



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Ciencias del Agua

**PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS DE UN ACUÍFERO  
KÁRSTICO, CUANTIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE  
ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTO POR EXTRACCIÓN  
QUÍMICA SECUENCIAL: RESERVA ESTATAL  
HIDROGEOLÓGICA ANILLO DE CENOTES, YUCATÁN**

Tesis que presenta

TONATIUH SÁNCHEZ AHUACTZIN

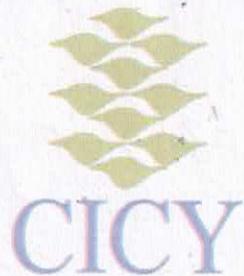
En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
Ciencias del Agua**

Cancún, Quintana Roo, México

Diciembre 2016

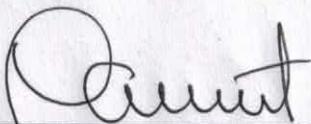
*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN CIENCIAS DEL AGUA*



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Tonatiuh Sánchez Ahuactzin titulado "PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS DE UN ACUÍFERO KÁRSTICO, CUANTIFICACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTO POR EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL: RESERVA ESTATAL HIDROGEOLÓGICA ANILLO DE CENOTES, YUCATÁN fue realizado en la Unidad de Ciencias del Agua, en la línea de investigación de Calidad y Uso Sostenible del Agua, laboratorio de Hidrogeoquímica y Calidad de Agua del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección de la Dra. Laura Margarita Hernández Terrones, perteneciente al Programa de Posgrado en Ciencias del Agua del Centro.

Atentamente,

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Manuel Martínez Estévez  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 12 de diciembre de 2016

Cancún, Quintana Roo, México; a 12 de Diciembre de 2016

## **DECLARACIÓN DE 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, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se regirán 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.



---

Tonatiuh Sánchez Ahuactzin

## **AGRADECIMIENTOS**

Al posgrado en ciencias del agua del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por haberme aceptado para realizar mis estudios de maestría.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar la Maestría en Ciencias del Agua.

A la Dra. Laura Margarita Hernández Terrones por haber aceptado ser mi asesora de investigación, por la orientación, el apoyo y la gestión realizada para que se pudiera concluir mi trabajo de investigación y por el tiempo, energía y paciencia para atender mis inquietudes y necesidades como estudiante.

A los investigadores que formaron parte de mi comité revisor de tesis por haber enriquecido mi trabajo con sus diversos comentarios y observaciones: Dra. Ofelia Morton Bermea, Dr. José Luis Andrade Torres, Dr. Luis Martínez y al Dr. Mario Rebolledo Veyra a quien además le agradezco por apoyarme con el trabajo de campo y por compartirme de sus conocimientos en cuanto a geología y al área de estudio.

A los técnicos de investigación, especialmente a la Quím. Daniela Ortega Camacho por apoyarme en el trabajo de campo, trabajo de laboratorio y por explicarme diversos temas de química analítica y ambiental que me fueron de mucha utilidad durante el análisis de mis muestras y el análisis de los resultados. Al Biol. Augusto Cervantes Ontiveros, al M. en C. José Estrada Contreras, M. en C. Luisa Andrade Gómez, y al M. en C. Sergio Escobar Morales por su apoyo durante el trabajo de campo. Agradezco a la M. en C. Cinthya Denisse Grimaldo Hernández y a la M. en C. Gabriela Rosiles González por prestarme material y equipo de laboratorio a su cargo.

A la Dra. Cecilia Hernández Cepeda quien como Coordinadora del programa me atendió y resolvió mis dudas referentes a los distintos trámites que me competían como estudiante.

A los investigadores que fueron parte de mi formación en las diversas asignaturas: Dra. Almendra Villela y Mendoza, Dr. Antonio Almazán Becerril, Dr. Diego Armando Casas Beltrán, Dr. Ismael Orozco Medina, Dr. Jesús Alvarado Flores, Dr. José Adán Caballero Vázquez, Dra. Laura Margarita Hernández Terrones, Dr. Mario Rebolledo Veyra, Dra. Mónica Yanelli Pérez Ramírez y a la Dr. Rosa María Leal Bautista.

A mis compañeras de generación María del Pilar Romero Sierra y Myrna Lilí López Monzalvo por ser parte de mi equipo de trabajo y compartir conmigo jornadas de trabajo de campo y de laboratorio. También agradezco a Cesar Ignacio Hernández Flores, Gerardo Ávila Torres y Nazario Adon Flores Cuevas con quien compartí varias horas de clases y buenos momentos como amigos.

## **DEDICATORIA**

El producto de mi esfuerzo y dedicación es para mi familia, en quienes encuentro mi fortaleza día a día. A mis padres Ángeles y Jesús, quienes desde la distancia siempre me estuvieron acompañando y animando a lograr mis metas, también a mi hermano Eliud y su esposa Verónica quienes junto con mis sobrinos Ángel, Daniel y Jhonatan me motivaron para concluir este trabajo de la mejor manera. Así mismo este logro se lo dedico a Ariana, por ser una excelente mujer, una maravillosa pareja y por acompañarme en esta etapa de mi vida, en la que sin el amor y apoyo incondicional difícilmente hubiera podido salir adelante solo.



# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL.....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.2 ANTECEDENTES.....	4
1.3 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN .....	7
1.4 HIPÓTESIS.....	7
1.5 OBJETIVOS .....	7
1.5.1 GENERAL .....	7
1.5.2 ESPECÍFICOS .....	8
1.6 REFERENCIAS.....	9
<b>CAPÍTULO II. HYDROGEOCHEMISTRY OF A KARST AQUIFER: “THE RING OF CENOTES”, YUCATAN, MEXICO.....</b>	<b>15</b>
INTRODUCTION .....	16
METHODOLOGY .....	17
<i>Physicochemical analysis</i> .....	18
RESULTS .....	18
<i>Physicochemical parameters measurement in situ</i> .....	18
<i>Major and minor ions</i> .....	18
DISCUSSION.....	19
<i>Physicochemical parameters</i> .....	19
<i>Geochemical composition of groundwater</i> .....	20
<i>Ionic ratios</i> .....	22
<i>Indices of base exchange-Chloro Alkaline (CAI1 and CAI2)</i> .....	24
<i>Mixing model</i> .....	24
<i>Saturation index</i> .....	26
CONCLUSION .....	27
REFERENCES .....	28
<b>CAPÍTULO III. EVALUACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DE UN ACUÍFERO KÁRSTICO POR EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL .....</b>	<b>43</b>
3.1 INTRODUCCIÓN .....	43
3.2 METODOLOGÍA .....	44
3.3 RESULTADOS.....	50
3.4 DISCUSIÓN .....	57
3.5 REFERENCIAS.....	62
<b>CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>68</b>
4.1 DISCUSIÓN GENERAL .....	68
4.2 CONCLUSIONES GENERALES.....	71
4.3 REFERENCIAS.....	73
<b>ANEXOS .....</b>	<b>76</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Sampling sites location	35
<b>Figura 2.</b>	Piper diagram of groundwater composition	35
<b>Figura 3.</b>	Diagram of the a) $\text{rso}_4/\text{rcl} \times 1000$ ratio, and b) $\text{rcl}/\text{rhco}_3$ ratio. Dash line indicates seawater a) $\text{rso}_4/\text{rcl} \times 1000$ ratio, and b) range of $\text{rcl}/\text{rhco}_3$ ratios for freshwater	36
<b>Figura 4.</b>	Diagram of the $\text{rmg}/\text{rca}$ ratio vs $\text{hco}_3^-$ . Dash lines symbolize $\text{rmg}/\text{rca}$ ratios range for freshwater	37
<b>Figura 5.</b>	Scatter diagram of the $\text{rna}/\text{rcl}$ ratio. Dash line symbolizes that $\text{na}^+$ and $\text{cl}^-$ have the same source	37
<b>Figura 6.</b>	Relations of a) $\text{ca}^{2+} + \text{mg}^{2+}$ vs $\text{hco}_3^-$ , b) $\text{ca}^{2+} + \text{mg}^{2+}$ vs $\text{so}_4^{2-} + \text{hco}_3^-$ , c) ion exchange chemistry of groundwater. A) dash line symbolizes that carbonate and evaporitic minerals dissolution are the sole ( $\text{ca}^{2+}$ and $\text{mg}^{2+}$ ) source, and b) that carbonate mineral dissolution is the only ( $\text{ca}^{2+}$ and $\text{mg}^{2+}$ ) source	38
<b>Figura 7.</b>	Distribution of CAI 1 vs CAI 2 in the two ion exchange types	38
<b>Figura 8.</b>	Change in a) $\delta\text{ca}$ , $\delta\text{mg}$ and $\delta\text{na}$ , b) $\Delta\text{SO}_4$ and $\Delta\text{HCO}_3$ in study sites	39
<b>Figura 9.</b>	Saturation index (SI) for anhydrite, aragonite, calcite, celestite, dolomite and gypsum in the study sites	40
<b>Figura 10.</b>	Correlation between calcite and dolomite saturation index in the study sites	40
<b>Figura 11.</b>	Localización de los cenotes estudiados: Noh Mozon, Teabo, Calcuch, y Chelentun en la zona de Reserva Hidrogeológica	45
<b>Figura 12.</b>	Fotografías que muestran a) el trabajo de los buzos en un cenote para colectar el núcleo de sedimento, b) un esquema de la localización de cada núcleo colectado en el colapso del cenote, y c) un ejemplo de núcleo antes de colocarlo en nitrógeno líquido	46
<b>Figura 13.</b>	Fotografías de los núcleos de sedimento colectados en cada cenote, Cal= Calcuch, Che= Chelentun, Noh= Noh Mozon, Tea= Teabo (1: superior, 2: inferior)	47
<b>Figura 14.</b>	Factor de enriquecimiento para cada elemento traza en las muestras de sedimento, calculado con respecto al valor del elemento en la corteza terrestre	53
<b>Figura 15.</b>	Proporción de elemento traza en las fases de extracción a) Cd, b) Cr, c) Cu, d) Li, e) Ni, f) Pb, g) Sr, h) Zn, para cada muestra de sedimento (1: superior, 2: inferior)	55
<b>Figura 16.</b>	Distribución de fracciones residual y no-residual para cada elemento en los sedimentos estudiados	60

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b>	Results of the measurements <i>in situ</i> . (1: sampling campaign 2015; 2: sampling campaign 2016)	41
<b>Tabla 2.</b>	Major and minor ions concentrations (1: sampling campaign 2015; 2: sampling campaign 2016)	42
<b>Tabla 3.</b>	Método de extracción química secuencial utilizado (Tessier et al., 1979)	49
<b>Tabla 4.</b>	Concentración de elementos traza total por sitio en los sedimentos analizados (posición del núcleo con respecto al colapso del cenote: 1=superior, 2=inferior)	50
<b>Tabla 5.</b>	Concentraciones de elementos traza en sedimentos lacustres y carbonatados, en la corteza de la Tierra y los establecidos en las normas Europeas. (Concentraciones en ppm)	51
<b>Tabla 6.</b>	Matriz de correlación para los elementos traza en las muestras de sedimento (n=13; <b>negritas</b> P<0.05000)	52
<b>Tabla 7.</b>	Distribución de la proporción de elementos traza en las diferentes fracciones (<10% no se reporta; 10-20% en <i>italica</i> ; 20-40% <u>subrayado</u> ; >40% <b>indicado en negritas</b> )	56

## RESUMEN

La Península de Yucatán es una plataforma carbonatada en la que el proceso de karstificación ha propiciado la formación de dolinas, localmente conocidas como cenotes. Los cenotes se encuentran ampliamente distribuidos por la Península de Yucatán siendo notable la alineación de éstos en el anillo del cráter de Chicxulub. En este trabajo de tesis se describen procesos hidrogeoquímicos; se determina la composición química del agua subterránea en cenotes de la zona de reserva hidrogeológica Anillo de Cenotes, la cual es del tipo Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>. Las relaciones iónicas, el cálculo de la mezcla conservativa y el cálculo de deltas iónicos permiten afirmar que no existe intrusión salina. Se identifica la influencia de evaporitas para algunas muestras y se pone en evidencia la influencia del intercambio iónico en la composición química del agua. El cálculo de los índices de saturación muestra que los minerales carbonatados (calcita y dolomita) están cerca del equilibrio, y que el intercambio iónico puede ser lo suficiente significativo como para alterar el estado de equilibrio entre la calcita y dolomita. Por otra parte, los minerales evaporíticos (yeso y anhidrita) están subsaturados por lo que el agua subterránea posee la capacidad de disolver dichos minerales. Respecto a los elementos traza, las concentraciones obtenidas fueron similares o menores a las reportadas para otros ambientes acuáticos de la Península de Yucatán, a excepción del Ni, elemento que junto con el Pb presentan el mayor enriquecimiento en los sedimentos estudiados. El método de extracción química secuencial permite identificar la forma en que se encuentran distribuidos los elementos traza en el sedimento. Los elementos traza se distribuyen en las diferentes fracciones siguiendo el orden: Residual>Materia orgánica>Carbonatos>Intercambiable>Soluble al agua. De acuerdo a la distribución de los elementos traza en el sedimento, la estabilidad disminuye en el siguiente orden: Cd>Li>Ni>Pb>Zn>Cr>Cu>Sr. Las fracciones residual y asociada a materia orgánica son dominantes, indicando una baja movilidad de los elementos traza en el sedimento, y no existen las condiciones para que estos elementos puedan ser liberados al agua. Los factores de control identificados son: las condiciones oxidativas, la disminución de pH y cambios en la composición iónica.

## ABSTRACT

The Yucatan Peninsula is a karstic sedimentary platform with Cenozoic carbonates rocks, the karstification process promotes the doline formation, locally named “cenotes”. The “cenotes” are distributed in the Yucatan Peninsula, some of them aligned to the Chicxulub crater. In this study, the hydrogeochemistry processes are described; the chemical composition of the “Reserva Hidrogeológica Anillo de Cenotes” sinkholes groundwater is established as Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> type. The absence of seawater intrusion is confirmed in the study site using the ionic ratio, conservative mixing and ionic delta calculations. The evaporites influence is identified for some samples and the ionic exchange influence on the water chemical composition is evidenced. The carbonate minerals (calcite and dolomite) are close to equilibrium, and the ionic exchange is significant enough to modify the relationship between calcite and dolomite. Evaporitic minerals (gypsum and anhydrite) are subsaturated; thus the groundwater has the capacity to dissolve these minerals. Three main processes occur in the study sites: a) calcite precipitation, b) dolomite dissolution, and c) ionic exchange. Regarding the trace elements, the concentrations are similar or lower than the concentrations reported in other aquatic environments of the Yucatan Peninsula, except the Ni concentrations. The sediments are enriched in Ni and Pb. The sequential extraction method is efficient to identify the form in which the trace elements are distributed in the sediment, and follow the order: Residual>Organic matter>Carbonates>Exchangeable>Water-soluble. According to trace element distribution in the sediments, the stability decrease in the order: Cd>Li>Ni>Pb>Zn>Cr>Cu>Sr. The residual and bound to organic matter fractions are dominant, suggesting the low mobility of trace elements in sediments, and concluding that no conditions are present for the trace elements release to the water. The controlling factors identified are: oxidative conditions, the pH decrease and ionic composition changes.



## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN GENERAL

### 1.1 INTRODUCCIÓN

El agua subterránea en cantidad y calidad es un recurso fundamental para el funcionamiento de los ecosistemas, además de que es imprescindible en el desarrollo de las personas. Su aprovechamiento ha facilitado el desarrollo social, crecimiento económico y ha mejorado la seguridad alimentaria. La extracción de agua para abastecimiento ha provocado que los niveles freáticos se vean afectados, que exista una degradación de los ecosistemas y un deterioro en la calidad del agua (Gleeson *et al.*, 2010, 2015). El entendimiento y mitigación de los tres últimos aspectos adquieren mayor relevancia en aquellas poblaciones que son más dependientes del agua subterránea (Foster y Vairavamoorthy, 2013).

El problema más urgente al que se enfrenta la sociedad a nivel mundial es el deterioro de la calidad del agua subterránea y, plantea la necesidad de proveer mayor protección a la calidad y cantidad de agua subterránea mediante la creación de reservas hidrogeológicas, con el propósito de garantizar el abastecimiento de agua para futuras generaciones (De Marsily, 1994).

Aproximadamente entre 20 a 25 % de la población a nivel global depende en gran medida o enteramente del agua subterránea obtenida de formaciones kársticas, de tal forma que la creciente presión sobre este recurso, evidencia la necesidad de un manejo sustentable que asegure su disponibilidad (Ford y Williams 2007).

El término karst es usado para describir al tipo de paisaje que aloja el agua subterránea, desarrollado principalmente por un proceso de disolución de roca carbonatada, cuyos principales minerales son aragonita, calcita y dolomita. Considerando las características que propician a este tipo de acuíferos, se conocen como acuíferos kársticos o acuíferos carbonatados (Hanshaw y Back, 1979; Back y Baedecker, 1989; Bakalowicz, 2005; Ford y Williams, 2007; Worthington, 2011; Fratesi, 2013).

En regiones con acuíferos kársticos, de manera general, la cantidad de agua no debería representar un problema, dado que la alta porosidad y permeabilidad implican una alta infiltración del agua de lluvia, no obstante su calidad, medida mediante los parámetros físicos-químicos que la regulan, debe de recibir especial atención.

Existen tres aspectos principales que regulan las características químicas del agua: la precipitación atmosférica, el ambiente geológico y la evaporación-cristalización (Gibbs, 1970). Considerando que en los acuíferos kársticos el agua subterránea actúa en la disolución de la roca, los principales iones disueltos provienen de la composición mineralógica de la región de estudio. Back y Baedecker (1989) indican que pequeños cambios en la mineralogía pueden hacerse visibles como cambios mayores en la composición química del agua.

