación de las cifras reportadas en este trabajo en guano (31%). Sridhar *et al.*, (2006) reportaron porcentajes de MO de 45.6% en guano de murciélagos insectívoros de la India, el cual es también más grande a los valores obtenidos en esta investigación. Las diferencias observadas pueden ser el resultado de lo que cada autor considere como guano. Emerson y Roark, (2007) realizaron sus análisis en guano fresco, que bien podría tratarse de lo que en este estudio se considera como excreta. Si este fuera el punto de contradicción, las cifras de estos autores tendrían una mayor correspondencia con los valores de %MO de excreta (81.22%). Otra causa podría ser la calidad nutricional de las dietas de los murciélagos.

Las vías de pérdida del carbono orgánico se deben al propio metabolismo del ecosistema. En primera instancia está la respiración de organismos descomponedores que transforman la excreta a guano. Esta descomposición implica la transformación física y bioquímica del material orgánico, parte del cual es asimilado para formar parte de los tejidos y células de los descomponedores y otra parte es eliminada como CO₂. También se presentan pérdidas asociadas con la reducción del nitrógeno y la oxidación azufre (Shahack-Gross *et al.*, 2004). En el punto 3 del transecto 4 se encontró el mayor %C y por tanto, la mayor relación C:N lo cual probablemente se relacionó con la cantidad de semillas que germinan en el sitio y cuyas plántulas mueren por la ausencia de luz. La disminución del carbono orgánico fue de más de 50% en cada una de las transiciones entre las matrices que van de la excreta al sedimento profundo. Los resultados obtenidos en sedimentos en esta investigación muestran relación con el estudio de Pohlman, *et al.*, (1997) donde el %C orgánico en el sedimento de una cueva en Quintana Roo (cenote Mayan Blue) presentó un rango de 0.1 y 4.3%(<60m de la entrada) y 0.1 a 1.9% (en la porción oscura >60m de la entrada) disminuyendo el %C con respecto a la entrada.

El porcentaje de nitrógeno presentó valores promedio de 2.7% en excreta (min=1.14, máx=8.40), y 2.1% en el guano (mín=1.33, máx=6.18) si bien los valores absolutos de las medias del %N no presentaron grandes diferencias entre estas matrices, es notable que este valor se redujo en un 80% en sedimento y disminuyó en 95% para el sedimento profundo. El N del guano puede tener dos rutas en cuanto entra al cuerpo de agua. La primera consistiría en la asimilación del nitrógeno orgánico por la fauna stygobiotica, o su oxidación a formas solubles de NO₃⁻. Estos procesos removerían del guano una cantidad importante de N, lo cual explicaría los %N extremadamente bajos en los sedimentos.

García (2008) menciona que con un %N menor a 1.3% los microorganismos usan N de suelo, caso contrario, cuando el %N es mayor a 1.8% hay liberación del N al suelo. Si bien no se puede considerar suelo al guano, es posible que dado el %N promedio de 2.1% exista una liberación de N. En el sedimento se observa una disminución considerable del %N, en sus dos diferentes matrices con medias de %N-s (0.57±0.16),

%N_{SP} (0.10±0.02). El NH₄⁺ se oxida y forma NO₃⁻ que son altamente solubles (Onac y Forti, 2011).

Es importante señalar que una relación baja de C:N corresponden a las excretas de murciélagos insectívoros. Esta situación se detectó en el punto B del transecto 1 localizado en la zona por donde emergen las especies insectívoras de la caverna. Aquí el %N fue el más alto (6,2%) en la matriz guano. Este alto %N puede estar asociado a la quitina de los exosqueletos de los insectos consumidos por los murciélagos y depositados en la cueva posteriormente en forma de excretas. La quitina es un polisacárido nitrogenado (Emerson y Roark, 2007) y puede estar unida covalentemente a proteínas para agregar integridad estructural (Gröcke *et al.*, 2006). Además, muchos de los organismos detritívoros de la caverna también presentan quitina. La diagénesis de la quitina implica primero la degradación de las proteínas unidas, y la quitina restante se transformada con el tiempo a compuestos alifáticos (Stankiewicz *et al.*, 1998; Briggs, 1999). Durante la diagénesis temprana, los valores de %N de la quitina en el guano de murciélago pueden permanecer sin cambios durante un periodo de hasta 30 años (Schimmelmann *et al.*, 1986; Mitzutani *et al.*, 1992). La relación promedio C:N en excretas fue de 20.14±8.48 (3.62 a 34.21) y disminuyó a 4.99±2 (2.70 a 9.22) en el guano (decremento del 75%) y nuevamente se incrementó a 11.34±1.10 en el sedimento y 18.35±1.86 en el sedimento profundo. Este patrón lo promueve la disminución de la %C. Aunque también disminuye el %N, las diferencias de %C en las diferentes matrices son más importantes en términos absolutos que las diferencias en el %N.

Una relación C:N cercana a 32:1 puede ser una condición óptima para la descomposición de la MO en poco tiempo (García, 2008). Una alta relación de C:N puede estar relacionada con un alto contenido de lípidos en un tejido en particular (Post *et al.*, 2007) y en diferentes etapas de descomposición al liberarse en forma de CO₂.

9.2. Posible contaminación de la caverna

9.2.1. Agua subterránea

9.2.1.1. Nutrientes

El amonio está presente naturalmente en agua subterránea, es indicador de bacterias, aguas residuales y residuos naturales (Pacheco *et al.*, 2002). En la caverna de Kantemó se encontró en un intervalo de 0.07 a 0.66 mg/L. En temporada de nortes se presentaron los valores más altos con una media de 0.24mg/L, en temporada de secas 0.19 mg/L y en temporada de lluvias encontramos la menor concentración con un promedio de 0.11 mg/L. Las concentraciones en la caverna muestran afinidad con los datos reportados para aguas no contaminadas 0.1 mg/L o 0.2 mg/L (Custodio y Llamas, 2011; Weiner, 2013).

El nitrato en la porción somera de la caverna la concentración varió de 4.46 a 11.61 mg/L. Los valores mayores se reportaron para lluvias (10.11 mg/L) y puede ser resultado del arrastre de los NO_3^- que son altamente solubles, por el proceso de nitrificación en la descomposición de la materia orgánica en la caverna. Para el caso de secas y nortes se presentaron promedios de 8.71 y 5.68 mg/L respectivamente.

Los nutrientes en profundidad solo se tomaron en una ocasión, el amonio no mostró variaciones en la profundidad, contrario a los nitratos que presentaron valores máximos en superficie con 15mg/L, disminuyendo en los primeros 4 m a 10mg/l, la concentración de nitratos con respecto a la profundidad se relacionó con la disminución del OD ($r=0.78$, Figura 25). Esta situación es resultado en primera instancia, por la disminución de la materia orgánica en la profundidad y, en menor medida a la probable conversión microbiana del nitrato a gas nitrógeno en condiciones bajas de oxígeno proceso conocido como desnitrificación.

Los nitratos se mantienen en el límite para periodos de exposición de la vida acuática a largo tiempo que es de 13 mg/L de los criterios para protección de vida acuática que establece la guía canadiense (CCME, 2018). De acuerdo a los criterios para la protección

de vida acuática CE-CCA-001/89 establece como límite 0.06mg/L de NH_4^+ , sin embargo, está establecido para sistemas superficiales.

Por otro lado, los nitritos y fosfatos estuvieron por debajo del límite de detección del equipo (0.01mg/L). Aunque las concentraciones de fósforo en los sólidos fueron altas, el ion fosfato precipita con los carbonatos y por lo tanto no se detectó en las muestras de agua.