El proceso de disolución de las rocas carbonatadas resulta de la acción del dióxido de carbono y del agua (Bakalowicz, 2005; Fratesi, 2013). Cuando el dióxido de carbono es disuelto en el agua las siguientes especies químicas coexisten:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , y al disolverse la roca carbonatada son puestos en solución los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ . Dentro de la dinámica de estos iones, en áreas de recarga de acuíferos carbonatados, las altas concentraciones de  $\text{CO}_2$  y el bajo contenido de sólidos disueltos promueven la disolución de calcita, dolomita y yeso, y en la medida que el agua se satura con respecto a la calcita ( $\Omega_{\text{calcita}} > 5$ ), ésta comienza a precipitar, pudiendo además ocurrir un proceso de dedolomitización en respuesta a la disolución de yeso, propiciando el aumento de la concentración de  $\text{SO}_4^{2-}$  y la precipitación de calcita (Hanshaw y Back, 1979).

De esta forma los iones disueltos en agua subterránea proveniente de los acuíferos carbonatados se ajusta a las distintas clasificaciones en las que el  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  figuran como iones o constituyentes mayoritarios al lado de iones como el  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , cuyo origen puede asociarse a la precipitación atmosférica o agua marina (Domenico y Schwartz, 1997; Langmuir, 1997; Novotny, 2002; Custodio y Llamas, 2011). La importancia de estos iones radica en que al representar casi la totalidad de los iones disueltos, en ellos se fundamentan la mayor parte de los aspectos químicos e hidrogeoquímicos (Custodio y Llamas, 2011).

Por otro lado, existen compuestos o elementos que puede afectar el balance natural de los sistemas acuáticos y, de acuerdo a Förstner y Wittmann (1983), se clasifican en nutrientes y compuestos persistentes. Dentro de los invariantes se encuentran los elementos traza, mismos que no suelen ser transformados o eliminados por procesos naturales y por tal razón se acumulan en los sedimentos, bajo ciertas condiciones

(cambios de pH por ejemplo), pueden ser liberados y tener un efecto en la calidad del agua.

Los elementos traza son 68 componentes de la corteza terrestre cuya concentración para cada uno es menor a 0.1% y representan el 0.6% del total de los elementos químicos (Alloway, 1990). Entre estos elementos, se seleccionó el cadmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), estroncio (Sr), litio (Li), zinc (Zn ), y el plomo (Pb), debido al potencial toxicidad en el medio ambiente de algunos de ellos. Como todos los componentes químicos de la corteza terrestre, los elementos traza intervienen en los ciclos biogeoquímicos (Nriagu y Pacyna, 1988). Estos ciclos incluyen la atmósfera, el océano, los continentes. En yacimientos terrestres se encuentra sobre todo en las rocas, los sedimentos y los volcanes.

El sedimento, por sus características químicas, físicas y biológicas, constituye un medio propicio para la acumulación de contaminantes en el medio acuático. Existen cinco mecanismos que controlan la acumulación de los elementos traza sobre los sedimentos (Tessier et al., 1979): la adsorción, la precipitación de superficie, la co-precipitación, la complejación y la absorción. Estos procesos están en constante competencia con otros procesos como la desorción, la disolución y la degradación de microorganismos, que tienden a liberar los contaminantes en la fase disuelta, aumentando así su movilidad y toxicidad. La intensidad y frecuencia de los procesos van a depender de la cantidad de partículas orgánicas y minerales presentes, pero sobretodo de algunos parámetros físico-químicos como el pH, el potencial óxido-reducción y la capacidad de intercambio catiónico (Zachara et al., 1994).

De esta forma, en el estudio y cuantificación de los elementos traza, los sedimentos tienen la capacidad de acumular e integrar las concentraciones de dichos elementos presentes en el agua; funcionando así como un registro ambiental, a partir del cual se puede evaluar el ingreso de distintas sustancias a los sistemas acuáticos (Soares et al., 1999; Ruiz-Fernández et al., 2003).

Para conocer si los elementos traza presentes en los sedimentos acuáticos pueden ocasionar un efecto en la calidad del agua, y por ende un riesgo para las poblaciones (plantas, animales, seres humanos) en los ecosistemas, es importante realizar estudios que además de determinar la concentración total del elemento, aborde las distintas

formas en la que estos se encuentran. Tessier *et al.* (1979) consideraron que no todas las formas en las que determinado elemento traza se encuentra distribuido en el sedimento representa la misma amenaza, puesto que las condiciones ambientales necesarias para su liberación son distintas; de esta forma, ellos hicieron evidente la necesidad de contar con un método que pudiera reproducir los cambios ambientales necesarios para movilizar o hacer disponible a los elementos traza en el agua, en el que proponen el método de extracción química secuencial, en donde son reproducidos distintos cambios ambientales (composición iónica del agua, pH, condiciones redox, entre otros).

En el presente trabajo, además de realizar un estudio hidrogeoquímico y cuantificar la concentración de iones mayores en agua, se realizó una cuantificación de elementos traza en el sedimento, se aplicó un método de extracción química secuencial en sedimentos con la finalidad de identificar los factores de control en cuatro cenotes localizados en el llamado “Anillo de Cenotes”, en el Estado de Yucatán.

La región de estudio corresponde a la Reserva Estatal Hidrogeológica Anillo de Cenotes. Esta reserva tiene una gran importancia para el Estado de Yucatán, se localiza en la zona de recarga del acuífero y se decretó con el propósito de garantizar el abastecimiento futuro de agua en cantidad y calidad para la zona metropolitana de la ciudad de Mérida, Yucatán (Hernández-Terrones *et al.*, 2011).

## **1.2 ANTECEDENTES**

El agua subterránea en la Península de Yucatán ha sido sujeto de estudio en diversos proyectos en los que se ha abordado su vulnerabilidad, debido a características como la alta porosidad y permeabilidad, así como por la presencia de fracturas y conductos de disolución. En la gestión y administración del agua en regiones kársticas como la Península de Yucatán, se debe poner especial énfasis en la evaluación de la calidad del agua subterránea, de tal forma que se puedan detectar cambios en las características químicas, así como evaluar patrones y tendencias de alteraciones químicas que puedan afectar al recurso hídrico. (Marín y Perry, 1994; Cabrera *et al.*, 1997; Graniel *et al.*, 1999; Marín *et al.*, 2000; Perry *et al.*, 2002; Marín *et al.*, 2003; Pacheco *et al.*, 2004; Pacheco y Cabrera, 1997; Escolero *et al.*, 2005; Bolio *et al.*, 2011; Torres *et al.*, 2014).

Los cenotes son manifestaciones del sistema kárstico que interceptan el nivel freático (Back y Hanshaw, 1970; Gaona-Vizcayno *et al.*, 1980), por lo que brindan la posibilidad de estudiar el agua subterránea. En cenotes profundos con presencia de haloclina, se han descrito procesos físicos, químicos y biológicos producto de la influencia marina. El incremento de la conductividad eléctrica derivado del aporte de sales de agua marina genera una barrera física como consecuencia del cambio de densidad. En esta zona conocida como haloclina se lleva a cabo la mezcla de agua dulce y salada e intercambio de material particulado y disuelto. La barrera física además promueve cambios en la temperatura por celdas de convección, concentración de plancton en la parte superior donde la luz y nutrientes están disponibles y la disminución del pH y producción de ambientes anóxicos derivado de la reducción de  $\text{SO}_4^{2-}$ , producción de  $\text{H}_2\text{S}$  y oxidación de materia orgánica. (Stoessell *et al.*, 1993; Socki *et al.*, 2002; Stoessell *et al.*, 2002; Šafanda *et al.*, 2005). Por otra parte, se ha evaluado el potencial de algunos cenotes como fuente de agua potable (Alcocer *et al.*, 1998); se ha determinado la influencia en la productividad de los cenotes mediante un análisis de distintas variables físicas y químicas del agua (Cervantes-Martínez *et al.*, 2002); y se ha propuesto una clasificación para los cenotes considerando los distintos aspectos físicos y químicos del agua subterránea (Schmitter-Soto *et al.*, 2002).

Por otra parte, se ha descrito la forma en que los cenotes se diferencian de otros sistemas acuáticos de la Península de Yucatán, utilizando distintas variables físicas y químicas del agua como la temperatura, pH, conductividad, oxígeno disuelto, entre otros (Pérez *et al.*, 2011); asimismo, por medio de la medición de parámetros físicos y la determinación de iones mayores ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ), y elementos traza (plomo, cadmio, níquel), se ha caracterizado y descrito al agua subterránea de distintos cenotes (Ortega-Camacho, 2011; Ayora-Domínguez, 2014). Por último, considerando las variaciones espaciales y temporales de las características físicas y químicas del agua subterránea, se ha realizado una regionalización hidroquímica (Pérez-Ceballos *et al.*, 2012).

Investigaciones realizadas en pozos de extracción ubicados principalmente alrededor de la ciudad de Mérida, ponen de manifiesto la vulnerabilidad de los cuerpos de agua subterránea a la introducción de elementos traza (Marín *et al.*, 2000; Pacheco *et al.*, 2004; Pacheco *et al.*, 2011). Dichos estudios han hecho evidente la vulnerabilidad a la

contaminación del agua y por consecuencia la afectación a la sustentabilidad de dicho recurso, ya que detectaron la presencia de elementos traza como el plomo, cadmio y cromo en concentraciones superiores a lo establecido en la norma mexicana para agua potable mexicana (NOM-127 SSA1-1994), lo que representaría un peligro para la salud si esta agua es usada para consumo humano.

Aunque los cenotes se encuentran en gran parte de la Península de Yucatán, es notable la alineación de éstos alrededor del anillo del cráter de Chicxulub y se le denomine por tal motivo como “Anillo de Cenotes”, el cual separa hidrogeológicamente a esta región del resto de la península (Perry *et al.*, 1995).

En el 2013, como resultado de la propuesta de zona de reserva hidrogeológica elaborada por Hernández-Terrones *et al.* (2011), ésta fue decretada por parte del Gobierno del Estado de Yucatán, denominándola en el Diario Oficial de la Federación como Reserva Estatal Geohidrológica Anillo de Cenotes. La Reserva se ubica en los Municipios de Seyé, Acanceh, Timucuy, Homún, Cuzamá, Tecoh, Tekit, Tahmek, Hoctún, Xocchel, Hocabá, Sanahcat y Huhí del estado de Yucatán, en tierras pertenecientes al régimen ejidal y terrenos particulares y con una superficie total de 1,312.28 km<sup>2</sup> y un volumen total de 108,200,000 m<sup>3</sup>.

Dentro de los objetivos de la reserva se plantea el desarrollo de estudios e investigaciones tendientes al manejo sustentable de la reserva (Gobierno del Estado de Yucatán, 2013). Sin embargo, la hidrogeoquímica de los iones mayores, la identificación de los elementos traza en los cenotes, así como sus factores de control, no han sido investigados en la zona, pese a que éstos pueden afectar la sustentabilidad de dicho recurso en términos de su calidad.

Asimismo, no obstante a la diversidad de estudios realizados, relacionados con la hidroquímica del agua subterránea, aún no se ha descrito en detalle los procesos que regulan o modifican las concentraciones de iones mayores en el agua, así como la forma en que las características físicas y químicas del agua subterránea pueden influir en la dinámica de los elementos traza en los cenotes.

Por tal razón, la información obtenida en el presente estudio será de gran utilidad para las acciones de gestión del agua subterránea en la zona, ya que ésta constituye la única

fuente disponible de agua para consumo del Estado de Yucatán, resaltando así la necesidad de llevar a cabo distintas estrategias que permitan identificar las condiciones actuales de la calidad del agua subterránea.

### **1.3 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN**

¿Qué procesos hidrogeoquímicos ocurren en la columna de agua de los cenotes estudiados?

¿Cómo se encuentran distribuidos los elementos traza en los sedimentos de los cenotes estudiados y cuáles son sus factores de control?

### **1.4 HIPÓTESIS**

Los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en los cenotes están influenciados por los procesos de disolución y precipitación de los minerales presentes en la roca carbonatada (calcita y dolomita), lo cual a su vez se verá reflejado en el dominio de los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{HCO}_3^-$  en la columna de agua.

Los elementos traza en sedimentos de los cenotes están asociados principalmente a los carbonatos y a la materia orgánica, y los factores de control para la liberación de dichos elementos en el agua serán una disminución de pH y la presencia de condiciones oxidantes.

### **1.5 OBJETIVOS**

#### **1.5.1 GENERAL**

Realizar una caracterización hidrogeoquímica, identificar los procesos que regulan o modifican las concentraciones de iones mayores en el agua, determinar la concentración y distribución de los elementos traza en el sedimento, e identificar los factores de control en cenotes localizados dentro los municipios de la Reserva Hidrogeológica Anillo de Cenotes.

### **1.5.2 ESPECIFICOS**

- Caracterizar mediante parámetros físicos y químicos el agua subterránea de los cenotes
- Identificar y describir los procesos hidrogequímicos que ocurren en el agua de los cenotes de estudio
- Determinar la concentración total de los elementos (Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr y Zn), en los sedimentos (fracción <63 µm) y calcular el factor de enriquecimiento
- Seleccionar y adaptar un método de extracción química secuencial
- Realizar un fraccionamiento y cuantificación de elementos traza en el sedimento por extracción química secuencial
- Identificar los factores de control de los elementos traza en el sedimento, de acuerdo a los resultados obtenidos en la extracción química secuencial

## **1.6 REFERENCIAS**

- Alcocer, J., Lugo, A., Marín, L. E. y Escobar, E. (1998). Hydrochemistry of waters from five cenotes and evaluation of their suitability for drinking-water supplies, northeastern Yucatan, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 6(2), 293–301.
- Alloway, B. J. (1990). The origins of heavy metal in soils, in: Alloway, B.J. (ed), *Heavy metals in soils*. Blackie, Glasgow, pp. 29-39.
- Ayora-Domínguez, M. E. (2014). Caracterización del agua en cenotes localizados en dos zonas del anillo de cenotes. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán. 104 p.
- Back, W., & Hanshaw, B. B. (1970). Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. *Journal of Hydrology*, 10, 330-368.
- Back, W. y Baedecker, M. J. (1989). Chemical hydrogeology in natural and contaminated environments. *Journal of Hydrology*, 106(1-2), 1–28.
- Bakalowicz, M. (2005). Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeology Journal*, 13, 148–160.
- Bolio, E., Bautista, F. y Pacheco, J. G. (2011). Uso de la metodología EPIK para determinar la vulnerabilidad del agua subterránea a la contaminación en Yucatán, México. *Teoría Y Praxis*, 9, 55–72.
- Brunner, D., Staehelin, J., Rogers, H. L., Kohler, M. O., Pyle, J. A., Hauglustaine, D., Jourdain, L., Berntsen, T. K, Gauss, M., Isaksen, I. S. A, Meijer, E., Van Velthoven, P., Pitari, G., Mancini, E., Grewe, V., Sausen, R., (2003). An evaluation of the performance of chemistry transport models by comparison with research aircraft observations. Part 1: Concepts and overall model performance. *Atmospheric Chemistry and Physics* 3, 1609-1631.

- Cabrera, A., Pacheco, J., Cuevas, E., Ramírez, J., Comas, M. y Cámara, A. (2002). Hidrogeoquímica del agua que subyace a la JAPAY I, en Mérida, Yucatán, México. Ingeniería, 6(3), 29–40.
- Cervantes-Martínez, A., Elías-Gutiérrez, M., y Suárez-Morales, E. (2002). Limnological and morphometrical data of eight karstic systems “cenotes” of the Yucatan Peninsula, Mexico, during the dry season (February-May, 2001). Hydrobiologia, 482, 167-177.
- Custodio, E. y Llamas, M.R. (2011). *Hidrología subterránea*. Ediciones Omega, Barcelona. 1157 pp.
- De Marsily, G. (1994). Hydrogeological nature reserves? In Future Groundwater at risk. In: Proceedings of the Helsinki Conference, 403–407.
- Domenico, P. A., y Schwartz, F. W. (1997). *Physical and Chemical Hydrogeology*. John Wiley & Sons Inc. 506p.
- Escolero, O., Marín, L. E., Steinich, B., Pacheco, J. A., Molina-Maldonado, A. y Anzaldo, J. M. (2005). Geochemistry of the Hydrogeological Reserve of Merida, Yucatan, Mexico. Geofísica Internacional, 44(3), 301–314.
- Ford, D., y Williams, P. (2007). *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons. 576 p.
- Förstner, U., y Wittmann, G. T. (1983). *Metal pollution in the aquatic environment*. 486 p.
- Foster, S., y Vairavamoorthy, K. (2013). Urban Groundwater-Policies and Institutions for Integrated Management. Global Water Partnership.
- Fratesi, B. (2013). *Hydrology and geochemistry of the freshwater lens in coastal karst*. In Coastal Karst Landforms, Lace, M.J. y Mylroie, J. E. (eds). Springer Dordrecht Heidelberg. New York London. pp. 59–75.
- Gaona-Vizcayno, S., Gordillo-de Anda, T. y Villasuso-Pino, M. (1980). Cenotes, karst característico: mecanismos de formación. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Revista, 4(1), 32–36.

- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962), 1088–1090.
- Gleeson, T., Befus, K. M., Jasechko, S., Luijendijk, E. y Cardenas, M. B. (2015). Modern groundwater. *Nature Geoscience*.
- Gleeson, T., Vandersteen, J., Sophocleous, M. A., Taniguchi, M., Alley, W. M., Allen, D. M., & Zhou, Y. (2010). Groundwater sustainability strategies. *Nature Geoscience*, 3(6), 378–379.
- Gobierno del Estado de Yucatán. (2013). Decreto que establece el Área Natural Protegida denominada Reserva Estatal Geohidrológica del anillo de cenotes.
- Graniel, C. E., Morris, L. B. y Carrillo-Rivera, J. J. (1999). Effects of urbanization on groundwater resources of Merida, Yucatan, Mexico. *Environmental Geology*, 37, 303-312.
- Hanshaw, B. B. y Back, W. (1979). Major geochemical processes in the evolution of carbonate—Aquifer systems. *Journal of Hydrology*, 43, 287–312.
- Hernández-Terrones, L., Rebolledo-Vieyra, M., Almazán-Becerril, A., y Valades-Cruz, F. (2011). Reporte final proyecto FOMIX-YUC-2008-108977 Propuesta de Creación de una Reserva Hidrológica para el norte de Yucatán.
- Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey. 600p.
- Marín, L. E., Pacheco, J. y Escolero, O. A. (2003). Groundwater as a socio-economic constraint: the Yucatan Peninsula, Mexico example. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 50(1), 217–219.
- Marín, L. E., y Perry, E. C. (1994). The hydrogeology and contamination potential of northwestern Yucatán, México. *Geofísica Internacional*, 33(4), 619–623.
- Marín, L. E., Steinich, B., Pacheco, J., & Escolero, O. A. (2000). Hydrogeology of a contaminated sole-source karst aquifer , *Geofísica Internacional*, 39(4), 359–365.

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.

Nriagu, J. O., Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134-139.

Novotny, V. (2002). *Water Quality. Diffuse Pollution and Watershed Management*. John Wiley & Sons Inc., New Jersey. 864 p.

Ortega-Camacho, D. (2011). Verificación y aplicación de una técnica analítica para la determinación de elementos mayores por ICP-OES. Caracterización y clasificación de agua subterránea del anillo de cenotes, Yucatán, México. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 74 p.

Pacheco, J. A., y Cabrera, A. (1997). Groundwater contamination by nitrates in the yucatan peninsula. *Hydrogeology Journal*, 5(2), 47-53.

Pacheco, J., Cabrera, A., y Pérez, R. (2004). Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México. *Ingeniería*, 8(2), 165-179.

Pacheco, J., Calderón, L., y Cabrera, A. (2004). Delineación de la zona de protección hidrogeológica para el campo de pozos de la planta Mérida I, en la ciudad de Mérida, Yucatán, México. *Ingeniería*, 8(1), 7-16.

Pacheco, J., Sansores, A. C., Quintal, M. B., Can, L. A., y Perera, M. P. (2011). Environmental Study on Cadmium in Groundwater in Yucatan. In: Oswald Spring Ú. (Ed.), *Water Resources in Mexico: Scarcity, Degradation, Stress, Conflicts, Management, and Policy*. Springer Berlin Heidelberg. Berlín. pp. 239-249.

Pérez, L., Bugja, R., Lorenschat, J., Brenner, M., Curtis, J., Hoelzmann, P., Islebe, G., Scharf, B. y Schwalb, A. (2011). Aquatic ecosystems of the Yucatán Peninsula (Mexico), Belize, and Guatemala. *Hydrobiologia*, 661(1), 407-433.

- Pérez-Ceballos, R., Pacheco-Ávila, J., Euán-Ávila, J. I. y Hernández-Arana, H. (2012). Regionalization based on water chemistry and physicochemical traits in the ring of cenotes, Yucatan, Mexico. *Journal of Cave and Karst Studies*, 74(1), 90-102.
- Perry, E., Marin, L., McClain, J. y Velázquez G. (1995). Ring of Cenotes (sinkholes), northwest Yucatan, Mexico: Its hydrogeologic characteristics and possible association with the Chicxulub impact crater. *Geology*, 23(1), 17-20.
- Perry, E., Velazquez-Oliman, G. y Marin, L. E. (2002). The hydrogeochemistry of the karst aquifer system of the northern Yucatan Peninsula, Mexico. *International Geology Review*, 44(3), 191-221.
- Ruiz-Fernández, A. C., Hillaire-Marcel, C., Páez-Osuna, F., Ghaleb, B. y Soto-Jiménez, M. (2003). Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*, 18, 577-588.
- Šafanda, J., Heidinger, P., Wilhelm, H., y Cerm, V. (2005). Fluid convection observed from temperature logs in the karst formation of the Yucatán Peninsula, México. *Journal of Geophysics and Engineering*, 2, 326-331.
- Schmitter-Soto, J. J., Comín, F. A., Escobar-Briones, E., Herrera-Silveira, J., Alcocer, J., Suárez Morales, E., Elías-Gutiérrez, M., Díaz-Arce, V., Marín, L. E. y Steinich, B. (2002). Hydrogeochemical and biological characteristics of cenotes in the Yucatan Peninsula (SE Mexico). *Hydrobiologia*, 467, 215-228.
- Soares, H. M. V. M., Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C., y Esteves da Silva, J. C. G. (1999). Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. *Environmental Pollution*, 105, 311-323.
- Socki, R. a, Perry, E. C., y Romanek, C. S. (2002). Stable isotope systematics of two cenotes from the northern Yucatan Peninsula, Mexico. *Limnol. Oceanogr.*, 47(6), 1808-1818.
- Stoessell, R. K., Coke, J. G., y Easley, D. H. (2002). Localized thermal anomalies in haloclines of coastal yucatan sinkholes. *Ground Water*, 40(4), 416-424.

- Stoessell, R. K., Moore, Y. H., y Coke, J. G. (1993). The occurrence and effect of sulfate reduction and sulfide oxidation on coastal limestone dissolution in Yucatan cenotes. *Ground Water* 31, 566-575.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., y Bisson, M. (1979). Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844-850.
- Torres, M. C., Basulto, Y. Y., Cortés, J., García, K., Koh, A., Puerto, F. y Pacheco, J. (2014). Evaluación de la vulnerabilidad y el riesgo de contaminación del agua subterránea en Yucatán. *Ecosistemas Y Recursos Agropecuarios*, 1(3), 189-203.
- Worthington, S. R. H. (2011). Management of carbonate aquifers. In: Karst management, Van Beynen, P. E. (ed.). Springer Dordrecht Heidelberg. London New York. pp. 243-261.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.

## CAPÍTULO II. <sup>1</sup>HYDROGEOCHEMISTRY OF A KARST AQUIFER: “THE RING OF CENOTES”, YUCATAN, MEXICO

Tonatiuh Sánchez-Ahuactzin<sup>1</sup>, Daniela Ortega-Camacho<sup>1</sup>, Mario Rebollo-Vieyra<sup>1</sup>, Sergio Escobar-Morales<sup>1†</sup>, Laura Hernández-Terrones<sup>1\*</sup>

1. Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Unidad de Ciencias del Agua, Calle 8, No. 39, L1, Mz 29, SM 64, 77524 Cancún, Quintana Roo, México

\* corresponding author: laurah@cicy.mx

Received 28 October 2016; accepted XX XX 201X; open for discussion until X XX 201X

**Editor** D. Koutsoyiannis / M.C. Acreman; **Associate editor**

**Citation** Sánchez-Ahuactzin T., Ortega-Camacho, D., Rebollo-Vieyra, M., Escobar-Morales, S., Hernández-Terrones, L., 2017. Hydrogeochemistry of a karst aquifer: “The Ring of Cenotes”, Yucatan Mexico. *Hydrological Sciences Journal*, xx(x), xx-xx.

**Abstract** The water chemical conditions in the hydrogeological reserve area of Yucatan are defined and described the hydrogeochemical processes of the sinkholes groundwater.

Chemical composition of studied sites groundwater is Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> type. The geology is influencing the Mg<sup>2+</sup> dominance compared to Ca<sup>2+</sup>. In 2015, 59 % of samples show a reverse ionic exchange, and 41 % present a direct ionic exchange. A reverse ionic exchange dominates in 100% of the 2016 samples. The absence of seawater intrusion is confirmed in the study site. The water within the sinkholes is governed by the dissolution of carbonate rock, with dominance of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> is the anion dominant, due to carbonate rock dissolution. The higher SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in different sites are due to the influence of evaporites. Three main processes occur in the study sites: a) calcite precipitation, b) dolomite dissolution, and c) ionic exchange.

**Key words** karstic; groundwater monitoring; hydrogeochemistry; sinkhole; Yucatan

**Hydrogéochimie d'un aquifère karstique: « Le cercle des dolines », Yucatan, Mexique**

**Résumé** La condition chimique de l'eau dans la zone de réserve hydrogéologique du Yucatan est définie et les processus hydrogéochimique de l'eau souterraine des dolines son décris. La composition chimique de l'eau des sites d'étude est du type: Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>. La géologie a une

<sup>1</sup> Artículo sometido al Hydrological Sciences Journal el 28 de octubre de 2016. Autores: Sánchez-Ahuactzin T<sup>1</sup>, Ortega-Camacho D<sup>1</sup>, Rebollo-Vieyra M<sup>1</sup>, Escobar-Morales S<sup>1†</sup>, Hernández-Terrones Laura<sup>1\*</sup>

influence sur la prédominance du  $Mg^{2+}$  par rapport au  $Ca^{2+}$ . En 2015, 59% des échantillons présentent un échange ionique inverse, et 41% présentent un échange ionique direct. Dans le 100% des échantillons du 2016 existe un échange ionique inverse. L'absence d'intrusion marine a été confirmée dans cette étude. L'eau dans les dolines est contrôlé para la dissolution de la roche carbonatée, avec une dominance de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $HCO_3^-$ . Le  $HCO_3^-$  est l'anion dominant, due à la dissolution des carbonates. Les concentrations élevées des  $SO_4^{2-}$  dans les différentes sites sont dues à l'influence des évaporites. Dans les sites d'étude se accomplissent trois processus : a) calcite précipitation, b) dolomite dissolution, c) échange ionique

**Mots clés** karstique ; eau souterraine suivi ; hydrogéochimie; doline; Yucatan

## INTRODUCTION

The Yucatan Peninsula is a karstic sedimentary platform with Cenozoic carbonates rocks (Perry *et al.* 2010). The understanding of how groundwater depending ecosystems are affected by changes in groundwater quantity and quality is a necessity, since severe groundwater changes have been observed in many world regions (Klöve *et al.* 2011). In the Yucatan karstic region, continuous scientific research has taken place since the 1970s (Back and Hanshaw 1970, Back and Lesser 1981). Geophysics and geological studies showed that the ring of sinkholes was developed in a high permeability zone (Morgan *et al.* 2000, Gulick 2008). Perry *et al.* 2009, states that the ring of sinkholes acts not only as a groundwater river, but water flow from south where it is caught in the ring; and the saline intrusion of modified seawater underlying

much of the north and northwest Yucatan Peninsula has an important effect on groundwater chemistry and groundwater circulation. The saline intrusion has been measured more than 100 km from coast (Perry *et al.* 1995, Steinich and Marín 1996). Groundwater in the Yucatan aquifer system receives ions from two major sources, dissolution of minerals and mixing with the seawater intrusion (Perry *et al.* 2002). The main source of calcium and magnesium is the dissolution of minerals like calcite ( $CaCO_3$ ), dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ), gypsum ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), and anhydrite ( $CaSO_4$ ). According to Perry *et al.* (2002), the saline intrusion can be the source of ( $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ), and even the  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ .

In the karst system of the Yucatan Peninsula, the sinkholes have received especial attention, particularly by the processes that regulate the physical and chemical characteristics of water, climate, bedrock geology, and the influence of

saline intrusion in coastal sites (these last two being the largest sources of ions to the groundwater) (Perry et al. 2002; Escolero et al. 2005, Hernández-Terrones et al. 2011, Ortega-Camacho 2011, Pérez-Ceballos et al. 2012, Ayora 2014). In order to protect and guarantee the water drinking supply for Yucatan state, the government of Yucatan decreed in 2013 the first hydrogeological reserve creation in Mexico (DOF 2013). To maintain the condition of the hydrogeological reserve, multidisciplinary research work needs to be done, in order to better management strategy development and application by the authorities.

The objective of the present study is to assess the groundwater chemical conditions in the hydrogeological reserve area of Yucatan and describe the hydrogeochemical processes that govern the groundwater of the sinkholes.

## METHODOLOGY

The Yucatan Peninsula is located between  $19^{\circ} 40'$  and  $21^{\circ}37'$  N and  $87^{\circ} 30'$  and  $90^{\circ} 26'$  W; it consists of low-relief limestone platform; with natural vegetation, a subtropical moist forest and low medium broadleaf. The sinkholes are locally called "cenotes", from the Mayan word "ts'ono'ot". Mean annual

temperature is  $26.1^{\circ}\text{C}$ ; and mean annual rainfall is 1200 mm/yr. The highest precipitation occurs in September. Water samples were collected in 2015 and 2016, in the "Ring of Cenotes Hydrogeological reserve area" (Fig. 1). All sites were sampled at standardized depths (every 5 m), at the reserve hydrogeological area that encloses 13 of Yucatan state municipalities (Hernandez-Terrones et al., 2014). Samples were collected in the sinkholes: Calcuch, Noh Mozon, Teabo y Chelentun, sinkholes (Fig. 1).

Temperature, conductivity and pH, were determined *in situ* using a data sonde (YSI serie 6600), calibrated with standard buffer solutions (YSI®); and a ®CastAway-CTD profiler. The accuracy of the data sonde (YSI serie 6600) for each sensor is: temperature  $\pm 0.15^{\circ}\text{C}$ ; conductance  $\pm 0.001\text{ mS/cm}$ ; pH  $\pm 0.2$  units; and salinity  $\pm 0.2$ . Water samples were collected in Nalgene bottles using horizontal Van Dorn bottle. The samples were filtered through  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  syringe filters and stored in a cooler for transportation to the laboratory. The samples for major elements were acidified with  $\text{HNO}_3$ .

### **Physicochemical analysis**

The cations and anions analyses were conducted according to the methods described in Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, AWWA, WEF, 20th edition, 1998 (APHA 1998). The anions analyses were performed by Ion Chromatographic method (882 Compact IC Plus, Metrohm®). For analysis quality control, an ionic balance analysis ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) was conducted, resulting in  $\pm 5\%$  error (Appelo and Postma 2007).

## **RESULTS**

### **Physicochemical parameters**

#### **measurement *in situ***

Table 1 shows the results of *in situ* measured physicochemical parameters. The conductivity shows a small variability during the 2015 and 2016 campaigns, the lowest values were obtained in Calcuch (mean=1095.20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and the highest in Chelentun (1196.90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Regarding the temperature, the mean value was 26.35 °C. The Chelentun sinkhole exhibits the highest (27.21 °C), and the lowest (25.61 °C) mean temperature values. The mean pH value was 7.05. The highest value (7.35), and the lowest pH (6.67) was measured in Chelentun sinkhole. In general, the pH values were

lower in the 2016 campaign compared to 2015, except in Calcuch sinkhole. The mean dissolved oxygen concentration in different sinkholes is 4.62 mg/L. The highest concentration was measured in Noh Mozon sinkhole (6.01 mg/L), and the lowest in the Chelentun sinkhole (3.79 mg/L). In general, *in situ* physicochemical parameters have low variability.

### **Major and minor ions**

The results were related and used to identify different processes that drive the groundwater dynamics in the sinkholes (dissolution, minerals precipitation, ionic exchange and/or seawater intrusion). A division of major and minor ions was made according to Domenico and Schwartz 1997, Langmuir 1997, Novotny 2002, and Custodio and Llamas 2011. All the major ions present low variability between sites and fieldwork campaigns, except  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  (Table 2).

The  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations were between 23.73 and 173 mg/L, with the lowest and highest concentration in Chelentun sinkhole. In general, the highest concentrations were found during the 2015 sampling campaign. There is a greater variation in the water column for all sinkholes in 2015, being most evident in Noh Mozon, Chelentun and Teabo

sinkholes. In 2016 sampling campaign the concentrations were lower than 60 mg/L in different sinkholes. The Mg<sup>2+</sup> concentrations were between 15.51 and 74.86 mg / L. The highest concentration was found in Calcuch (74.86 mg/L; 10 m depth), during the 2016 campaign, while the lowest concentration was measured in Chelentun (15.51 mg/L), in the 2015. Regarding Na<sup>+</sup>, the concentrations were higher in the 2016 than 2015 fieldwork, and the values were between 25.90 and 109.30 mg/L. The Sr<sup>2+</sup> was present in Noh Mozon, Chelentun and Teabo sinkholes, with low concentration variability. The lowest (0.12 mg/L), and highest (2.26 mg/L) Sr<sup>2+</sup> concentrations were measured in Teabo sinkhole, in the other sites no Sr<sup>2+</sup> was detected. No variability in K<sup>+</sup> was found. The major concentration differences were detected in Noh Mozon, Chelentun and Teabo. The lowest K<sup>+</sup> concentration was measured in Chelentun (1.38 mg/L), and the highest (4.73 mg/L), in Teabo sinkhole. The lowest Cl<sup>-</sup> concentration was found in Calcuch (86 mg/L) in 2015 sampling, and the highest at Chelentun sinkhole (149 mg/L) in 2016. The highest HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> concentrations were measured in 2016 (range 224.48-499 mg/L). The SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations were between 10.83 and 85.49 mg/L. The highest SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

concentrations were found in Teabo sinkhole in both sampling campaigns.

## DISCUSSION

### Physicochemical parameters

The conductivity presented low variability in water column in different sites. The results were similar to values founded by Cabrera *et al.* 2002, Ortega-Camacho 2011, Pérez-Ceballos *et al.* 2012, and Ayora-Domínguez 2014. Studies performed in the Yucatan Peninsula show major differences in conductivity values (168-553,000 µS/cm), due to the seawater influence in the aquifer and the precipitation gradient (Matthes 2008, Pérez *et al.* 2011), and also because the study sites are located ~100 km of the coast. Hence, the slight differences suppose no influence of seawater in the area.