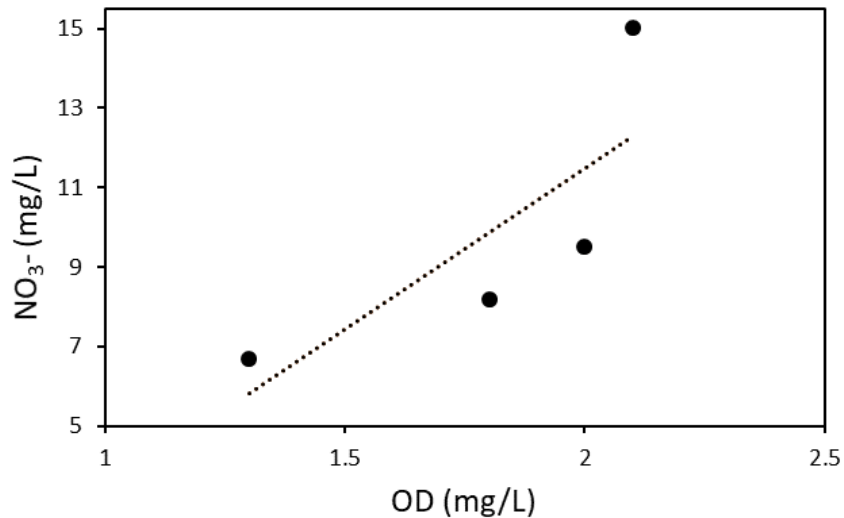


Figura 25. Correlación lineal Spearman de NO_3^- vs OD en el perfil de 0 m a 18m de profundidad ($R=0.78$)

9.2.1.2. Calidad bacteriológica

Cantidades pequeñas de materia orgánica incrementan el número de bacterias coliformes, la ausencia de *E. coli* no refiere impacto de materia proveniente de actividades antropogénicas en las temporadas de muestreo. Las bacterias coliformes están en el sistema digestivo de muchos mamíferos, por lo que es de esperarse que se encuentren en sitios donde la materia orgánica es introducida por los murciélagos, estas bacterias son parte del alimento que procesan los detritívoros y no generan afectación a la salud del acuífero.

9.2.1.3. Metales en el agua

El metal más abundante encontrado en las muestras de agua fue el Ni (con 0.080 ± 0.018 mg/L). A este le siguieron en orden de magnitud el Zn (0.057 ± 0.056 mg/L), el Cd (0.028 ± 0.002 mg/L) y Cu que se encontró en menor cantidad con (0.015 ± 0.001 mg/L).

En la caverna se encontraron concentraciones de los metales que sobrepasan los valores de exposición que se establecen para la protección de los organismos de vida acuática. La guía canadiense (CCME, 2018) establece una concentración de Zn de 0.03mg/L para periodos de exposición largos y concentraciones de Cd de 0.001mg/l para periodos de exposición cortos y 9×10^{-5} mg/L en periodos de exposición largos. No obstante, la concentración natural de este último metal en el agua subterránea fue menor a 0.5 mg/L (Pacheco *et al.*, 2002). No obstante Marín *et al.*, (2002) refieren que este metal no se presenta a partir de una fuente natural y encontró una concentración de 0.017mg/l en zona industrial al noreste de Yucatán.

La determinación de las concentraciones de los metales en el agua subterránea no fue suficiente para conocer su origen, si bien puede ser comparada con criterios ecológicos y normas con respecto a la calidad del agua, se necesita hacer un estudio mineralógico para determinar si estos metales pueden provenir de la disolución de algún mineral en el área de estudio.

9.2.2. Excreta, guano y sedimento

9.2.2.1. Isótopos estables $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$

Un valor positivo de $\delta^{15}\text{N}$ indica una proporción más alta de ^{15}N en la muestra que en el estándar, considerado un valor $\delta^{15}\text{N}$ de cero al reservorio atmosférico de nitrógeno (Pacheco *et al.*, 2003). En los resultados de este trabajo el $\delta^{15}\text{N}_{\text{E}}$ fue de $3.44 \pm 1.52\%$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{G}}$ aumentó a $7.37 \pm 1.05\%$. McFarlane *et al.* (1995) demostraron que en cuevas secas

la volatilización del amoníaco solo afecta a la urea, manteniendo al guano relativamente inalterado. Sin embargo, se espera que el N en forma de urea, se hidrolice rápidamente a NH_4^+ en el suelo (Petersen *et al.*, 1998; Whitehead y Bristow, 1990). El $\delta^{15}\text{N}_{-G}$ muestra relación con los resultados en Salvarina *et al.* (2013) y los de Cleary *et al.* (2016) (Tabla 3). Mientras que las $\delta^{15}\text{N}_{-E}$ tuvieron valores por debajo de los reportados por estos autores. En el caso de las excretas, el proceso de amonificación que consiste en reducir el nitrógeno orgánico a ion amonio NH_4^+ puede estar implicado con el enriquecimiento de ^{15}N . También la pérdida de especies volátiles de N en guano de murciélago vía desnitrificación tiene potencial para alterar valores $\delta^{15}\text{N}$, enriqueciendo el guano con este isótopo (Cleary *et al.*, 2016). El $\delta^{15}\text{N}_{-G}$ presentó un valor mayor, probablemente a que el guano representa la transformación bioquímica de las excretas mediada por la acción de los detritívoros donde insectos, hongos y bacterias interactúan beneficiándose de las excretas de murciélago como alimento, lo cual implica un nivel trófico inicial en una cadena trófica basada en detritus. En el punto 2 del transecto 2 se observó una gran cantidad de semillas y corresponde al valor más alto de $\delta^{15}\text{N}$, alto %C y gran relación C:N. Los desechos animales tienen un $\delta^{15}\text{N}$ de entre 10 y 20‰ mayor que el $\delta^{15}\text{N}$ que se encuentra en animales vegetarianos (Bedard-Haughn *et al.* 2003).

Con relación a los sedimentos ($\delta^{15}\text{N}_{-S}$ 6.26 ± 0.47 y $\delta^{15}\text{N}_{-SP}$ 8.16 ± 0.26) los organismos detritívoros representan el componente dominante en las comunidades bentónicas, existe la tendencia de que estos organismos son predominantes en sedimentos finos con un alto contenido de materia orgánica, tal es el caso de especies como la cochinilla acuática (*Creaseriella anops*) y el camarón (*Creaseria morleyi*) que además están dentro de la NOM-ECOL-059-94 como especies amenazadas y que tienen una alta productividad al estar relacionados con el reciclamiento de los detritus y propiciar la trama trófica basada en éstos (Contreras, 1993., Bayona y Sánchez, 2007).

De manera natural los isótopos ^{13}C y ^{15}N persisten y se acumulan en la cadena alimenticia (dieta y posición trófica de un organismo). La variabilidad del $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{13}\text{C}$ se puede atribuir a que en el guano pueden encontrarse restos particulados de otros organismos. En el

estudio en la cueva (cenote Mayan Blue) de Pohlman, et al., (1997) se obtuvieron valores en el sedimento muy similares a los obtenidos en este estudio $\delta^{13}\text{C}$ -24.1 ± 6.0 y $\delta^{15}\text{N}$ 7.8 ± 0.6 . Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ se comportaron de la siguiente manera en las matrices estudiadas: excretas <sedimento<guano< sedimento profundo, y presentaron una correlación Spearman para $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ en las diferentes matrices de muestreo excreta, guano, sedimento, sedimento profundo de $R = 0.76$ (Figura 26). Los valores de $\delta^{13}\text{C}$ y $\delta^{15}\text{N}$ difirieron entre material orgánico y, el enriquecimiento de ^{15}N ocurren cuando %N y %C decrecen marcadamente. El porcentaje de materia orgánica disminuyó de excreta a sedimento. Mientras que el $\delta^{15}\text{N}$ aumenta de excreta a guano y de sedimento a sedimento profundo, resultado de la acumulación de ^{15}N por vía trófica.