The mean temperature value in the study sites (26.35 °C) was consistent with the results obtained by Perry *et al.* 2002, Ortega-Camacho 2011, and Pérez-Ceballos *et al.* 2012, (between 26 and 27 °C). The groundwater temperature remains very stable, due to water column mixing, and similar to mean annual atmospheric temperature (Custodio and Llamas 2011). Alcocer *et al.* 1998, measured temperature values between

24.65 °C and 28.29 °C in sinkholes of the Yucatan Peninsula, comparable to mean atmospheric temperature (23-28 °C). Regarding pH, the results obtained were related with processes occurring in sinkholes, microorganisms' activity and the introduction of particulate CaCO<sub>3</sub> (rainy season mainly), H<sub>2</sub>S formation and aquifer recharge (Alcocer *et al.* 1998, Schmitter-Soto *et al.* 2002, Hernández-Terrones *et al.* 2011). In general, no significant differences were found in different sites for pH, due to buffer capacity of carbonate rocks. The dissolved oxygen concentrations were in the range of the results reported by Cabrera *et al.* 2002, Ayora-Domínguez 2014. The dissolved oxygen concentrations decrease with depth in all sampling sites, due to direct relation between the interphase oxygen-water and the photosynthesis (Alcocer *et al.* 1998, Custodio and Llamas 2011). Stoessell *et al.* 2002, described that the low variation of parameters *in situ* was due to water column mixing, and inferring seawater intrusion absence. In sinkholes with halocline presence, an increase of conductivity occurs, and formed the halocline as result of density and temperature (thermic gradient) differences, by production of H<sub>2</sub>S and organic matter oxidation (Stoessell *et al.*

1993, 2002, Socki *et al.* 2002, Šafanda *et al.* 2005, Stoessell and Coke 2006. However, no halocline presence was identified in the study sites.

### **Geochemical composition of groundwater**

The groundwater hydrogeochemistry was focused in major ions (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>) (Custodio and Llamas 2011). Mean Ca<sup>2+</sup> concentrations in different sampling sites were related to the results found by Ortega-Camacho 2011, but lower than those obtained by Ayora-Domínguez 2014. The Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> were directly associated to the dissolution of carbonate minerals (aragonite, calcite and dolomite), the geology (with high dolomite presence) influencing the Mg<sup>2+</sup> dominance compared to Ca<sup>2+</sup> (Rebolledo-Vieyra *et al.* 2000). The mean Na<sup>+</sup> concentrations were very similar to the results obtained by Pérez-Ceballos *et al.* 2012, and Ayora-Domínguez 2014. Nevertheless, the results were higher than the results reported by Ortega-Camacho 2011 (mean: 3.36 mg/L). These results can be the result of ionic exchange (the Na<sup>+</sup> replace the Ca<sup>2+</sup> present in the solid surface), depleting the Na concentration. Mean Cl<sup>-</sup> concentrations were consistent with other authors, and confirm the

condition as a conservative ion. The  $\text{HCO}_3^-$  was the anion with the highest concentrations in the sinkholes. The  $\text{HCO}_3^-$  concentrations measured in different sinkholes can precipitate as  $\text{CaCO}_3$  due to saturation (Custodio and Llamas 2001). In the Yucatan Peninsula the values can differ due to the incorporation of meteoric water (rich in carbonate and bicarbonate) and rainwater promoting the dilution (Schmitter-Soto *et al.* 2002). Perry *et al.* 2002, imply that  $\text{Sr}^{2+}$  in groundwater was due to minerals like celestite ( $\text{SrSO}_4$ ) and aragonite ( $\text{CaCO}_3$ ) or seawater intrusion. Likewise, no seawater intrusion was present in the study sites, and  $\text{Sr}^{2+}$  remains within the concentrations found in the Yucatan Peninsula groundwater (Custodio and Llamas 2011). Ortega-Camacho 2011, reported no linearity between  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Sr}^{2+}$ , and infers that highest  $\text{Sr}^{2+}$  concentrations came from other process like ionic exchange or rock dissolution. The  $\text{SO}_4^{2-}$  in the Yucatan Peninsula has two sources: the seawater intrusion and the dissolution of evaporitic minerals (gypsum and anhydrite) (Perry *et al.* 2002). In seawater intrusion and sulfates reduction absence, the dissolution of evaporitic minerals can explain the high  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations found in Teabo

sinkhole (Stoessell *et al.* 1993, 2002, Socki *et al.* 2002). The mean  $\text{SO}_4^{2-}$  concentration in the study sites was comparable to the results obtained by Ortega-Camacho 2011 and Ayora-Domínguez 2014. The highest concentration was reported in Teabo sinkhole (Table 2).

The chemical composition of groundwater of the studied sites is Ca-Mg- $\text{HCO}_3$  type (Fig. 2), where a clear difference between the compositions of the groundwater towards seawater was established. This groundwater composition is typical for the region (Back and Hanshaw 1970, Perry *et al.* 2002, Cabrera *et al.* 2002, Pacheco *et al.* 2004, Ortega-Camacho 2011, as in other carbonate aquifers (Scanlon 1990, Cappaccioni *et al.* 2001; Sappa *et al.* 2013). Groundwater shows a trend  $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na}$  in major cations and a trend  $\text{HCO}_3 > \text{Cl} > \text{SO}_4$  in major anions (Schoeller 1977). In the study sites, only 27% complies with the cations trend and 97% with the anions trend, implying that some hydrochemical process was occurring. In the 2015 campaign,  $\text{Ca}^{2+}$  dominates 65% samples, while the  $\text{Mg}^{2+}$  was dominant in all samples for the 2016 sampling campaign. The domain of both cations is typical of the carbonate aquifers and its dynamics are governed by processes

characteristics of this systems (e.g. ionic exchange, minerals dissolution), the groundwater of the study sites are oriented primarily toward groundwater recharge area, promoting the domain of the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{Mg}^{++}$  when is dissolving dolomite (Hanshaw Back, 1979).

### Ionic ratios

In this study the  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ ,  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  and  $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$  ratio was applied, due to the information provided about water-rock interaction, minerals dissolution and seawater intrusion. One of the most used ratios was  $r\text{SO}_4/r\text{Cl} \times 1000$  because it exhibit two major process: seawater intrusion or evaporite dissolution ( $r\text{SO}_4/r\text{Cl} \geq 103.4$ ; Drever 1988). From the data presented, only three ratios were  $r\text{SO}_4/r\text{Cl} < 103.4$  corresponding to groundwater. The rest of the ratios ( $r\text{SO}_4/r\text{Cl} > 103.4$ ) show the predominance of two major process: seawater intrusion or evaporite dissolution. The  $r\text{SO}_4/r\text{Cl} \times 1000$  ratios were similar to results reported by Perry *et al.* 2002, for groundwater in the Northeastern Yucatan between 90 and 140 (Fig. 3a).

The  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  ratio was very useful for seawater intrusion

characterization (Custodio and Llamas, 2011). The ratios obtained in different sites were between 0.31 and 1.19, within the fresh water values (0.1-5). The  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  ratio for all samples (<1) suggests that salinization of groundwater was not due to the influence of seawater, but caused by another hydrogeochemical process, probably water-rock interaction (Rao *et al.* 2005, Gimenez-Forcada 2010) (Fig. 3b). Confirming the absence of seawater intrusion that was implied by  $r\text{SO}_4/r\text{Cl} \times 1000$  ratio.

Because the dominance of dolomite in the area and the high Mg concentrations, it is important to focus its possible contribution into groundwater. The  $\text{Ca}/\text{Mg}$  ratio can vary from 1 (dolomite control) to 2 (greater calcite contribution) (Mayo and Loucks 1995, Kumar *et al.* 2009, Daniele *et al.* 2013). Dedolomitization was dismissed by the analysis of this relation ( $\text{Ca}/\text{Mg}$ ).

The distribution of Ca and Mg and its changes trough the dissolution and precipitation of calcite and dolomite was showed with  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  ratio (Sappa *et al.* 2013, Xiao *et al.* 2015). Custodio and Llamas 2011, reported that inland groundwater  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  ratio is 0.3 to 1.5. Figure 4 shows the  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  ratio vs  $\text{HCO}_3^-$  where it was  $> 1.5$ , and present lower  $\text{HCO}_3^-$  concentrations, hence calcite

precipitation and dolomite dissolution (Byoung-Young *et al.* 2012). In the case with ratio <0.3, the highest  $\text{HCO}_3^-$  concentration indicates high calcite dissolution and some ionic exchange (Sappa *et al.* 2013).

If halite dissolution is the main source of  $\text{Na}^+$ , the ratio ( $\text{Na}/\text{Cl}$ ) is near to 1 (Byoung-Young *et al.* 2012, Xiao *et al.* 2015). When silicate-weathering reaction is the source, the ratios are <1 (Meybeck 1987, Panno *et al.* 2006, Senthilkumar and Elango 2013). Ratios <1 are associated with ionic exchange (Sappa *et al.* 2013). The 79% of samples show ratios close to 1, 18% were lower to 1 and only one sample was considered higher than 1 (Teabo sinkhole), related to  $\text{Na}^+$  anomaly. This ratio suggests that dissolution of halite was an important source of  $\text{Na}^+$  to groundwater in the area, but this was also influenced by ion exchange (Fig. 5). The sites with  $r\text{Na}/r\text{Cl} < 1$  were consistent with those in which the  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  ratio <0.3, so the ion exchange process was occurring (increased the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration). The  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  ratios identified ion exchange ( $\text{Ca}^{2+}$  by  $\text{Na}^+$ ) for Teabo, whereas the  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  and  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  ratios show that in some samples (Noh Mozon, Chelentun and Teabo), an ion exchange  $\text{Na}^+$  by  $\text{Ca}^{2+}$  occurred.

Figure 6a and 6b and 6c show the  $\text{Ca}+\text{Mg}$  vs  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}+\text{Mg}$  vs  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ , and  $(\text{Na}-\text{Cl})$  vs  $(\text{Ca}+\text{Mg})-(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$  behavior, in order to identify the dissolution of carbonate minerals and evaporites from the relationship 1:1 (Byoung-Young *et al.* 2012, Xiao *et al.* 2015). In both cases, the high  $\text{Ca}+\text{Mg}$  concentrations indicate another source of these cations. Redwan and Abdel Moneim 2016, Senthilkumar and Elango 2013, suggests that this behavior was associated to mineral dissolution. Figure 6b, shows the ratio  $\text{Ca}+\text{Mg}$  vs  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ , in order to discard carbonate weathering. The samples at the below the 1:1 ratio line present an excess of  $\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-}$ . The samples above the line present excess of  $\text{Ca}+\text{Mg}$ . We interpret these results as an indicator that ion exchange/reverse ion exchange reactions occurred, and discard carbonate weathering (Fisher and Mulican 1997, Dehnavi *et al.* 2011, Senthilkumar and Elango 2013, Askri 2016, Redwan and Abdel Moneim 2016).

Figure 6c  $(\text{Na}-\text{Cl})$  vs  $(\text{Ca}+\text{Mg})-(\text{HCO}_3^-+\text{SO}_4^{2-})$  shows ionic exchange process. The  $R^2$  obtained was 0.8942 near 1:1 ratio that indicates ionic exchange and adsorption was occurring (Yang 2016).

### **Indices of base exchange-Chloro Alkaline (CAI1 and CAI2)**

Once the ionic exchange process predominance was confirmed in groundwater, it was important to analyze this process with the base exchange index (Schoeller 1977):

$$\text{CAI 1} = \frac{r\text{Cl} - (r\text{Na} + r\text{K})}{r\text{Cl}}$$

$$\text{CAI 2} = \frac{r\text{Cl} - (r\text{Na} + r\text{K})}{r\text{HCO}_3 + r\text{CO}_3 + r\text{SO}_4 + r\text{NO}_3}$$

If both indices were positive,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  in groundwater were absorbed in the rock, while  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  were released from the rock, indicating reverse ion exchange. If values were negative (direct ion exchange), an exchange between the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in groundwater with  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  of the rock was occurring (Zaidi *et al.* 2015, Askri *et al.* 2016).

In the 2015 fieldwork, 59 % of samples show a reverse ionic exchange, and 41 % present a direct ionic exchange. Besides, a reverse ionic exchange dominates in 100% of the 2016 samples. Figure 7 shows the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  excess related to CAI1, showing that high cations concentrations were influenced by ionic exchange (2015 campaign). According to Walraevens and Van Camp 2004, both processes can be found in the same aquifer, remarking that

even though the main mechanism for both processes was the groundwater flow, physical and chemicals (natural or anthropogenic) processes can modify the chemical composition of groundwater also. This was also consistent with the ionic ratios described before that shows the dependence between them denoted by the particle release of a certain media (calcite dissolution) into groundwater and its inverse process.

### **Mixing model**

A theoretical mixing model was used in order to calculate ionic deltas and evidence enrichment as a result of some modifying process, such as mineral dissolution or ion exchange; values close to zero show that the ion concentration was a result of conservative mixing (Appelo and Postma 2005, Daniele *et al.* 2013, Askri *et al.* 2016).

Accordingly to Appelo and Postma 2005, any change due chemical reactions (ionic delta) can be calculated:

$$m_{i,\text{react}} = m_{i,\text{sample}} - m_{i,\text{mix}}$$

Where  $m_{i,\text{sample}}$  = the measured concentration in the sample and  $m_{i,\text{mix}}$  = the concentration due conservative mixing.

The concentration of an ion  $i$ , by conservative mixing of seawater and freshwater is:

$$m_{i,\text{mix}} = f_{\text{sea}} (m_{i,\text{sea}}) + (1 - f_{\text{sea}}) (m_{i,\text{fresh}})$$

Where  $m_i$  = the concentration of an ion  $i$ ,  $f_{\text{sea}}$  = the fraction of seawater in the mixed water, and subscripts mix, sea, and fresh, indicate a conservative mixture, seawater and fresh water respectively.

The fraction of seawater  $f_{\text{sea}}$ , was calculated using the  $\text{Cl}^-$  concentration of the sample and assuming seawater as only source of  $\text{Cl}^-$ :

$$f_{\text{sea}} = m_{\text{Cl}^-, \text{sample}} / 566$$

Where  $\text{Cl}^-$  concentration expressed in meq/L, and 566 meq/L =the concentration of seawater.

The fraction of seawater ( $f_{\text{sea}}$ ) was 0.006, and indicates the small predominance of seawater, confirming absence of seawater intrusion in the study area. The trend and pattern followed by the these tree deltas can be attributed to ionic exchange, calcite precipitation and dolomite dissolution.  $\Delta\text{Na}$  was always negative or close to zero, showing a decreasing trend in concentration.  $\Delta\text{Mg}$  was always positive, showing an important enrichment and  $\Delta\text{Ca}$  shows both values, positive and negative. Some  $\Delta\text{Na}$  values were slightly

below zero, this may show a simple mixing with seawater (Mtoni 2012, Askri *et al.* 2016). Figure 8a shows the results for ionic deltas, and a dependence between  $\Delta\text{Ca}$ ,  $\Delta\text{Mg}$  and  $\Delta\text{Na}$  was evident. An enrichment of  $\text{Ca}^{2+}$  was observed in the 2015 campaign samples; when  $\Delta\text{Na}$  shows the lowest values, the  $\Delta\text{Ca}$  values were the highest. This dependence was due to an ionic exchange whereby Ca was liberated and Na is fixed (reverse ionic exchange), and confirms the results obtained with ionic ratios.

In 2016 fieldwork, when  $\Delta\text{Na}$  were close to zero, the  $\Delta\text{Ca}$  values were the lowest;  $\Delta\text{Ca}$  present negative values for all samples, suggesting calcite precipitation and inferring dolomite dissolution.  $\text{Mg}^{2+}$  enrichment was taking place, and  $\text{Ca}^{2+}$  was being diminished; which can be related to precipitation process. Because of this trend, we can suppose (establish) that besides ionic exchange, mineral precipitation was also occurring.

Figure 8b shows the Ionic delta values for  $\Delta\text{SO}_4$  remain close to 0. The highest enrichment was present in Teabo sinkhole, suggesting influence of evaporites. Carbonate minerals dissolution was occurring and regulates the  $\Delta\text{HCO}_3$  dynamics. The  $\Delta\text{SO}_4$  shows

that only Teabo ( $\Delta\text{SO}_4 > 1$ ) site shows re-dissolution of gypsum. The positive  $\Delta\text{HCO}_3$  values indicates that enrichment was due to carbonate minerals dissolution (Askri *et al.* 2016). However,  $\Delta\text{SO}_4$  values near to zero indicates no seawater intrusion or sulfate reduction was present. The enrichment in Teabo was due to evaporite influence (Steinich *et al.* 1996).

### Saturation index

The saturation index (SI) reflects the existence of dissolution, equilibrium or precipitation. Saturation indices were calculated using PHREEQC version 3 (Parkhurst and Appelo 2013). When  $\text{SI}=0$ , exists an equilibrium between the mineral and the solution;  $\text{SI}<0$  reflects undersaturation and associated with dissolution, while  $\text{SI}>0$  indicates an oversaturation associated with the greater precipitation of the mineral determined (Appelo and Postma 2007). Figure 9 shows saturation associated to calcite and dolomite. Whereas, undersaturation related to gypsum was present, highlighted also by Perry *et al.* 2002. In Chelentun and Teabo calcite under-saturation was observed and  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  index  $>1.5$ , (Chelentun  $>4$ ), confirming calcite precipitation.

In general, dolomite, calcite and aragonite have the same trend and the solid-phase equilibrium changes between sampling campaigns, season and even site depending of the cations dynamic. The saturation index of the carbonate minerals was near the equilibrium. Gypsum, celestite and anhydrite saturation index shows groundwater was undersaturated with these minerals in the first and second sampling campaign and in all depths. Other works in the Yucatan Peninsula (Perry *et al.* 2002, Escolero 2005) and other carbonate aquifers (Byoung-Young *et al.* 2012, Sappa *et al.* 2013, Xiao *et al.* 2015) found similar results, undersaturation vs evaporite minerals, and carbonate minerals near the equilibrium or saturated. Due to lower gypsum, anhydrite and celestite influence (reflected in concentrations of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Sr}^{2+}$ ), the authors interpret that chemical composition of the groundwater was mainly regulated by the interaction of water with carbonate minerals (calcite and dolomite), since aragonite was mainly associated with the initial stages in the evolution of the carbonate aquifers (Back and Hanshaw 1979).