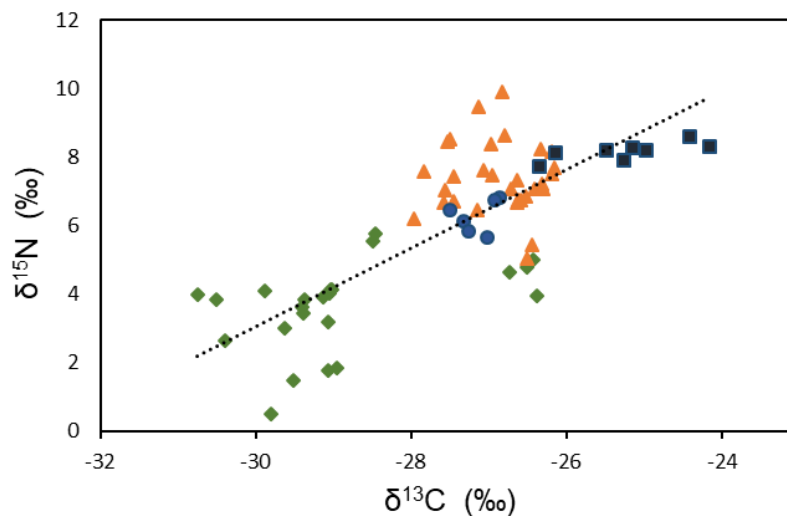


Figura 26. Análisis de correlación Spearman para $\delta^{13}\text{C}$ vs $\delta^{15}\text{N}$ en las diferentes matrices de muestreo excreta (rombo), guano (triángulo), sedimento (círculo), sedimento (cuadrado) $R = 0.76$

En comparación con estudios previos (Figura 27) los valores del guano están más relacionados con lo reportados en la caverna para sedimento profundo posiblemente por la diferencia en los alimentos.

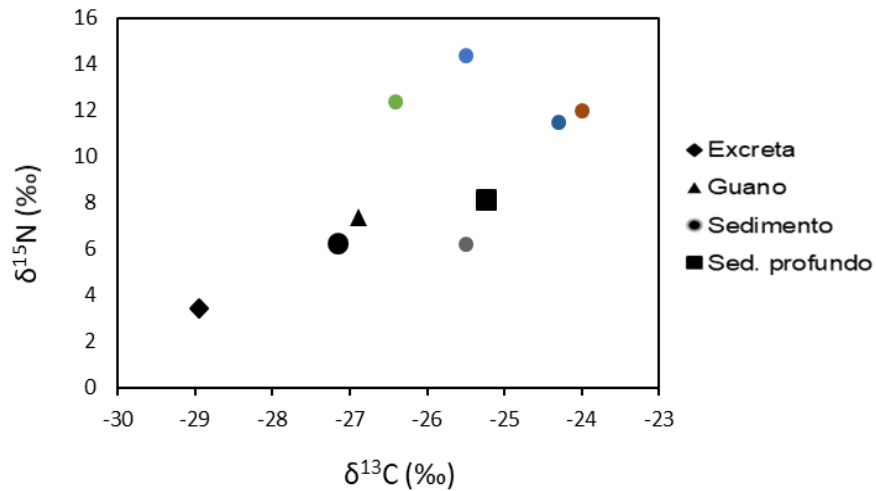


Figura 27. Gráfico que representa los valores obtenidos para guano en otros trabajos.

Las variaciones en el ¹³C pueden ofrecer información sobre la vegetación regional de la que se alimentan los murciélagos (Dorale *et al.*, 1998). Los valores obtenidos del δ¹³C (δ¹³C-G -26.88 ± 0.53, δ¹³C-E -28.94 ± 1.25, δ¹³C-S -27.15 ± 0.25 y δ¹³C-SP -25.24 ± 0.76), indican que la materia y energía proviene del exterior, además muestran que la vía fotosintética del CO₂ es tipo C3 pues entran dentro del rango típico para esta ruta fotosintética (-24 a -32 ‰).

9.2.2.2. Metales pesados

El níquel, se encontró en mayor concentración en el sedimento profundo (El Ni-SP 31.78 ± 20.42 > Ni-G 15.23 ± 7.14 > Ni-S 8.40 ± 4.53 ppm), el índice de geoacumulación (Igeo) indica que no está contaminado y el factor de contaminación (FC) lo muestra como una baja contaminación. Sin embargo, para sedimentos carbonatados es común que se encuentre valores cercanos a 20 mg/kg peso seco (Turekian y Wedepohl, 1961). El Ni no estuvo presente en excreta, si bien esta ausencia descarta que los murciélagos incorporen este metal a la caverna, se desconoce el origen del mismo.

El cobre se encontró en todas las matrices, con mayor concentración en guano (Cu-E 42.76 ± 17.16 , Cu-G 93.60 ± 43.57 , Cu-S 28.17 ± 4.69 y Cu-SP 36.01 ± 10.75 ppm). En el sedimento los valores, se encuentra por debajo del encontrado en las cuevas al sur de África de Du Preez *et al.* (2016), que cataloga su sitio de estudio como cámaras prístinas. En comparación con la norma canadiense de sedimento para protección de vida acuática (CCME, 2018), los lineamientos provisionales para la calidad de los sedimentos (ISQG) establecen valores de Cu 35.7mg/kg, por lo tanto, por debajo de este valor no se esperan efectos biológicos adversos. Sin embargo, el índice de geoacumulación determino moderadamente contaminado a altamente contaminado y el factor de contaminación lo considero altamente contaminado. Aunque el Cu es un elemento esencial, también, es uno de los contaminantes más comunes asociados a la escorrentía urbana y las pinturas antiincrustantes (Al-Najjar *et al.*, 2011) asimismo está asociado a fertilizantes a base de fosfato que contienen cobre (Logan y Traina, 1993). Como resultado de correlación Spearman entre Cu y %P, en excreta se obtuvo una relación de (R= 0.24), guano (R= 0.86), sedimento (R= 0.93) y sedimento profundo (R= 0.42) (Figura 28); es decir, que el Cu en la excreta no muestra relación con el fósforo por lo que se puede atribuir que este elemento se encuentra de manera natural en las excretas, sin embargo, en guano y sedimento podría estar asociado a fertilizantes. Si bien el guano se forma a partir de las excretas, las excretas refieren un lapso de tiempo reciente, pero el guano es una acumulación en el tiempo por lo que podría haber sido incorporado en el pasado por fertilizantes en el pasado.