Figure 10 shows the relationship between SI calcite and SI dolomite. The SI in dolomite was higher than calcite (major difference in second sampling

campaign). This behavior has been related to dissolution of dolomite, preferential exchange of calcium for magnesium (Peters, 1982). However, the behavior was less evident in the 2015 sampling campaign. Both campaigns occurred during the dry season, nonetheless the behavior was different, due to ionic exchange, showing that the recharge area not only was regulated by dissolution and precipitation of minerals. Regarding the dedolomitization process, suggested by the  $rSO_4/rCl \times 1000$  ratio, the SI relationships shows that despite  $SO_4^{2-}$  increase, no changes in the dolomite balance occur (Busby *et al.* 1991, Capaccioni *et al.* 2001, Cordillera *et al.* 2011, Zheng and Prommer 2011), and the ionic exchange was the main process ( $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  by  $Na^+$ ). High rates  $rSO_4/rCl \times 1000$  (found in Teabo), suggested seawater enrichment by intrusion. However,  $rCl/rHCO_3$  index offer further evidence to confirm that no seawater intrusion was present in the sinkholes of the central ring, it also suggest that the source of high  $SO_4^{2-}$  concentrations are the evaporites (Perry *et al.* 2002). The Teabo sinkhole has high  $rMg/rCa$  and  $rSO_4/rCl \times 1000$  that suggest a dedolomitization process. In sinkholes with  $rMg/rCa > 1$  precipitation of calcite and/or dominance dolomite was

appearing (Custodio and Llamas 2011, Ortega-Camacho 2011).

## CONCLUSION

Chemical composition of groundwater of the studied sites was Ca-Mg-HCO<sub>3</sub> type. The water within the sinkholes is governed by the dissolution of carbonate rock, with dominance of Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. The cations are not exclusively regulated by dissolution and precipitation of carbonate minerals. Ca<sup>2+</sup> enrichment was derived from ion exchange and CaCO<sub>3</sub> precipitation. The geology (with high dolomite presence) was influencing the Mg<sup>2+</sup> dominance compared to Ca<sup>2+</sup>. In 2015, a reverse ionic exchange occur in the 59 % of samples, and 41 % present a direct ionic exchange. Besides, a reverse ionic exchange dominates in 100% of the 2016 samples. The HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> was the anion dominant, due to carbonate rock dissolution. The higher SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> concentrations in different sites are due to the influence of evaporites. The rCl/rHCO<sub>3</sub> ratio for all samples (<1) suggests that salinization of groundwater was not due to the influence of seawater, but caused by another hydrogeochemical process, probably water-rock interaction. The results obtained with the different hydrochemistry relationships, consistent with the ionic delta and mixing model,

showed that the three main processes occurs in the study sites: a) calcite precipitation, b) dolomite dissolution, and c) ionic exchange.

**Acknowledgments** This project was funded by CICY (project 2015600001). The authors acknowledge the CONACYT grant of Tonatiuh Sánchez Ahuactzin. Thanks to technical staff from Water Sciences Unit of CICY. Thanks to Luisa Andrade, Augusto Cervantes, José Estrada and Myrna Lili López Monzalvo, for their help in fieldwork.

## REFERENCES

- Alcocer, J., et al., 1998. Hydrochemistry of waters from five cenotes and evaluation of their suitability for drinking-water supplies, northeastern Yucatan, Mexico, *Hydrogeology Journal*, 6, 293-301.
- APHA, 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Greenberg, A.E. (Eds.) 21th edition. American Public Health Association, Washington, D.C.
- Appelo, C.A.J., and Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd edition. Rotterdam: A.A. Balkema
- Askri, B., et al., 2016. Isotopic and geochemical identifications of groundwater salinisation processes in Salalah coastal plain, Sultanate of Oman, *Chem. Erde*. 79, 243-255
- Ayora-Domínguez, M.E., 2014. *Caracterización del agua en cenotes localizados en dos zonas del anillo de cenotes*. Thesis (M). Universidad Autónoma de Yucatán, México.
- Back, W., Hanshaw, B.B., 1970. Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan, *Journal of Hydrology*, 10, 330-368.
- Back, W., Lesser, J.M., 1981. Chemical constraints of groundwater management in the Yucatan Peninsula, México, *Journal of Hydrology*, 51, 119-130.
- Byoung-Young C., et al., 2012. Hydrogeochemical processes in clastic sedimentary rocks, South Korea: A natural analogue study of the role of dedolomitization in geologic carbon storage, *Chemical Geology*, 306-307, 103-113
- Cabrera, A., et al., 2002. Hidrogeoquímica del agua que subyace a la JAPAY I, en Mérida, Yucatán, México, *Ingeniería*, 6, 29-40.
- Capaccioni, B., et al., 2001. Hydrogeochemistry of groundwaters from carbonate formations with basal

- gypsiferous layers : an example from the Mt Catria – Mt Nerone ridge (Northern Appennines, Italy), *Journal of Hydrology*, 253, 14-26.
- Cordillera, B., Prado-Pérez, A.J., Pérez, L., 2011. Dedolomitization as an analogue process for assessing the long-term behaviour of a CO<sub>2</sub> deep geological storage: The Alicún de las Torres thermal system, *Chemical Geology*, 289, 98-113.
- Custodio, E., and Llamas, M.R., 2001. *Hidrología subterránea*, 2nd edition. Omega, Barcelona.
- Daniele, L., et al., 2013. Hydrogeochemistry and geochemical simulations to assess water-rock interactions in complex carbonate aquifers: The case of Aguadulce (SE Spain), *Applied Geochemistry*, 29, 43-54
- Dehnavi, A.G., Ramin Sarikhani, R., Nagaraju, D., 2011. Hydro geochemical and rock water interaction studies in East of Kurdistan, N-W of Iran, *International Journal Environment Science Research*, 1, 16-22.
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1997. *Physical and chemical hydrogeology*, 2nd edition. John Wiley & Sons, New York
- Drever, J.I., 1988. *The geochemistry of natural waters*, 2nd edition. Prentice Hall, Englewood Cliffs.
- DOF 2013. *Diario Oficial de la Federación*. October 28, 2013
- Escolero, O., et al., 2005. Geochemistry of the hydrogeological reserve of Mérida, Yucatán, México, *Geofísica Internacional*, 44, 301-314
- Fisher, S.R., and Mullican, W.F.III., 1997. Hydrochemical evolution of sodium-sulfate and sodium-chloride groundwater beneath the Northern Chihuahuan desert Trans-Pecos, Texas, USA, *Journal of Hydrogeology*, 5, 4-16
- Giménez-Forcada, E., Bencini, A., Pranzini, G., 2010. Hydrogeochemical considerations about the origin of groundwater salinization in some coastal plains of Elba Island (Tuscany, Italy), *Environmental Geochemistry and Health*, 32, 243-257
- Gulick, S., et al., 2008. Importance of pre-impact crustal structure for the asymmetry of the Chicxulub impact crater, *Nature Geoscience*, 1, 131-135
- Hanshaw, B.B., and Back, W., 1979. Major geochemical processes in the evolution of carbonate-aquifer

- systems, *Journal of Hydrology*, 43, 287-312.
- Hernández-Terrones, L., Rebollo-Vieyra, M., Almazán-Becerril, A., 2014. Estrategia de Abastecimiento de agua en Yucatán, *Ciencia y Desarrollo* 40, 34- 39.
- Hernández-Terrones, L., et al., 2011. Groundwater pollution in a karstic region (NE Yucatan) baseline nutrient content and flux to coastal ecosystems, *Water Air Soil Pollution*, 218, 517-528.
- Kløve, B., et al., 2011. Groundwater dependent ecosystems. Part I: Hydroecological status and trends, *Environmental Science and Policy*, 14, 770-781.
- Kumar, M., et al., 2009. Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab conventional graphical and multivariate statistical approach, *Environmental Geology*, 57-873-884
- Langmuir, D., 1997. *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey
- Ma, R., et al., 2011. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers in Taiyuan, northern China, *Applied Geochemistry*. 26, 884-897.
- Matthes, L., 2008. Analysis and evaluation of ground and surface water quality and groundwater flow in the northern aquifer of Quintana Roo, Mexico. In Gutiérrez-Aguirre M.A. y Martínez-Cervantes A. (Eds.) Estudio geohidrológico del norte de Quintana Roo, México. Universidad de Quintana Roo, Chetumal, pp. 59-106.
- Mayo, A.L., and Loucks, M.D., 1995. Solute and isotopic geochemistry and groundwater flow in the central Wasatch Range, Utah, *Journal of Hydrology*, 172, 31–59.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads, *American Journal of Science*, 287, 401-428
- Morgan, J., et al., 2000. Peak-ring formation in large impact craters: Geophysical constraints from Chicxulub, *Earth and Planetary Science Letters*, 183, 347–354
- Mtoni, Y., et al., 2013. Saltwater intrusion and nitrate pollution in the coastal aquifer of Dar es Salaam, Tanzania. *Environmental Earth Sciences*, 70, 1091-1111
- Novotny, V., 2002. *Water quality Diffuse pollution and watershed*

- management*, 2nd edition. John Wiley & Sons Inc, Hoboken.
- Ortega-Camacho, D., 2011. Verificación y aplicación de una técnica analítica para la determinación de elementos mayores por ICP-OES. Caracterización y clasificación de agua subterránea del anillo de cenotes, Yucatán, México. Thesis (Bs). Universidad Nacional Autónoma de México.
- Pacheco, J., Cabrera, A., Pérez, R., 2004. Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México, *Ingeniería*, 8, 165-179.
- Panno, S.V., et al., 2006. Characterization and identification of Na-Cl sources in ground water, *Groundwater*, 44, 176-178
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 2013. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction , one-dimensional transport , and inverse geochemical calculations*. In Book 6. Modeling Techniques. U.S. Dept. of the Interior. U. S. Geological Survey, p.p.497
- Pérez, L., et al., 2011. Aquatic ecosystems of the Yucatan Peninsula (Mexico), Belize, and Guatemala, *Hydrobiologia*, 661, 407-433.
- Pérez-Ceballos, R., et al., 2012. Regionalization based on water chemistry and physicochemical traits in the ring of cenotes, Yucatan, Mexico, *Journal of Cave and Karst Studies* 741, 90-102.
- Perry, E., Velazquez-Oliver, G., Marin, L.E., 2002. The hydrogeochemistry of the karst aquifer system of the northern Yucatan Peninsula, Mexico, *International Geology Review*, 44, 191-221.
- Perry, E., et al., 1995. Ring of Cenotes (Sinkholes), Northwest Yucatan, Mexico: Its hydrogeologic characteristics and possible association with the Chicxulub Impact Crater, *Geology* 23, 17-20
- Perry, E., et al., 2009. Groundwater geochemistry of the Yucatan Peninsula, Mexico: Constraints on stratigraphy and hydrogeology, *Journal of Hydrology*, 367, 27-40.
- Peters, C.A., et al., 1992. Effects of low-level radioactive-waste disposal on water chemistry in the unsaturated zone at a site near Sheffield, Illinois 1982-84. Water-supply paper 2390. U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey

- Plummer, L.N., et al., 1990. Geochemical modeling of the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota, *Water Resources Research* 26, 1981-2014.
- Rao, N.S., Nirmala, I.S., Suryanarayana, K., 2005. Groundwater quality in a coastal area: a case study from Andhra Pradesh, India, *Environmental Geology*, 48, 543-550
- Rebolledo-Vieyra, M., et al., 2000. UNAM Scientific Shallow Drilling Program of the Chicxulub Impact Crater, *International Geology Review*, 42, 948-972.
- Redwan, M., and Abdel Moneim, A.A., 2016. Factors controlling groundwater hydrogeochemistry in the area west of Tahta, Sohag, Upper Egypt, *Journal of African Earth Sciences*. 118, 328-338
- Scanlon, B.R., 1990. Relationships between groundwater contamination and major-ion chemistry in a karst aquifer, *Hydrology Journal*, 119, 271-291.
- Šafanda, J., et al., 2005. Fluid convection observed from temperature logs in the karst formation of the Yucatán Peninsula, México, *Journal of Geophysics and Engineering*. 2, 326-331.
- Sami, K., 1992. Recharge mechanisms and geochemical processes in a semi-arid sedimentary basin Eastern cape, South Africa, *Journal of Hydrology*, 139, 27-48
- Sappa, G., Ergul, S., Ferranti, F., 2013. Geochemical evolution of groundwater in carbonate aquifers of southern Latium region, central Italy, *It. J. Groundwater* 4015, 9-15
- Schmitter-Soto, J.J., et al., 2002. Hydrogeochemical and biological characteristics of cenotes in the Yucatan Peninsula (SE Mexico), *Hydrobiologia*, 467, 215-228.
- Schoeller, H., 1977. *Geochemistry of groundwater*, in: Groundwater studies-an international guide for research and practice. UNESCO, Paris, pp. 1-18
- Senthilkumar, M., and Elango, L., 2013. Geochemical processes controlling the groundwater quality in lower Palar river basin, southern India, *Journal of Earth System Science*. 122, 419-432
- Socki, R.A., Perry, E.C., Romanek, C.S., 2002. Stable isotope systematics of two cenotes from the northern Yucatan Peninsula, Mexico, *Limnology and Oceanography* 476, 1808-1818.

- Steinich, B., Marín, L.E., 1996. Hydrogeological investigations in northwestern Yucatan, Mexico, using resistivity surveys, *Ground water*. 34, 640-646.
- Steinich, B., et al., 1996. Determination of the ground water divide in the karst aquifer of Yucatan, Mexico, combining geochemical and hydrogeological data, *Geofísica Internacional*, 35, 153-159
- Stoessell, R.K., Moore, Y.H., Coke, J.G., 1993. The occurrence and effect of sulfate reduction and sulfide oxidation on coastal limestone dissolution in Yucatan cenotes, *Groundwater*. 31, 566-575.
- Stoessell, R.K., Coke, J.G., Easley, D.H., 2002. Localized thermal anomalies in haloclines of coastal yucatan sinkholes, *Ground Water*. 40, 416–424.
- Stoessell, R.K., Coke, J.G., 2006. An explanation for brackish groundwaters in the freshwater lens in tropical coastal aquifers: Yucatan example. *Gulf Coast Association of Geological Societies Journal*, 56, 785-792.
- Walraevens, K., Van Camp M., 2004. *Advances in understanding natural groundwater quality controls in coastal aquifers*. Proceedings 18<sup>th</sup> Salt Water Intrusion Meeting. Cartagena 2004, Spain. 139-150
- Xiao, J., et al., 2015. Major ion chemistry, weathering process and water quality of natural waters in the Bosten Lake catchment in an extreme arid region, NW China, *Environmental Earth Sciences* 73, 3697-3708
- Yang, Q., et al., 2016. Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality using classic integrated geochemical methods in the Southeastern part of Ordos basin, China, *Environmental Pollution* 218, 879-888
- Zaidi, F.K., et al., 2015. Reverse ion exchange as a major process controlling the groundwater chemistry in an arid environment: a case study from northwestern Saudi Arabia, *Environmental Monitoring and Assessment* 187, 1-18

## Figure Captions

**Fig. 1** Sampling sites location

**Fig. 2** Piper diagram of groundwater composition. Dash line symbolizes the freshwater-seawater conservative mixing

**Fig. 3** Diagram of the a)  $r\text{SO}_4/r\text{Clx}1000$  ratio, and b)  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  ratio. Dash line indicates seawater a)  $r\text{SO}_4/r\text{Clx}1000$  ratio, and b) range of  $r\text{Cl}/r\text{HCO}_3$  ratios for freshwater

**Fig. 4** Diagram of the  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  ratio vs  $\text{HCO}_3$ . Dash lines symbolize  $r\text{Mg}/r\text{Ca}$  ratios range for freshwater

**Fig. 5** Scatter diagram of the  $r\text{Na}/r\text{Cl}$  ratio. Dash line symbolizes that  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  have the same source

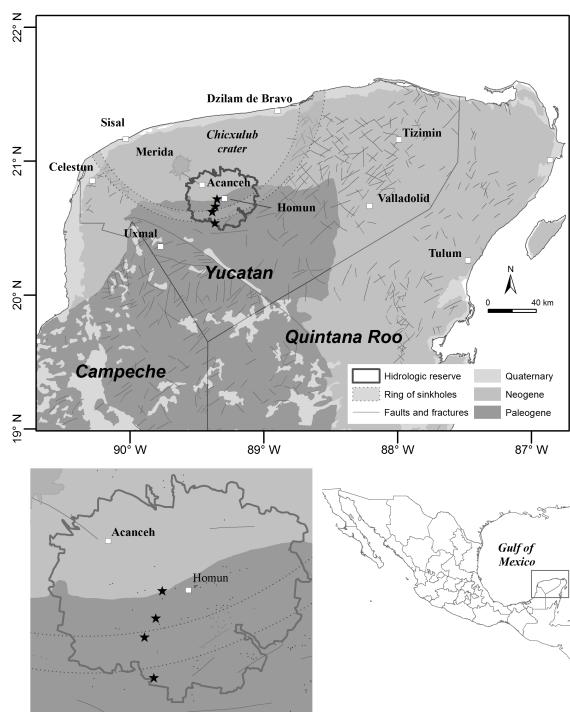
**Fig. 6** Relations of a)  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  vs  $\text{HCO}_3^-$ , b)  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  vs  $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$ , c) Ion exchange chemistry of groundwater. a) Dash line symbolizes that carbonate and evaporitic minerals dissolution are the sole ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) source, and b) that carbonate mineral dissolution is the only ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) source