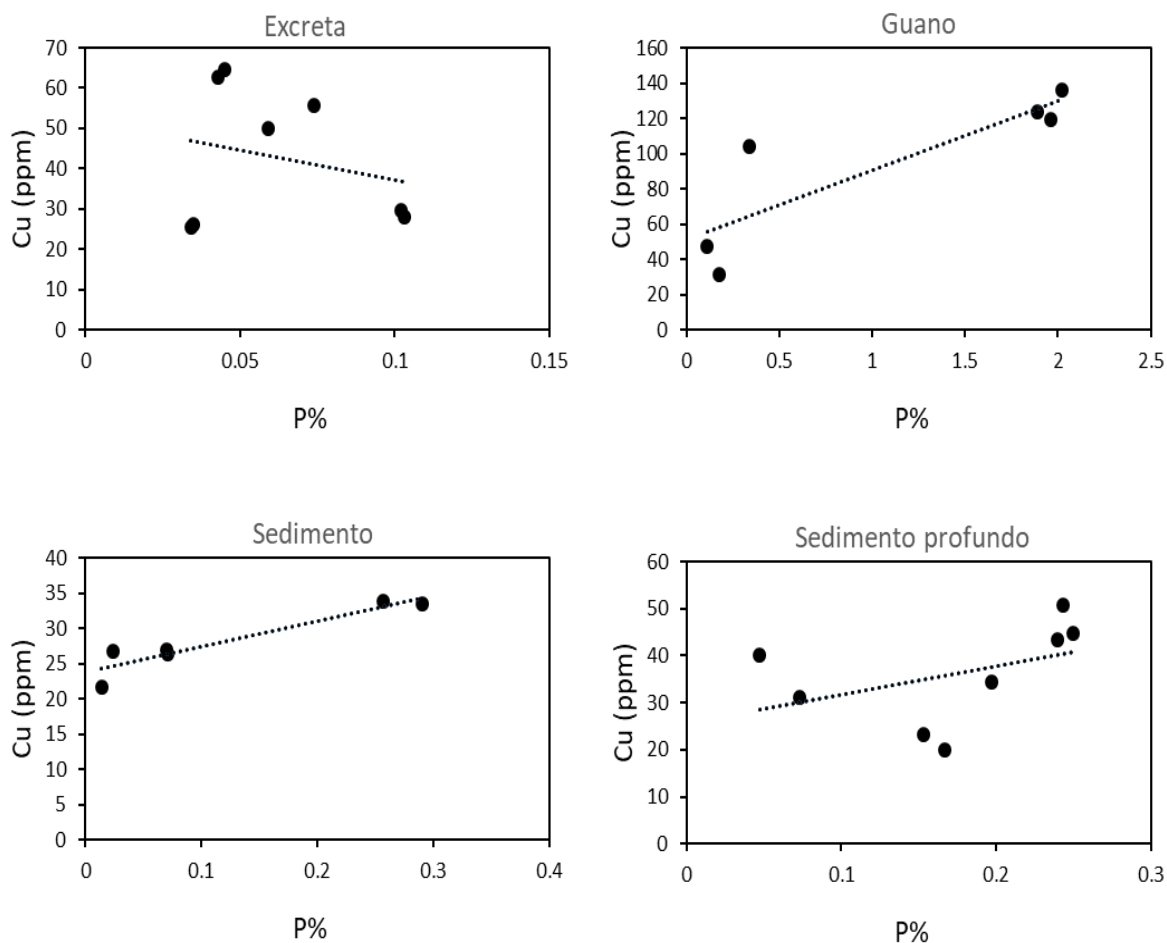


Figura 28. Correlación Spearman de Cu y %P en excreta ($R=0.24$), guano ($R=0.86$), sedimento ($R=0.93$) y sedimento profundo ($R=0.42$)

Las excretas representan el contenido reciente y se aprecia una mayor concentración de Zn y Cu al ser considerados elementos esenciales. Entre ambos elementos se apreció una correlación Spearman en excreta ($R=0.86$), guano ($R=0.77$), sedimento ($R=0.92$) y sedimento profundo ($R=0.54$). (Figura 29). Las abundancias en metales en el guano se enriquecen significativamente en elementos como cobre y zinc que probablemente se vuelven insolubles por asociación con minerales de fosfato (Wurster *et al.*, 2015). La presencia de metales pesados como Cu y Zn aún con sus altas concentraciones podrían permanecer por condiciones naturales al volverse insolubles con la presencia de minerales de fósforo como lo han referido otros autores como Onac y Forti, (2011), sin

embargo, aunque es evidente la cantidad de fósforo que se encuentra en el guano, no hubo un estudio mineralógico que corrobore dicha suposición.

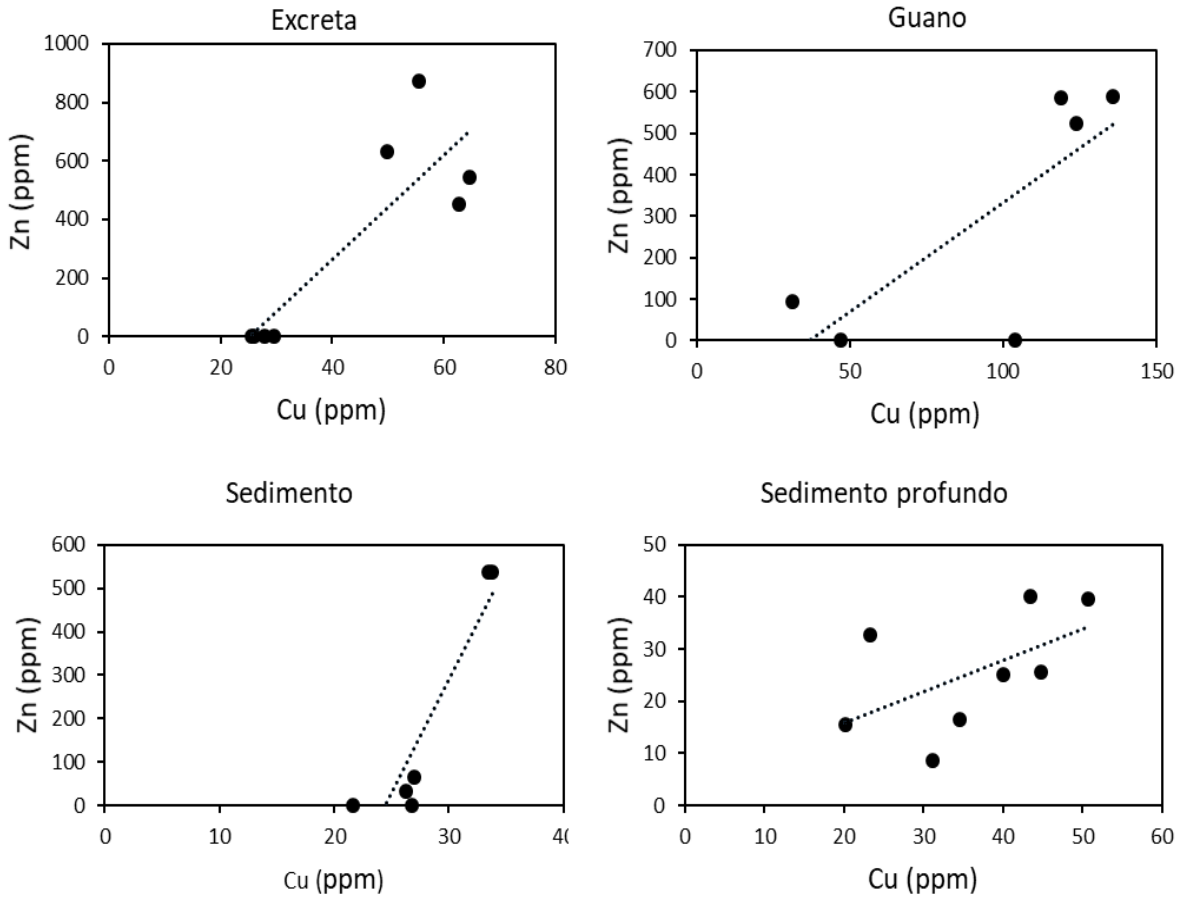


Figura 29. Correlación Spearman de Cu y Zn en excreta ($R=0.86$), guano ($R= 0.77$), sedimento ($R= 0.92$) y sedimento profundo ($R=0.54$)

Los metales esenciales pueden causar efectos negativos cuando presentan concentraciones fuera de los rangos naturales. El Zn se encontró en mayor concentración de excretas a sedimento ($Zn-E 625.00 \pm 180.67 > Zn-G 447.68 \pm 237.82 > Zn-S 293.15 \pm 281.84 > Zn-SP 25.51 \pm 11.56$) posiblemente porque está asociado a la degradación de la materia orgánica. El Zn disminuyó con respecto a la profundidad y mantuvo una relación con la materia orgánica ($R=0.99$) (Figura 30). Es importante resaltar que para el

caso del Zinc en excretas solo se encontró en excretas de insectívoros y al mismo tiempo en el guano el valor más bajo se encuentra en los puntos donde no hay incidencia de insectívoros. Es considerado un elemento esencial para el crecimiento de la célula y diferenciaciones en varias especies de organismos marinos como una parte integral de la proteína respiratoria y necesaria para la actividad de diversas enzimas y la vida saludable de organismos plantónicos (Gherardi, et al, 2002), no obstante, es considerado un contaminante común en los desechos de alimentos agrícolas, fabricación de pesticidas y las pinturas antiincrustantes (Al Najjar et al. 2008). El índice de geoacumulación y el factor de contaminación mostró el elemento como altamente contaminado. Sin embargo, el Zn en sedimento profundo está por debajo de los valores de las guías canadienses para la protección de vida acuática (CCME,2018). En cambio, para el sedimento ($293.15 \pm 281.84 \text{ ppm}$) están por arriba del nivel umbral de efectos biológicos adversos que es de 123 ppm para organismos de vida acuática.

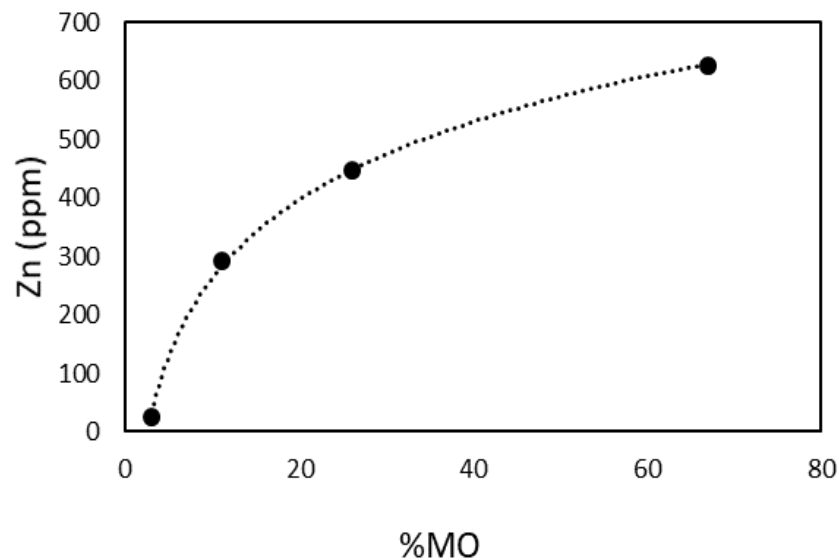


Figura 30. Línea de tendencia logarítmica, correlación Spearman para materia orgánica vs zinc ($R=0.99$)

El plomo y cadmio solo se encontraron en sedimentos ($\text{Pb-s } 2.21 \pm 1.15 \text{ ppm}$, $\text{Pb-SP } 10.48 \pm 4.74 \text{ ppm}$ y $\text{Cd-s } 2.93 \pm 2.00 \text{ ppm}$, $\text{Cd-SP } 2.41 \pm 1.21 \text{ ppm}$). El plomo se encontró debajo de los valores que pudiera comprometer algún efecto en los organismos acuáticos

35ppm Lineamientos provisionales para la calidad de los sedimentos (ISQG) efectos del nivel umbral por debajo del cual no se esperan efectos biológicos adversos y 91.3 efectos del nivel umbral por debajo del cual no se esperan efectos biológicos adversos (CCME, 2018). El índice de geoacumulación mostró como no contaminado y el factor de contaminación determinó una baja contaminación.

El cadmio en el sedimento tanto superficial como profundo está por arriba de los valores de CCME (2018), los lineamientos provisionales para la calidad de los sedimentos (ISQG) donde los efectos del nivel umbral por debajo del cual no se esperan efectos biológicos adversos es de 0.6ppm, mientras que los niveles de probables efectos (PEL) donde concentraciones por encima de las cuales se encuentran con frecuencia efectos biológicos adverso 3.5ppm. El Cd en el índice de acumulación lo exhibió muy contaminado y el factor de contaminación manifestó una alta contaminación. Es importante resaltar que el porcentaje de recuperación material de referencia del cadmio es del 165% y es muy posible la sobreestimación de este metal.

La excreta representa contenido reciente, la ausencia de Ni, Pb y Cd podría sugerir una nula contaminación puntual a partir de esta matriz, el guano corresponde a un mayor tiempo de exposición hasta llegar al cuerpo de agua a 15 centímetros y a 18 m de profundidad. Por lo tanto, el sedimento profundo presenta el tiempo de exposición más largo. El índice de carga de contaminación (PLI) para guano, sedimento y sedimento profundo fue (>1) que determinó un deterioro progresivo en estas matrices. Los metales en los sedimentos pueden representar una amenaza potencial para la biota acuática y la calidad de agua (Charriau *et al*, 2011). La presencia de metales y su movilidad puede estar relacionado por el incremento de carbono orgánico (Akan *et al*. 2003). Un cambio en el pH puede alterar su biodisponibilidad de los metales ya que la movilidad de algunos aumenta a un pH más bajo (Abdu, 2010). Una vez que el metal ingresa al sistema subterráneo, las partículas suspendidas pueden depositarse como resultado de un cambio en el flujo de agua y/o la química (Hill ,2010).

10. CONCLUSIONES

La disolución de las evaporitas en el agua subterránea es el proceso geoquímico principal que sucede en la caverna Kantemó. La evaluación de los parámetros fisicoquímicos y nutrientes en el agua subterránea denotan un bajo impacto por acciones antropogénicas y muestra concentraciones naturales en esta parte del acuífero. Al mismo tiempo, la ausencia de *E. coli* no refiere afectación del acuífero por acción antropogénica directa. Además, su calidad se ve reflejada por la presencia de la fauna acuática adaptada a condiciones de agua ligeramente ácida, y baja de oxígeno.

El guano es una sustancia rica en carbono, nitrógeno y fósforo, y al estar presentes en la zona saturada, apoya el crecimiento de numerosos microorganismos, estos a su vez se convierten en alimento para detritívoros, peces y crustáceos que se encuentran como amenazados. La determinación de materia orgánica (MO), carbono (C), nitrógeno (N) y fósforo (P) en matrices sólidas revela las condiciones actuales en cuanto a la incorporación y transformación de la materia que ahí ingresa por acción de murciélagos y la que ahí mismo se transforma o incorpora. El guano es el componente dominante en la caverna y representa la base de energía para los diversos organismos que se encuentran en la cueva, primeramente, los organismos detritívoros. La producción, aporte y descomposición de la materia orgánica en el agua y sedimento, determinan y controlan la distribución de la fauna. Por lo tanto, la determinación biogeoquímica de los depósitos de guano en la cueva es una herramienta para el monitoreo de los sistemas cavernarios para conocer las condiciones actuales y medir futuros impactos antropogénicos dentro y fuera de las cuevas como el uso de fertilizantes y pesticidas.

Los isótopos estables en las excretas permiten conocer la dieta reciente e información ecológica sobre el hábitat y nivel trófico. Al mismo tiempo, la composición isotópica de su dieta puede ser usada como indicador de contaminación o para investigar si los murciélagos se alimentan en sitios con impactos antropogénicos. Los isótopos en guano y sedimentos nos acercan a la cadena trófica del sistema.

La presencia de metales pesados como Cu y Zn son considerados elementos esenciales y son incorporados por vía de los murciélagos al sistema cavernario. El Cd y el Pb al estar ausentes en excreta y guano se deduce que no ingresan al sistema por los murciélagos. Por lo tanto, se necesitan estudios más específicos para determinar el origen de los metales y determinar de esta manera si hay contaminación y el grado de la misma.

En resumen, la caverna mantiene una composición isotópica y biogeoquímica única, controlada por la materia orgánica y la mineralogía de la cueva. El estudio de las excretas, guano, sedimento es una excelente herramienta para monitorear contaminación derivada de acciones antropogénicas a partir de metales pesados y nutrientes. Los murciélagos forrajean en el exterior grandes distancias por lo que conocer la composición isotópica y biogeoquímica inicial en las excretas y el guano en la caverna permite establecer línea base para monitorear efectos futuros en la selva circundante y efectos que se deriven en la caverna, así reducir alteraciones en la fauna stygobiotica y mantener la buena salud del acuífero. Por otra parte, es necesario establecer una investigación más profunda para conocer el origen de algunos metales.