**Fig. 7** Distribution of CAI 1 vs CAI 2 in the two ion exchange types

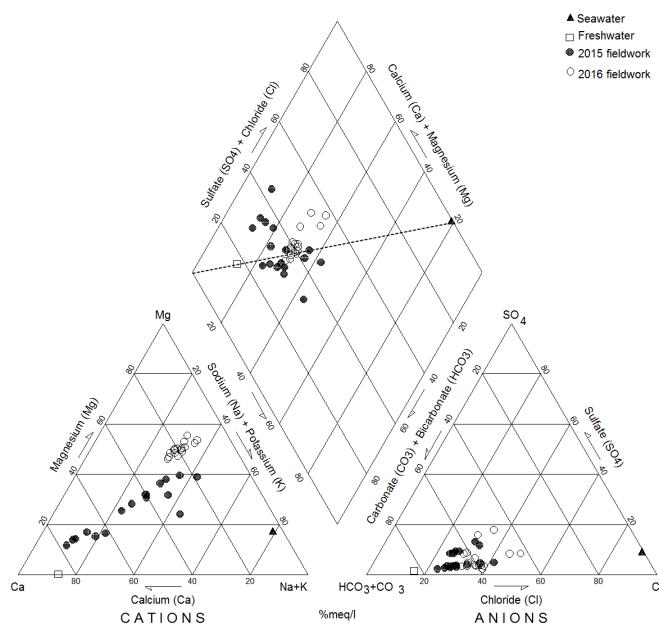
**Fig. 8** Change in a)  $\Delta\text{Ca}$ ,  $\Delta\text{Mg}$  and  $\Delta\text{Na}$ , b)  $\Delta\text{SO}_4$  and  $\Delta\text{HCO}_3$  in study sites

**Fig. 9** Saturation index (SI) for anhydrite, aragonite, calcite, celestite, dolomite and gypsum in the study sites

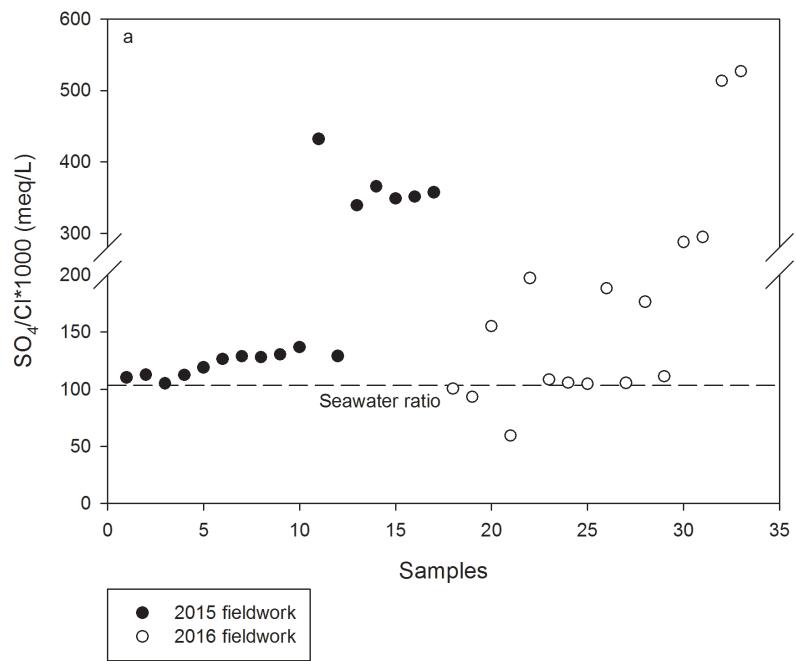
**Fig. 10** Correlation between calcite and dolomite saturation index in the study sites



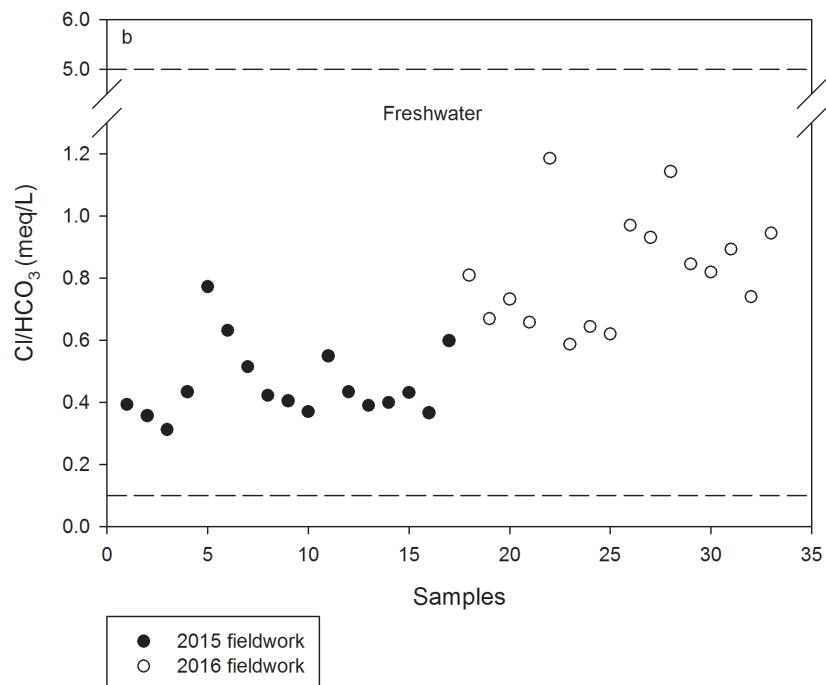
**Fig. 1**



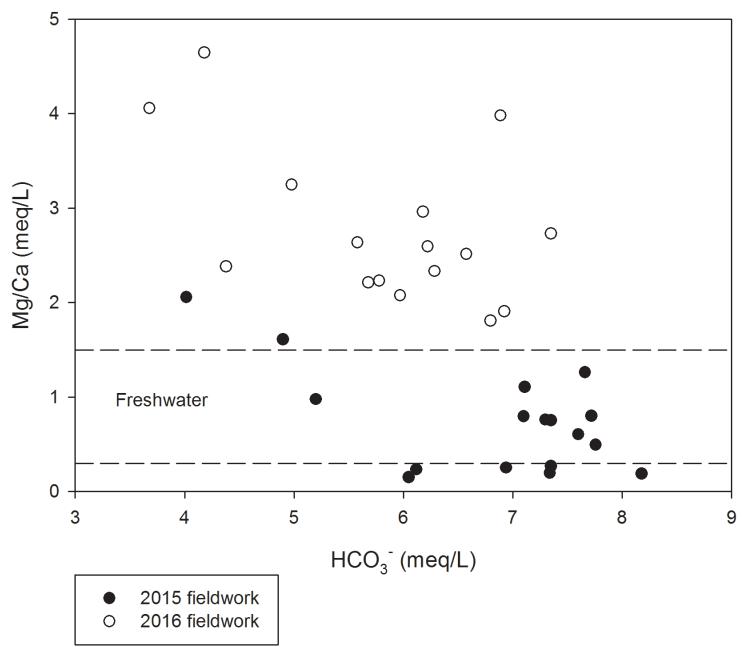
**Fig. 2**



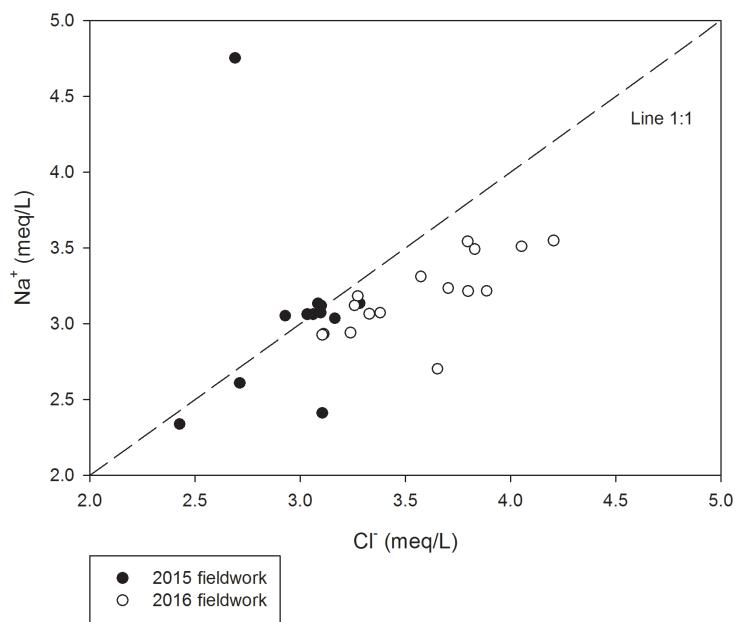
**Fig. 3a**



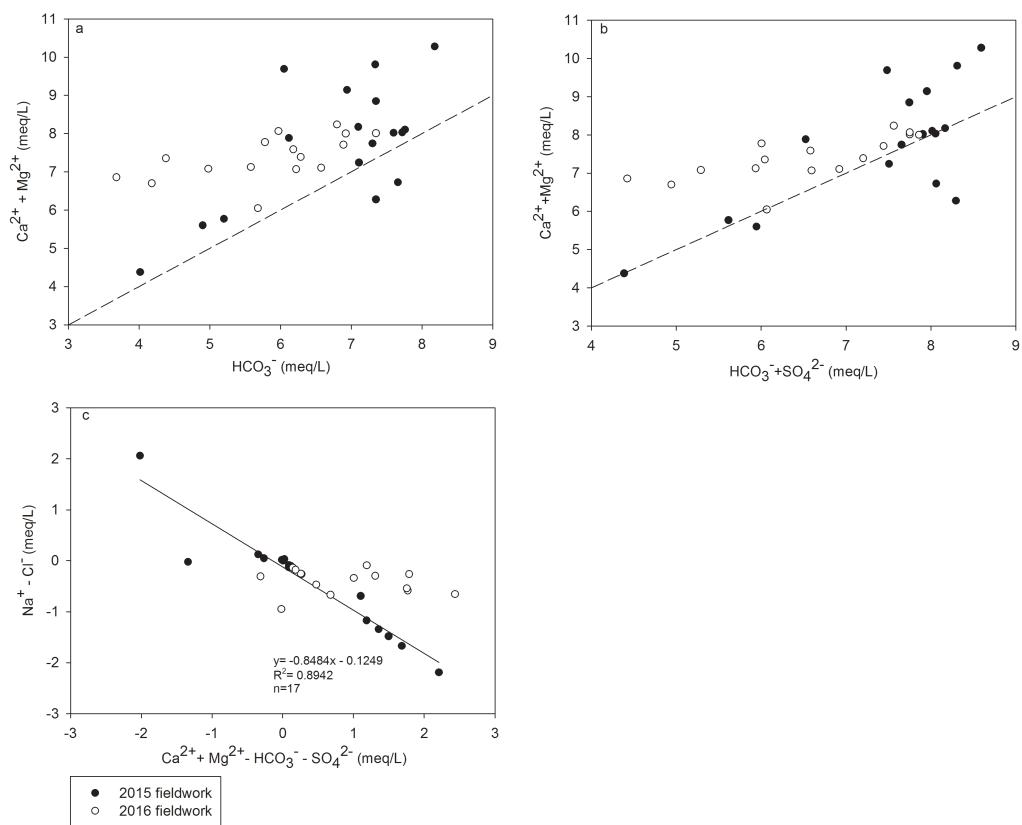
**Fig. 3b**



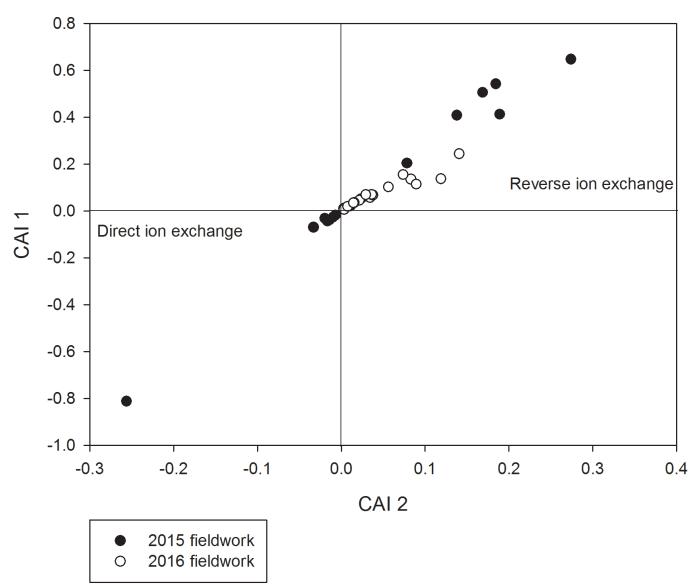
**Fig 4**



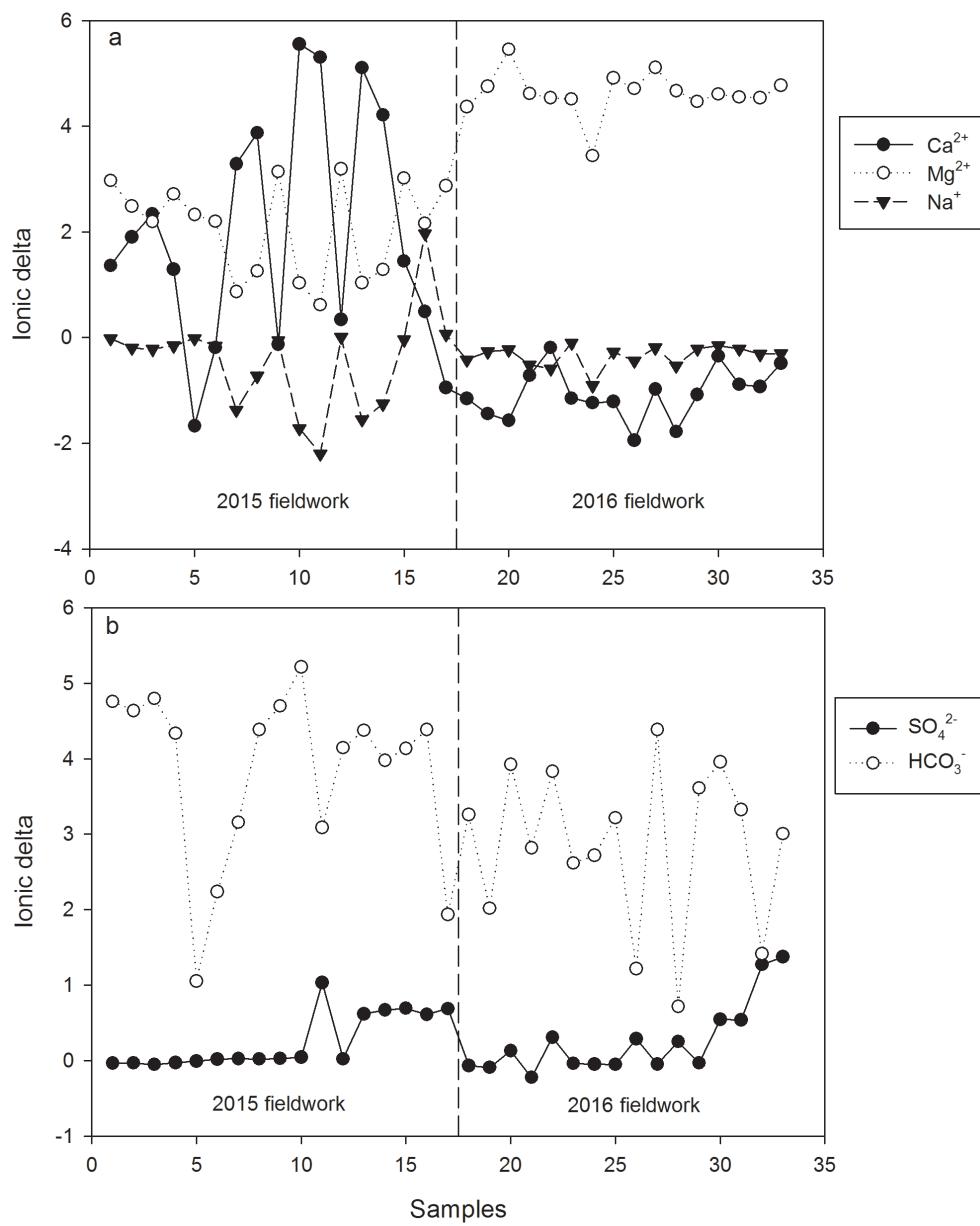
**Fig. 5**



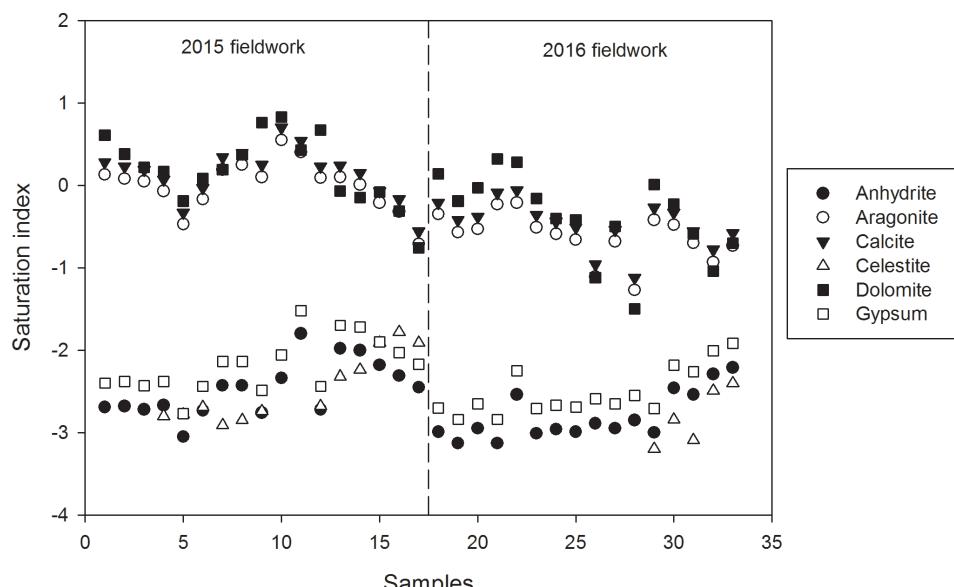
**Fig. 6**



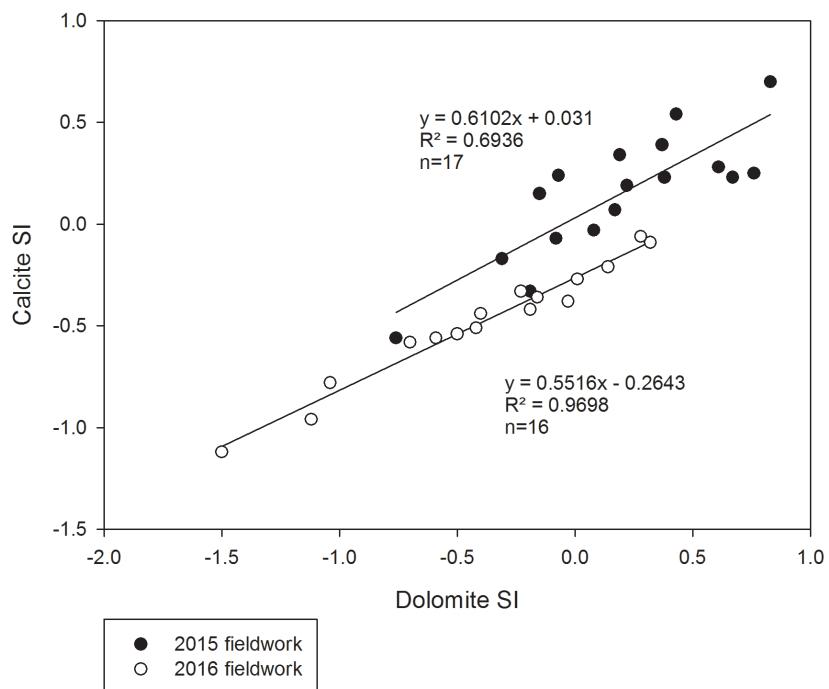
**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**



**Fig. 10**

**Table 1** Results of the measurements *in situ*. (1: sampling campaign 2015; 2: sampling campaign 2016)

Site	Stat.	T (°C)	EC (µs/cm)	pH	DO (mg/L)
Calcuch 1	Mean	26.03	1095.2	7.1	4.09
	Min.	26.02	1091.12	7.05	3.99
	Max.	26.05	1100.49	7.18	4.24
Calcuch 2	Mean	25.63	1130.14	7.11	5.42
	Min.	25.61	1129.37	7.07	5.33
	Max.	25.78	1134.46	7.19	5.65
Chelentun 1	Mean	27.21	1196.9	7.32	3.83
	Min.	27.19	1195.78	7.3	3.79
	Max.	27.23	1199.58	7.35	3.84
Chelentun 2	Mean	25.61	1129.68	6.77	4.38
	Min.	25.6	1128.69	6.67	4.27
	Max.	25.62	1131.12	6.93	4.65
Noh Mozon 1	Mean	26.41	1151.74	7.24	4.4
	Min.	26.38	1150.83	7.17	4.29
	Max.	26.57	1154.15	7.33	4.55
Noh Mozon 2	Mean	25.82	1159.25	7.06	5.59
	Min.	25.81	1156.43	6.96	5.46
	Max.	25.83	1160.06	7.24	6.01
Teabo 1	Mean	27.13	1164.87	6.93	4.48
	Min.	27.12	1164.53	6.89	4.38
	Max.	27.16	1165.62	6.98	4.57
Teabo 2	Mean	26.93	1167.07	6.87	4.78
	Min.	26.87	1165.59	6.76	4.54
	Max.	27.02	1169.33	7.07	5.08

**Note:** T, temperature; EC, electrical conductivity; DO, dissolved oxygen

**Table 2** Major and minor ions concentrations (1: sampling campaign 2015; 2: sampling campaign 2016)

Site	Stat.	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)
Calcuch 1	Mean	96.37	38.35	63.51	100.5	463.3	15	3.05
	SD	9.68	4.71	8.07	11.77	12.69	2.09	0.44
	Min.	87.92	32.57	53.76	86.03	445.3	12.23	2.56
	Max.	108.46	43.39	70.44	112.22	473.36	17.06	3.44
Calcuch 2	Mean	34.54	67.54	73.67	125.35	367.85	19.79	3.16
	SD	4.32	6.62	2.9	6.75	59.09	6.08	0.3
	Min.	30.95	61.98	70.48	118.01	303.78	14.92	2.95
	Max.	39.34	74.86	76.16	131.31	420.21	26.61	3.5
Chelentun 1	Mean	117.38	31.78	49.94	111.03	442.26	31.8	2.37
	SD	61.66	16.41	24.85	4.56	55.62	24.69	0.96
	Min.	59.44	15.51	25.9	107.26	369.05	19.1	1.38
	Max.	173	46.22	72.04	117.66	499	68.83	3.31
Chelentun 2	Mean	33.02	68.49	81.02	140.77	326.2	27.68	3.14
	SD	9.09	2.05	0.61	6.83	104.76	9.76	0.02
	Min.	23.73	66.85	80.3	134.59	224.48	19.23	3.11
	Max.	42.95	71.23	81.6	149.05	448.37	36.63	3.17
Noh Mozon 1	Mean	88.58	27.83	60.19	112	345.97	19.04	2.59
	SD	53.66	8.73	14.67	3.03	86.12	0.95	0.68
	Min.	28.63	18.13	41.5	109.93	245	17.72	1.77
	Max.	139.5	35.77	72.08	116.4	448.35	19.92	3.18
Noh Mozon 2	Mean	45.9	60.77	70.82	129.51	363.52	20.8	2.62
	SD	9.69	6.85	5.78	9.59	34.44	11.17	0.2
	Min.	37.64	50.61	62.16	116.08	340.38	10.83	2.32
	Max.	58.68	65.23	73.98	137.8	414.63	36.79	2.73
Teabo 1	Mean	87.88	35.28	71.67	101.5	400.92	48.86	3.18
	SD	43.49	9.92	29.67	5.87	68.79	2.58	1.25
	Min.	42.93	22.34	36.73	95.38	298.9	45.35	1.67
	Max.	146.02	44.04	109.3	108.53	448.35	51.23	4.73
Teabo 2	Mean	48.82	63.91	69.34	115.08	359.29	63.57	2.86
	SD	5.79	1.54	2.2	4	65.99	22.18	0.09
	Min.	43.49	62.81	67.31	110.09	267.18	43.94	2.77
	Max.	55.05	66.13	71.77	119.86	422.29	85.49	2.94

**Note:** SD, Standard deviation

## **CAPÍTULO III. EVALUACIÓN Y FRACCIONAMIENTO DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DE UN ACUÍFERO KÁRSTICO POR EXTRACCIÓN QUÍMICA SECUENCIAL<sup>2</sup>**

### **3.1 INTRODUCCIÓN**

En los sistemas acuáticos, los elementos traza tienen tiempos de residencia bajos y por lo tanto bajas concentraciones en el agua (Nriagu & Pacyna, 1988). Según Brown y Calas (2011), los sistemas acuáticos son uno de los principales depósitos de elementos químicos, y tienen un papel clave en el comportamiento de los elementos traza a nivel mundial. El Pb, el Ni, el Cd, el Zn, el Cr, el Cu se clasifican comúnmente como metales pesados (Callender 2004) y las entradas de elementos traza de fuentes antropogénicas superan las fuentes naturales (Adriano 1986). Idris et al. (2007) demostraron que la acumulación de metales en los sedimentos de fuentes naturales y antropogénicas se produce de la misma manera, dificultando la identificación y determinación del origen de los elementos traza y metales pesados presentes en los sedimentos. Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes ambientales más graves debido a su alta toxicidad, abundancia y facilidad de acumulación en sedimentos, plantas, etc. (Okoro et al., 2012; López y Mandado, 2002). Se ha descrito e investigado la presencia y el movimiento de los elementos traza en diferentes matrices ambientales, debido a los riesgos para la salud humana (Gale et al., 2006; Nriagu y Pacyna, 1988).

La concentración total de elementos traza no representa con precisión sus características y toxicidad; para comprender completamente sus efectos ambientales reales y potenciales, es necesario realizar una especiación de metales particulados (Tessier et al., 1979). La especiación química proporciona información útil sobre la partición de metales y sobre la movilidad y la disponibilidad de elementos traza en el medio ambiente (Tessier et al., 1979). Los procedimientos de extracción secuencial son ampliamente utilizados para evaluar la movilidad de metales pesados en sedimentos (Svete et al., 2001) y suelos (Probst et al., 2003). El método de extracción secuencial de Tessier et al. (1979), fue el primer protocolo desarrollado a nivel mundial, el cual consta de cinco etapas:

---

<sup>2</sup> Este capítulo será sometido como artículo al Journal Environment International el día 5 de diciembre de 2016

intercambiable, asociada a carbonatos, asociada a los óxidos de Fe y Mn, ligada a la materia orgánica y la fracción residual. Desde su creación ha sido el método más utilizado, y algunos autores lo han adaptado y modificado de acuerdo a las necesidades particulares de investigación (Bacon y Davidson, 2008; López y Mandado, 2002, Morillo et al., 2002, Rauret, 1998, Ure et al., 1993). En este estudio utilizaremos el método de Tessier et al., (1979).

El anillo de Cenotes es una alineación de cenotes en el anillo externo del cráter Chicxulub, localizado en el Estado de Yucatán, México (Rebolledo-Vieyra et al., 2011). Las aguas subterráneas del sistema acuífero de Yucatán reciben iones de dos fuentes principales, la disolución de minerales y la mezcla con la intrusión de agua de mar (Perry et al., 2002). Se han identificado elementos traza en las aguas subterráneas del estado de Yucatán, aun cuando se carece de fuentes naturales (Pacheco et al., 2011; Marin et al., 2000), destacando la vulnerabilidad del acuífero a la contaminación. En cuanto a los sedimentos, los estudios se han centrado en sistemas costeros (Arcega-Cabrera et al., 2015, Fernández et al., 2007, Medina et al., 2004). Sin embargo, es importante saber si los sedimentos están actuando como reservorios o fuentes de elementos traza en el agua subterránea.

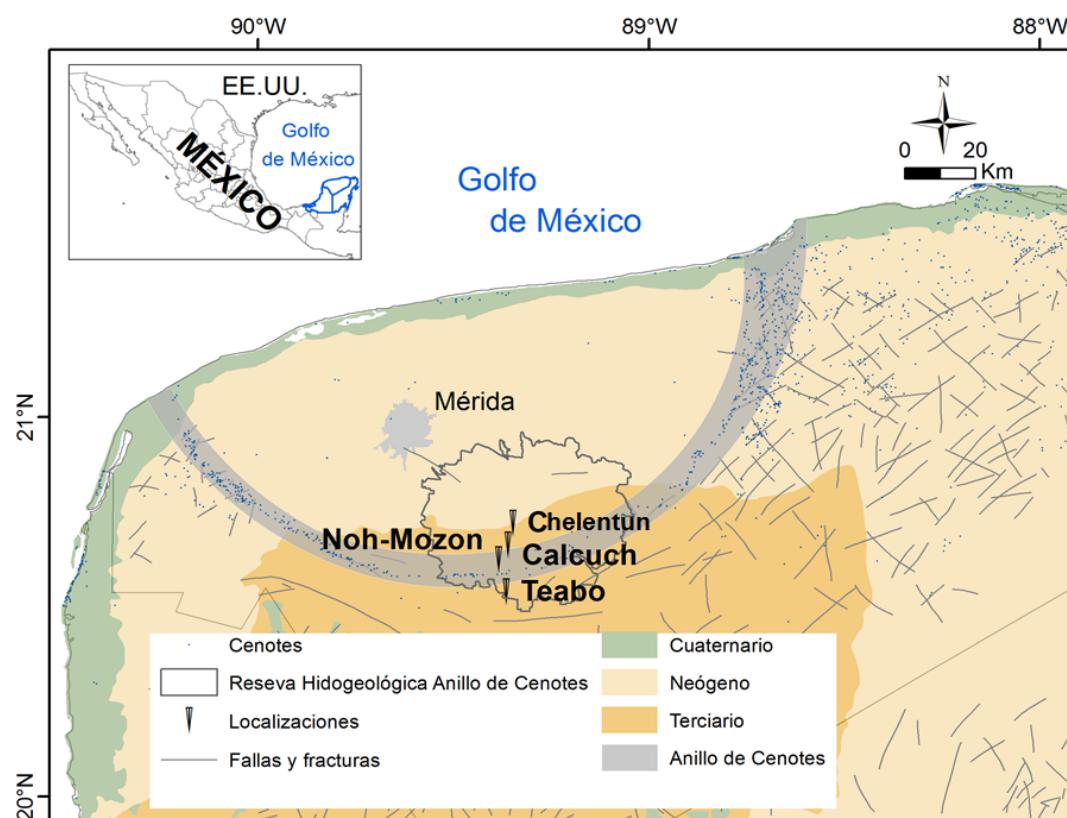
El objetivo de este estudio es determinar la concentración total de elementos traza (Cd, Cu, Cr, Li, Ni, Pb, Sr y Zn) en sedimentos (fracción <63 µm) de cuatro cenotes de la Reserva Hidrogeológica del Estado de Yucatán, determinar el fraccionamiento de los elementos traza mediante un procedimiento de extracción química secuencial e identificar los factores de control.

### **3.2 METODOLOGÍA**

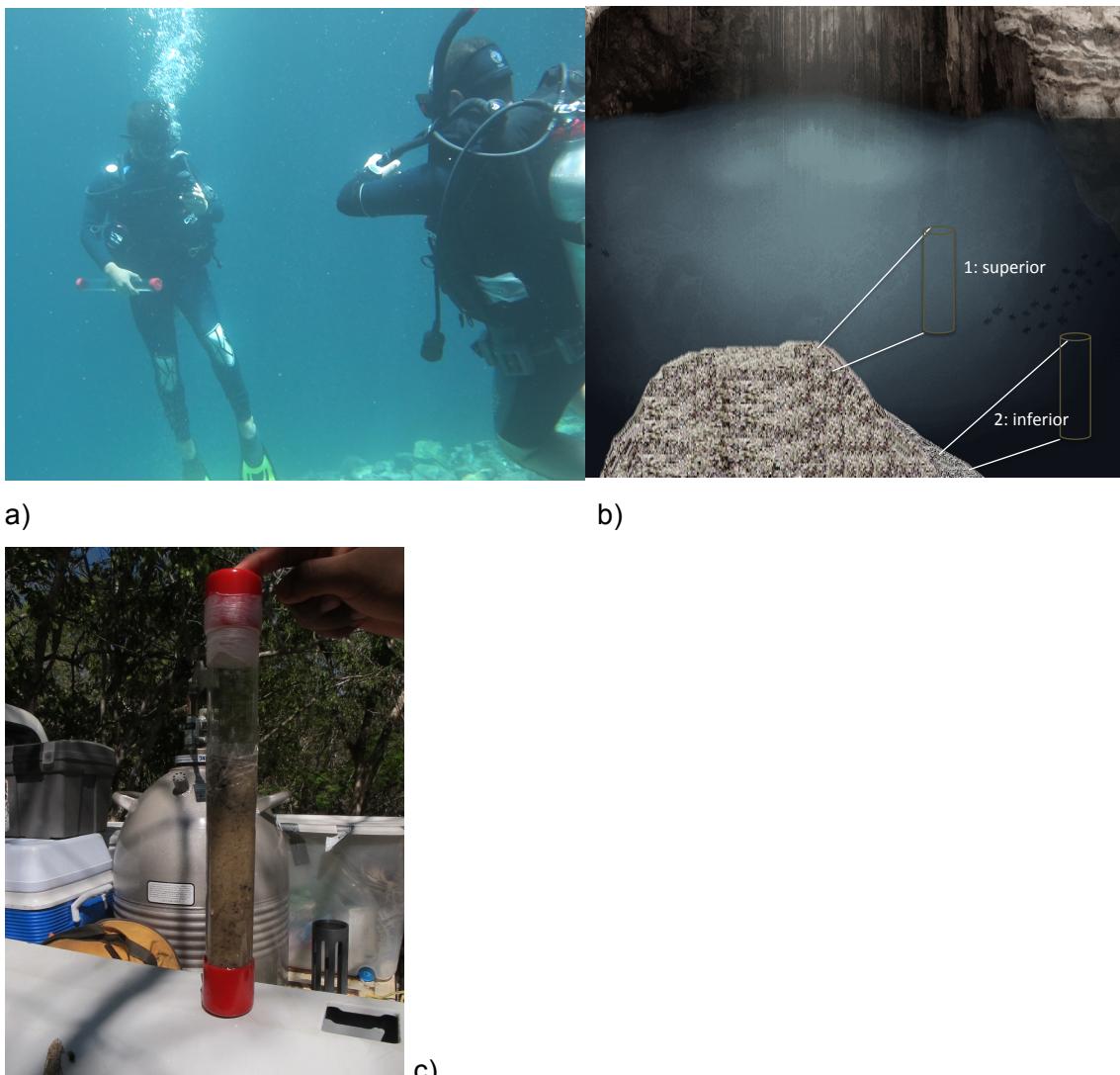
#### *Ubicación de los sitios de muestreo*

La península de Yucatán se localiza en las coordenadas (19° 40' N, 21°37' N y 87° 30' O, 90° 26' O), en una plataforma de caliza de bajo relieve, con vegetación de selva húmeda subtropical y latifolia de medio-baja densidad. La palabra cenote proviene del Maya "ts'onot". La temperatura media anual es de 26 °C; la precipitación acumulada media anual es de 1145 mm/año (CONAGUA, 2015). Se colectaron ocho núcleos de sedimento,

dos por cada cenote en dos campañas de campo en 2015 y 2016. Los cenotes estudiados son Calcuch, Teabo, Noh Mozon y Chelentun (Figura 11). Los núcleos se recolectaron en liners (3 cm de diámetro y 30 cm de largo) en el área de colapso del cenote, uno en la parte superior y otro en la parte inferior (Figura 12). Los nucleos fueron colectados por buzos, quienes descendieron hasta el mónticulo de cada cenote; y una vez colectados, los núcleos se mantuvieron en nitrógeno líquido para su conservación y transporte al laboratorio.