11. BIBLIOGRAFÍA

- Abdu, N. (2010) *Availability, transfer and balances of heavy metals in urban agriculture of West Africa*. Kassel University Press, Kassel.
- Akan, J.C., Audu, S.I., Mohammed, Z., & Ogugbuaja, V.O. (2013) "Assessment of heavy metals, pH, organic matter and organic carbon in roadside soils in Makurdi Metropolis, Benue State, Nigeria". *Journal of Environmental Protection*, 4: 618–628.
- Alcocer, J., Lugo, A., Marín, L.E., & Escobar, E. (1998) "Hydrochemistry of waters from five cenotes and evaluation of their suitability for drinking-water supplies, northeastern Yucatan, Mexico". *Hydrogeology Journal*, 6:293-301.
- Al-Najjar, T., Rasheed M., Ababneh Z., Ababneh A., & Al-Omarey H. (2011) "Heavy metals pollution in sediment cores from the Gulf of Aqaba, Red Sea". *Natural Science*, 3 (9): 775-782.
- Alloway, B.J. (1990) *Heavy Metals in Soils*, New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Arcega-Cabrera, F., Garza-Pérez, R., Noreña-Barroso, E., & Ocegüera-Vargas, I. (2015) "Impacts of Geochemical and Environmental Factors on Seasonal Variation of Heavy Metals in a Coastal Lagoon Yucatán, México". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94: 58-65.
- Auge, M. 2004. "Vulnerabilidad de acuíferos". *Revista Latino-Americana de Hidrogeología*, 4:85- 103.

- APHA, AWWA, WPCF (1985) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association, Washington
- Back, W., Hanshaw, B.B., Pyle, T.E., Plummer, N.N., & Weide, A.E. (1979) "Geochemical significance of groundwater discharge and carbonate dissolution to the formation of Caleta Xel Ha, Quintana Roo, Mexico". *Water Resources Res* 15: 1521-1535.
- Bayona, M. A., & Sánchez, C. J. (2007) "Proyecto Kantemó. La cueva de las serpientes colgantes". CONABIO. *Biodiversitas*, 73: 1-7.
- Bird, M. I., Boobyer, E.M., Bryant, C., Lewis, H.A., Paz, V., & Stephens W.E. (2007) "A long record of environmental change from bat guano deposits in Makangit Cave, Palawan, Philippines". *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 98: 59-69.
- Bedard-Haughn, A., van Groenigen, J.W., & van Kessel, C. (2003) "Tracing ^{15}N through landscapes: potential uses and precautions". *Journal of Hydrology*, 272: 175-190
- Briggs, D.E.G., (1999) "Molecular taphonomy of animal and plant cuticles: selective preservation and diagenesis: Philosophical Transactions of the Royal Society B" *Biological Sciences*, 354: 7-17.
- Brown, A. V., Pierson W. K., & Brown K. B., (1994) "Organic carbon resources and the payoff-risk relationship in cave ecosystems". *Second International Conference on Ground Water Ecology*, U.S. Environmental Protection Agency and American Water Resources Association, 67-76.
- CCME (2018) Canadian environmental quality guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment. <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html>. Acceso en mayo 2018

Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermaker, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., (2011) "Trace metal behavior in riverine sediments: role of organic matter and sulfides". *Applied Geochemistry*, 26: 80–90.

Chesworth, W., (2008) *Encyclopedia of soil science*. Springer, Dordrecht.

Criterios Ecológicos de Calidad del Agua CE-CCA-001/89. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, *Diario Oficial de la federación*, 13 de diciembre de 1989, 9: 7-23.

Clark, D.R., Laval, R. R. & Tuttle, M. D. (1982) "Estimating pesticide burdens of bats from guano analyses". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 29: 214-220.

Clark, D. R., Wenner, A.S., & Moore, J.F. (1986) "Metal residues in bat colonies, Jackson country, Florida, 1981–1983". *Florida Field Naturalist*, 14: 38–45.

Cleary, D. M., Onac, B. P., Forray, F.L., & Wynn, J.G. (2016) "Effect of diet, anthropogenic activity, and climate on $\delta^{15}\text{N}$ values of cave bat guano". *Elsevier. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 461: 87–97.

CONAGUA [Comisión Nacional del Agua] (2014) Ley Federal de Derechos. Disposiciones Aplicables en Materia de Aguas Nacionales.

Contreras, E., F. (1993). *Ecosistemas costeros mexicanos*. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad. Universidad Autónoma Metropolitana. 1ª Edición, México.

- Coletta L. D., Nardoto G. B., Latansio-Aidar S. R., da Rocha H. R., Aidar M. P. M. & Ometto J. P. H. B. (2009) "Isotopic view of vegetation and carbon and nitrogen cycles in a Cerrado ecosystem, southeastern Brazil". *Scientia Agricola*, 66: 467–75.
- Costanza, R., Norton, B. G., & Haskell, B. D. (1992) *Ecosystem health: new goals for environmental management*. Island Press Washington, DC.
- Cunha, E.M. (1960) *Alimentación del cerdo*. Editorial Acribia. España.
- Custodio E. & Llamas M. R. (2001). *Hidrología subterránea*. 2a Edición. Barcelona, España: Omega.
- Delgado, C. (2010) "Zonificación agroecológica del estado de Yucatán con base en índices agroclimáticos y calidad agrícola del agua subterránea". Tesis de doctorado. CICY, A.C. México
- Díaz. O.A., Reddy, K.R., & Moore Jr., P.A. (1994) "Solubility of inorganic phosphorus in stream water as influenced by pH and calcium concentration". *Water research*, 28 (8):1755-1763.
- Doughty, T.M., & Johnson, A.W. (2012) "Heavy metal chemistry of sediments in Caves of the Springfield Plateau, Missouri-Arkansas-Oklahoma: A link to subterranean biodiversity". *The Compass: Earth Science Journal of Sigma Gamma Epsilon*, 84 (2):8–23.
- Dorale, J.A., Edwards, R.L., Ito, E. & González, L.A. (1998) "Climate and vegetation history of the mid-continent from 75 to 25 ka: a speleothem record from Crevice Cave, Missouri, USA". *Science*, 282, 1871–1874.

Du Preez, G., Wepener V., & Dennis, I. (2016) "Metal enrichment and contamination in a karst cave associated with anthropogenic activities in the Witwatersrand Basin, South Africa". *Environmental Earth Sciences*, 75 (8): 1–13.

Emerson, J. K., & Roark, A. M. (2007) "Composition of guano produced by frugivorous, sanguivorous, and insectivorous bats". *Acta Chiropterologica*, 9 (1): 261-267.

EPA-Method-3050b (1996) Acid digestion of sediments, sludges, and soils. United States Environmental Protection Agency

Fenolio D. B., Graening G. O., Collier B. A., & Stout J. F. (2006). "Coprophagy in a cave-adapted salamander: the importance of bat guano examined through nutritional and stable isotope analyses". *Proceedings of the Royal Society*, 273: 439–443.

Flipse, W.J., Katz, B.G., Lindner, J.B. & Markel, R. (1984) "Sources of nitrate in ground water in a sewered housing development, Central Long Island, New York". *Ground Water*, 22 (4): 418-426.

Fogg, G.E., Rolston, D.E., Decker, D.L., Louie, D.T., & Grismer, M.E. (1998) "Spatial variation in nitrogen isotopic values beneath nitrate contamination sources". *Ground Water*, 36 (3): 418–426.

Ford, D.C., & Williams, P. (2007) *Karst hydrogeology and geomorphology*. Wiley, West Sussex

García, A.O., (2008) *Materia orgánica (MOS) y su papel en la lucha contra la degradación del suelo*. XI Congreso Ecuatoriano de la Ciencia del Suelo. Quito, Ecuador.

Gerardi, M. (2002) *Nitrification and denitrification in the activated sludge process*. WileyInterscience. Nueva York. Estados Unidos.

- Gherardi, F., Barbaresi, S., Vaselli, O., & Bencini, A. (2002) "A comparison of trace metal accumulation in indigenous and alien freshwater macro-decapods". *Marine and Freshwater Behaviour and Physiology*, 35, 179–188-
- González, J. C., Carrión, J. M. J., Yam, O.G., & Díaz C. L. (2008) "Contaminación de la Bahía de Chetumal por metales pesados, materia orgánica y nutrientes producidos por las descargas de aguas residuales municipales". *Caos Conciencia*, 1: 5-11.
- Gormly, J. R., & Spalding, R. F. (1979) "Sources and concentrations of nitrate-nitrogen in ground water of the Central Platte Region, Nebraska". *Ground Water*. 17: 291-301.
- Graening, G., & Brown, A. (2003) "Ecosystem dynamics and pollution effects in an Ozark Cave stream". *Journal of the american water resources association*, 1497- 1507.
- Gröcke, D.R., Schimmelmann, A., Elias, S., & Miller, R.F., (2006) "Stable hydrogen-isotope ratios in beetle chitin: Preliminary European data and reinterpretation of North American data". *Quaternary Science Reviews*, 25: 1850–1864.
- Hall, F. G., (1936) "Physical and chemical survey of cenotes of Yucatán". Carnegie Institute Washington Publications, 457: 5-16.
- Heaton, T.H.E., (1986) "Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere—a review". *Chemical Geology*, 59(1): 87–102.
- Hernández-Terrones, L., Rebolledo-Vieyra, M., Merino-Ibarra, M., Soto, M., Le-Cossec, A., & Monroy-Ríos, E. (2010) "Groundwater Pollution in a Karstic Region (NE Yucatan): Baseline Nutrient Content and Flux to Coastal Ecosystems". *Water, Air, & Soil Pollution*, 218(1-4): 517-528.

Hickey, M.B.C., Fenton, M.B., MacDonald, K.C., & Soulliere, C. (2001) "Trace elements in the fur of bats (Chiroptera: vespertilionidae) from Ontario and Quebec, Canada". *Buletin. Environmental. Contamination Toxicol.* 66 (6): 699-706.

Hill C.A. & Forti P. (2007) "Cave mineralogy and the NSS: Past present and future". *Journal of Cave and Karst Studies*, 69(1): 35-45.

Horowitz, A.J. (1991) *A primer on sediment-trace element chemistry*. United States Geological Survey, Denver.

INEGI, 2009, Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos José María Morelos, Quintana Roo.

INEGI, 2017, Anuario estadístico y geográfico de Quintana Roo 2017

Irola-Sansores, E. D., Almazán-Becerril A., Hernández-Terrones L. M., Ortega-Camacho D., Escobar-Morales S. & Delgado-Pech B. (2013) "Limitación por fósforo de la biomasa fitoplanctónica en cenotes de la península de Yucatán". En: A.V. Botello, J. Rendón von Osten, J. A. Benítez y G. Gold-Bouchot (eds.). Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental: diagnóstico y tendencias. UAC, UNAM-ICMVL, CINVESTAV-Unidad Mérida, 51-64

Isphording, W.C., (1975) "The physical geology of Yucatan" *Gulf Coast Association of Geological Societies Transactions*, 25: 231-262.

Kemp, A.L., & Thomas, R. L. (1976). "Impact on man's activities on the chemical composition in the sediments of lakes Ontario, Erie, and Huron", *Water air Soil Pollut*, 5: 469-490.

- Kendall, C. & Caldwell, E.A. (1998) "Fundamentals of isotope geochemistry, in Isotope Tracers in Catchment Hydrology (eds C. Kendall, and J.J. McDonnell)", *Elsevier*, Amsterdam, 51–86
- Khedidja, A., & Boudoukha, A. (2016) "L'aquifere Superficiel de Tadjnanet-Chelghoum laid (Nord-Est Algerien)". *Larhyss Journal*, 28:181-197.
- Kreitler, C.W., & Jones, D.C. (1975) "Natural soil nitrate: The ause of the nitrate contamination of ground water in Runnels County, Texas". *Ground Water*, 13 (1): 53–61.
- Logan, J. & Traina, S.J. (1993) "Trace metal in agricultural soils". *Metals in Grounwater* Editores: Allen,H.E., Perdue, E.M. y Brown, D.S. Lewis Publishers. U.S.A.
- Loska, K., Cebula, J., Pelczar J., Wiechula D., & Kwapilinski. (1997). "Use of Enrichment, and Contamination Factors Together with Geoaccumulation Indexes to Evaluate the Content of Cd, Cu and Ni in the Rynik Water Reservoir in Poland". *Water, Air, and Pollution*. 93: 347-365.
- Lucas, I.A.M., & Lodge, G.A. (1967). *Alimentación de lechones*. Editorial Acribia. España.
- Manoj, K., & Padhy, P.K. (2014) "Distribution, Enrichment and Ecological Risk Assessment of Six Elements in Bed Sediments of a Tropical River, Chottanagpur Plateau: A Spatial and Temporal Appraisal". *Journal of Environmental Protection*, 5: 1419-1434.
- Marín, B., Valladon, M., Polve, M., & Monaco, A. (1997) "Reproducibility testing of sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively couple plasma-mass spectrometry". *Analytica Chimica Acta*, 342: 91-112.

- Marin, L. E., Steinich, B., Pacheco, J., & Escolero, O. A. (2000) "Hydrogeology of a contaminated sole-source karst aquifer, Mérida, Yucatán, Mexico". *Geofísica Internacional*, 39 (4): 359-365.
- McFarlane, D. A., Keeler, R.C., & Mizutani, H. (1995). "Ammonia volatilization in a Mexican bat cave ecosystem". *Biogeochemistry*, 30: 1-8
- Medina, R. G., Zetina, C.M., Comas, M.B., & Pat, R. C. (2004). "Concentración de Cd, Cr, Cu y Pb en sedimentos y en tres especies de pepino de mar (*clase holothuroidea*) de las costas del Estado de Yucatán, México". *Ingeniería*, 8 (2): 7-19.
- Metcalf, C.D., Beddows, P.A., Gold, G., Metcalfe, T.L., Li, H., & van Lavieren, H. (2011). "Contaminants in the coastal karst aquifer system along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Mexico". *Environmental Pollution* 159: 991-997
- Mickleburgh, S.P., Hutson, A.M., Racey, P.A. (2002). "A review of the global conservation status of bats". *Oryx* 36, 18–34.
- Mikoa, S., Dumb, G., & Prohic, E. (1999) "Evaluation of terra rossa geochemical baselines from Croatian karst regions". *Journal of Geochemical Exploration* 66:173–182.
- Mizutani, H., McFarlane, D.A., & Kabaya, Y. (1992). "Carbon and nitrogen isotopic signatures of bat guanos as a record of past environments". *Mass Spectroscopy*, 40: 67–82.
- NMX-AA-036-SCFI-200. Análisis de agua. Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. Comisión Nacional del agua.

NOM-127-SSA1 (1994). Norma Oficial Mexicana. Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

NOM-059-SEMARNAT-2010. Semarnat. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 2010. Norma Oficial Mexicana. Diario Oficial de la Federación (DOF), jueves 30 de diciembre de 2010.

Onac, B., & Forti, P. (2011) "Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview". *International Journal of Speleology*, 40:79–98.

Oregon Department Of Agriculture. (2016). "Bat Guano: Definition and Characteristics".

Pacheco, J.G, &. Cabrera A. S, (2003) "Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas". *Ingeniería*, 7(2): 47-54.

Pacheco, J.G, &. Cabrera A. S, (2002) *Calidad del agua subterránea en el estado de Yucatán después del huracán Isidore*. Compañía Editorial de la Península, S.A. de C.V. pp- 144

Palomino, B. &. López, A. (2011) "Ecoturismo Indígena en Quintana Roo, México. Estudio de Caso Kantemó". *Book of proceedings*. Vol 1. International Conference on Tourism and Management Studies. Algarve.

Parkhurst, D.L., & Appelo, C.A.J. (1999) User's guide to PHREEQC (versión 2)- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, Water-Resources investigation report99-4259, Washington D.C.

- Perry E. C., Marín L. E., McClain, J., & Velazquez, G. (1996) "The ring of cenotes (sinkholes) in northwest Yucatan, Mexico: its hydrogeologic characteristics and possible association with the Chicxulub impact crater". *Geology* 23:17–20
- Petersen, J. C., J. C. Adamski, R. W. Bell, J. V. Davis, S. R. Femmer, D. A. Freiwald, & Joseph, R. L. (1998) *Water Quality in the Ozark Plateaus*. U.S. Geological Survey Circular, 1158.
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T., & Vance, G. F. (1994) *Soils and Environmental Quality*. Boca Raton, F.L.: Lewis Publishers.
- Post, D. M., Layman, C. A., Arrington, D. A., Takimoto, G., Quattrochi, J., & Montaña, C. G. (2007) "Getting to the fat of the matter: models, methods and assumptions for dealing with lipids in stable isotope analyses". *Oecologia*, 152- 179.
- Pohlman, J. W., Iliffe, T. M., & Cifuentes, L.A. (1997) "A stable isotope study of organic cycling and the ecology of an anchialine cave ecosystem". *Marine Ecology Progress Series*, 155: 17-27.
- Poulson, T. (1976) Management of biological resources in caves. Proceedings of the 1st National Cave Management Symposium. Speleobooks, Albuquerque, New Mexico. 146.
- Pribyl, D., W. (2010) "A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor". *Elsevier, Geoderma*, 156: 75-83.
- Rapport, D.J., Regier, H.A., & Hutchinson, T.C., (1985) "Ecosystem behavior under stress". *American Naturalist* 125, 617-640.

- Rapport, D.J., Bohm. G., Buckinham, D., Cairns, J., Costanza, R., Karr, J.R., Kruijf, H.A.M., Levins, R., McMichael, A.J., Nielsen, N.O., & Whitford, W.G. (1999) "Ecosystem Health: The Concept, the ISEH, and the Important Task Ahead". *Blackwell Science, Inc.* 5 (2): 82-90.
- Raygoza, M., Güemez, F., & Flota, N., (2014) *Situación Actual y Desafíos que Enfrentan los Productos Turísticos: Estudio de Caso La Cueva de las Serpientes Colgantes, Kantemó*. Congreso de Investigación Turística Aplicada. Factores condicionantes para la sostenibilidad del turismo comunitario. Universidad de Guadalajara.
- Reinfelder J. R., Fishher, N.S, Luoma, S.N., Nichols, J.W., & Wang, W.X. (1998) "Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach". *The Science of the Total Environment*, 219:117-135.
- Salvarina, I., Yohannes, E., Siemers, B.M., & Koselj, K., (2013) "Advantages of using fecal samples for stable isotope analysis in bats: evidence from a triple isotopic experiment". *Rapid communications in Mass Spectrometry*, 27: 1945-1953.
- Sánchez-Sánchez, J.A., Álvarez-Legorreta, T., Pacheco-Ávila, J.G., González-Herrera, R.A., & Carrillo-Briebiezca, L. (2015) "Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del sur del Estado de Quintana Roo, México". *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 32 (1): 62-76.
- Shahack-Gross R, Berna F, Karkanas P, & Weiner S (2004) "Bat guano and preservation of archaeological remains in cave sites". *Journal Archaeological Science*, 31: 1259–1272
- Sridhar, K. R., Ashwini, K.M., Seena, S., & Sreepada, K.S. (2006). "Manure Qualities of Guano of Insectivorous Cave Bat *Hipposideros speoris*". *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, (6): 103-110.

- Schimmelmann, A., DeNiro, M.J., Poulicek, M., Voss-Foucart, M.F., Goffinet, G., & Jeuniaux, C. (1986) "Stable isotope composition of chitin from arthropods recovered in archaeological contexts as palaeoenvironmental indicators". *Journal of Archaeological Science*, 13: 553–566.
- Stankiewicz, B.A., Poinar, H.N., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., & Poinar, G.O. (1998) "Chemical preservation of plants and insects in natural resins, in Proceedings" *Biological Sciences*, 265: 641–647.
- Steinich B., Velázquez G., Marín L.E., & Perry E.C. (1996) "Determination of the ground water divide in the karst aquifer of Yucatan, Mexico, combining geochemical and hydrogeological data". *Geofísica Internacional*. 35 :153–159.
- Suárez-Morales, E., & Rivera-Arriaga, E. (2000) "The aquatic fauna of karstic environment in the Yucatan Peninsula, Mexico: an updated overview", en Gutiérrez-Aguirre M., 2007, Biología y calidad del agua del acuífero norte de Quintana Roo: *Teoría y Praxis*, 135-141.
- Tamayo, D.T., Sosa, M. a., & Munguía A.G. (2016). "Turismo alternativo: ¿actividad para el desarrollo a nivel local o para la sustentabilidad ambiental". 21° Encuentro Nacional sobre Desarrollo Regional en México. Mérida, Yucatán. AMECIDER – ITM.
- Tomilson, D.C., Wilson, D.J., Harris C.R., & Jeffrey, D.W. (1980). "Problem in Heavy Metals in Estuaries and the Formation of Pollution Index" *Helgolander Meeresuntersuchungen*, 33 (1-4): 566-575.
- Turekian, K.K., & Wedepohl, K.H. (1961) "Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust". *Geological Society of America bulletin*, 72: 175-192.

- Velázquez G (1995) *Estudio geoquímico del anillo de cenotes, Yucatán* [Geochemical study of the enotes ring, Yucatan]: MSc thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico, 77.
- Watson, J., (1997) *Guidelines for cave and karst protection*. International Union for Conservation of Nature, Gland Switzerland.
- Wedepohl, K.H. (1995) "The composition of the continental crust". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (7): 1217- 1232.
- Wood, P.J, Gunn, J., & Rundle, S. (2008) "Response of benthic cave invertebrates to organic pollution events". *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 18 (6):909–922.
- Weiner E. R., (2013). *Applications of Environmental Aquatic Chemistry. A practical guide*, 3ª Edición. Florida, E. U. A.: Taylor & Francis Group.
- Whittemore C.T. & Elsey F.W.H. (1978). *Alimentación práctica del cerdo*. 1º edición. Editorial Aedos. España.
- Whitehead, D.C., Bristow, A.W., (1990). "Transformations of nitrogen following the application of 15N-labelled cattle urine to an established Grass Sward". *Journal of Applied Ecology*, 27, 667-678.
- Wurster, C.M., Munksgaard, N., Zwart, C., & Bird, M. (2015) "The biogeochemistry of insectivorous cave guano: a case study from insular Southeast Asia". *Biogeochemistry*, 124: 164–175.

Yoshimoto, S. (2013) "Dynamics of Groundwater Nitrates in Limestone Aquifer of the Southern Okinawa Island". *Resources Engineering Division*, 59-105.

Zucal, J., Pikula, J., & Bandouchova., H. (2015) "Bats as bioindicators of heavy metal pollution: history and prospect". *Elsevier. Mammalian Biology*, 80: 220-227.