**Figura 11.** Localización de los cenotes estudiados: Noh Mozon, Teabo, Calcuch, y Chelentun en la zona de Reserva Hidrogeológica

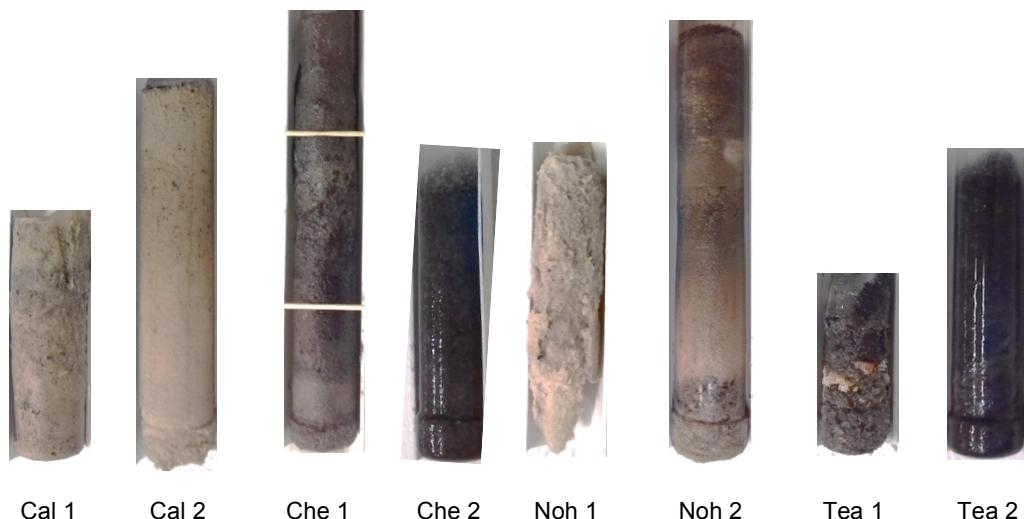


**Figura 12.** Fotografías que muestran a) el trabajo de los buzos en un cenote para colectar el núcleo de sedimento, b) un esquema de la localización de cada núcleo colectado en el colapso del cenote, y c) un ejemplo de núcleo antes de colocarlo en nitrógeno líquido.

#### *Preparación de las muestras*

En cada núcleo se realizaron cortes de 5 cm, utilizando para ello cuchillo de plástico, con el fin de evitar cualquier contaminación cruzada por algún metal. Para el análisis químico se consideraron los primeros 5 cm del núcleo de la parte superior del colapso y los primeros 5 cm del núcleo de la parte inferior del colapso (Figura 13). Una vez seccionados se colocaron en vidrios de reloj y se secaron en horno a 50 °C. Posteriormente se procedió al tamizado iniciando con el tamiz 2mm para eliminar las

partículas gruesas y después por un tamiz de 63  $\mu\text{m}$ . Las muestras tamizadas fueron conservadas en el desecador hasta su análisis. Para asegurar la representatividad en la obtención de la muestra para la digestión total y extracción química secuencial se utilizó el método del cuarteo.



**Figura 13.** Fotografías de los núcleos de sedimento colectados en cada cenote, Cal= Calcuch, Che= Chelentun, Noh= Noh Mozon, Tea= Teabo (1: superior, 2: inferior)

Los núcleos de Calcuch tuvieron coloración similar a la roca carbonatada de la zona. En los núcleos colectados no se encontraron clastos de roca, aunque en la muestra Cal 1 se encontró material >2mm procedente de la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , mientras que en la muestra Cal 2 todas las partículas fueron <2mm. Los núcleos de Chelentún (Che 1 y Che 2) tuvieron coloración obscura atribuible a la presencia de materia orgánica. En las partículas >2 mm se encontraron restos de tronco y hojas al igual que clastos de roca. En los núcleos del cenote Noh Mozón (Noh 1 y Noh 2) además de encontrar clastos de roca y material orgánico, se encontraron caparazones de conchas marinas. En los núcleos de Teabo se encontró restos de ramas y clastos de roca, siendo mayor los restos orgánicos en la muestra más profunda (Tea 2). En cuanto a la cantidad de sedimento del tamaño seleccionado(<63  $\mu\text{m}$ ), en las muestras de Calcuch se recuperó la menor cantidad de sedimento entre 0.7 gramos y 1.5 gramos, mientras que en las muestras de Chelentún se

obtuvo la mayor cantidad (entre 1.7 y 7.1 gramos). De manera general no se encontraron materiales procedentes de residuos sólidos como plástico, metales o algún otro tipo de material en ninguno de los núcleos. En los núcleos de Calcuch, Noh mozón (superficie), y los núcleos de profundidad de Chelentún y Teabo no observó estratificación, y en el resto de los núcleos la composición fue heterogénea.

#### *Digestión total*

Los *liners* y el material de cristalería fue debidamente lavado, para ello fueron sumergidos en baño ácido y enjuagados con agua Mili-Q (18.2 MΩ). Los reactivos utilizados fueron grado analítico y grado Ultrapuro para la preparación y análisis de elementos traza, adicionalmente se llevaron blancos reactivos. La digestión total se llevó a cabo mediante digestión ácida (HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) por horno de microondas (CEM MARS 5) conforme al método 3052 (EPA, 1996). Las soluciones fueron colocadas en botellas Nalgene® de 30 ml, y almacenadas en refrigeración donde fueron conservadas a 4°C hasta su análisis. El análisis se llevó a cabo mediante Espectrofotometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

#### *Procedimiento de extracción química secuencial*

Se utilizó el método de extracción de Tessier et al. (1979). El método se modificó para realizar cinco etapas de extracción (soluble al agua, intercambiable, carbonatos, materia orgánica y residual) con un gradiente de pH decreciente. Las extracciones se llevaron a cabo en recipientes de teflón con agitación continua, cuando se terminó la reacción el residuo se centrifugó (7000 rpm) usando una centrífuga (Eppendorf 5430R) y se lavó con agua Milli-Q (18.2 MΩ). El extracto se almacenó en tubos de polipropileno a 4 °C y el residuo se utilizó en la siguiente etapa de extracción (Tabla 3). El análisis se realizó por espectrometría de emisión de plasma óptico acoplado inductivamente (ICP-OES).

**Tabla 3.** Método de extracción química secuencial utilizado (Tessier et al., 1979)

Fracción	Reactivos	Tiempo	Temperatura
Agua	Agua Milli-Q (15 ml)	30 minutos	20 °C
Intercambiable	MgCl <sub>2</sub> 1M, pH 7 (10 ml)	2 horas	20 °C
Carbonatos	CH <sub>3</sub> COONa 1 M (pH 5 con CH <sub>3</sub> COOH) 10 ml	5 horas	20 °C
	(3 ml) HNO <sub>3</sub> 0.002 N + 5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (pH 2 con HNO <sub>3</sub> )	1) 2 horas	1) 85 °C
Materia Orgánica	3ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (pH 2 con HNO <sub>3</sub> )	2) 3 horas	2) 85 °C
	5 ml CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> 3.2 M en HNO <sub>3</sub> 20 % (v/v)	3) 30 minutos	3) 20 °C
Residual	HF-HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Método 3052 (EPA 1996)	

Para asegurar la calidad de los análisis se calculó el porcentaje de recuperación mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ recuperación} = \frac{\text{etapa 1} + \text{etapa 2} + \text{etapa 3} + \text{etapa 4} + \text{etapa 5}}{\text{digestión total}} \cdot 100$$

Con este cálculo se ofrece la posibilidad de verificar si existió pérdida de elementos, contaminación u otras causas indeterminadas durante el proceso de extracción (Alvarez et al., 2001). En este estudio se obtuvo un porcentaje de recuperación entre 70 y 120%.

### **3.3 RESULTADOS**

#### *Concentración total de elementos traza*

La concentración total de los elementos traza se muestra en la tabla 4. Las concentraciones mas bajas son de Cd, Cr y Li, y las más altas en Ni, Pb, y Sr; Zn y Cu se encuentran en una concentración intermedia. El orden de abundancia promedio de las concentraciones de elementos traza en las muestras de sedimento es: Ni>>Sr>Pb>Cu>Zn>Li>Cr>>Cd. En la mayoría de las muestras de sedimento, la concentración de cada elemento traza es superior a las concentraciones en sedimentos carbonatados reportados por Turekian y Wedepohl (1961), excepto el Sr. Las concentraciones encontradas en los sedimentos analizados son similares a las concentraciones reportadas para la corteza de la Tierra (Wedepohl, 1995), excepto Cd, Ni y Pb, cuyas concentraciones son relativamente mas altas. Es importante hacer notar que algunas concentraciones son cercanas e incluso mas bajas (como para Cu, Pb, Sr, Zn, Cr) que los valores estándar establecidos en las normas Europeas (Rademacher, 2001) (Tabla 5). Las concentraciones en elementos traza obtenidas en los sedimentos analizados en este estudio son inferiores a las reportadas para sedimentos lacustres recientes, excepto Ni (Kemp y Thomas 1976). De acuerdo con Zachara et al. (1991) la calcita muestra fuerte afinidad (en orden decreciente) por Cd> Zn>Ni.

**Tabla 4.** Concentración de elementos traza total por sitio en los sedimentos analizados (posición del núcleo con respecto al colapso del cenote: 1=superior, 2=inferior)

Sitio	Cd	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Sr	Zn
Calcuch 1	2.03	1.17	2.61	5.41	124.43	15.33	18.22	2.32
Calcuch 2	5.55	2.94	1.78	11.92	311.02	27.32	48.10	2.36
Chelentun 1	1.62	6.13	11.01	6.44	110.69	10.66	20.77	14.59
Chelentun 2	1.87	5.34	10.51	6.92	116.59	13.67	19.79	17.54
Noh Mozon 1	2.35	1.79	1.74	1.64	111.76	10.99	25.32	1.36
Noh Mozon 2	2.47	3.25	10.43	3.66	117.79	8.61	25.99	5.00
Teabo 1	6.93	20.81	80.39	25.17	382.53	45.6	172.53	24.48
Teabo 2	6.24	19.28	18.59	18.7	344.19	34.15	139.85	21.51

Analizando los resultados obtenidos en relación a la distribución de las concentraciones de elementos traza por cenote, en la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos. Las concentraciones más altas en el cenote se obtuvieron en el cenote Teabo entre 6.24 (Cd) y 382.53 (Ni) seguido de Calcuch entre 1.17 (Cr) y 311.02 (Ni). Por su parte, las concentraciones en el cenote Chelentun entre 1.62 (Cd) y 116.59 (Ni); por último en el cenote Noh Mozon se encontraron entre 1.36 (Zn) y 117.79 (Ni).

De manera general, las concentraciones en Cd y Pb de la parte inferior del colapso son superiores a las encontradas en la parte superior, excepto en Teabo y Noh Mozon. En éstos cenotes las concentraciones en Cd y Pb son mas altas en la parte superior del colapso que en la parte inferior (Figura 12b). En Calcuch y Noh Mozon las concentraciones en elementos traza fueron superiores en la muestra de sedimento de la parte inferior del colapso (más profunda), esto habla que dichos elementos migraron en profundidad, excepto Cu en Calcuch. Las concentraciones obtenidas en las muestras de sedimento analizadas en el cenote Teabo fueron superiores en la parte superior del colapso que en la parte inferior, infiriendo que son aportes mas recientes de estos elementos en el sedimento.

**Tabla 5.** Concentraciones de elementos traza en sedimentos lacustres y carbonatados, en la corteza de la Tierra y los establecidos en las normas Europeas, (Concentraciones en ppm).

Elemento	Valor estándar <sup>a</sup>	Corteza terrestre <sup>b</sup>	Sedimentos lacustres recientes <sup>c</sup>	Sedimentos Carbonatados <sup>d</sup>
Cd	0.8-1.5	0.10	6.8	0.035
Cr	50-100	126	195	11
Cu	30-60	25	186	4
Li				5
Ni	30-60	56	121	20
Pb	50-100	14.8	316	9
Sr				610
Zn	100-200	65	640	20

<sup>a</sup>Normas Europeas (Rademacher, 2001), <sup>b</sup>Wedepohl (1995)

<sup>c</sup>Kemp y Thomas (1976), <sup>d</sup>Turekian y Wedepohl, (1961)

### *Relaciones entre elementos*

Cd, Cr, Cu, Li, Ni, y Pb se encuentran correlacionados de manera significativa de acuerdo con el coeficiente de Pearson (Tabla 6). La correlación fue menos significativa para Zn y Pb que el grupo previo debido a que se encuentran generalmente enriquecidos en los horizontes superficiales de los sedimentos. Sin embargo, Sr muestra relaciones significativas con todos los elementos. Las correlaciones más fuertes son entre el Cd y Ni ( $r^2=0.918$ ), Cd y Sr ( $r^2=0.935$ ), Ni y Sr ( $r^2=0.908$ ). Esta fuerte correlación proporciona un indicativo de la similitud en su origen o un control por los mismos parámetros.

**Tabla 6.** Matriz de correlación para los elementos traza en las muestras de sedimento (n=13; **negritas** P<0.05000)

Elemento	Cd	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Sr	Zn
Cd	1	<b>0.5659</b>	0.4814	<b>0.7473</b>	<b>0.9176</b>	<b>0.7747</b>	<b>0.9354</b>	0.1868
Cr		1	<b>0.8996</b>	<b>0.7143</b>	<b>0.6154</b>	0.5329	<b>0.7263</b>	<b>0.8132</b>
Cu			1	0.5282	<b>0.5667</b>	0.4429	<b>0.5675</b>	<b>0.8226</b>
Li				1	<b>0.8791</b>	<b>0.8736</b>	<b>0.8721</b>	0.5329
Ni					1	<b>0.8681</b>	<b>0.9078</b>	0.3626
Pb						1	<b>0.7538</b>	0.3681
Sr							1	0.3934
Zn								1

### *Factor de Enriquecimiento*

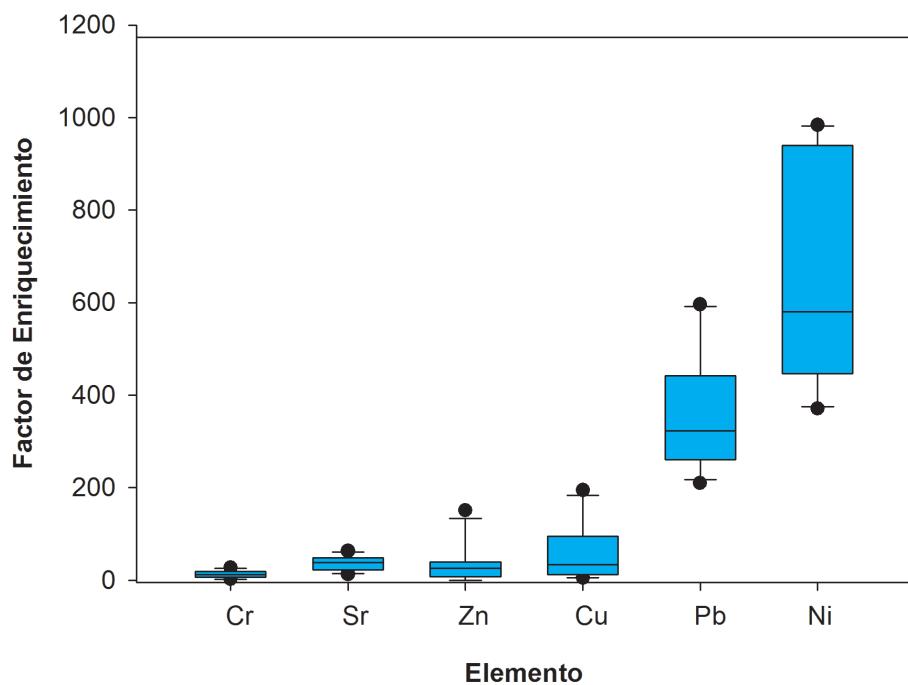
El factor de enriquecimiento se calculó para evaluar si las concentraciones de los elementos traza en los sedimentos provienen de fuentes naturales o antropogénicas, utilizando para ello un elemento invariante, considerado de origen litogénico. Para calcular el factor de enriquecimiento se decidió utilizar los valores de la corteza terrestre de

Wedepohl (1995), y las concentraciones obtenidas en las muestras de sedimento analizadas, con la siguiente ecuación:

$$EF = ([M]/[Sc])_{\text{sedimento}} / ([M]/[Sc])_{\text{Corteza}}$$

Donde [M] es la concentración total de cada elemento (ppm), y [Sc] es la concentración total de escandio medida en la muestra y la reportada para la corteza de la Tierra. Factores de enriquecimiento >2 se consideran de fuentes antropogénicas (Sposito, 1989).

Los sedimentos muestran un enriquecimiento importante en Pb y Ni, el cual puede ser de origen antropogénico. El factor de enriquecimiento de cada elemento traza sigue el siguiente orden decreciente: Ni>>Pb>>Zn>Sr>Cu>Cr (Figura 14).

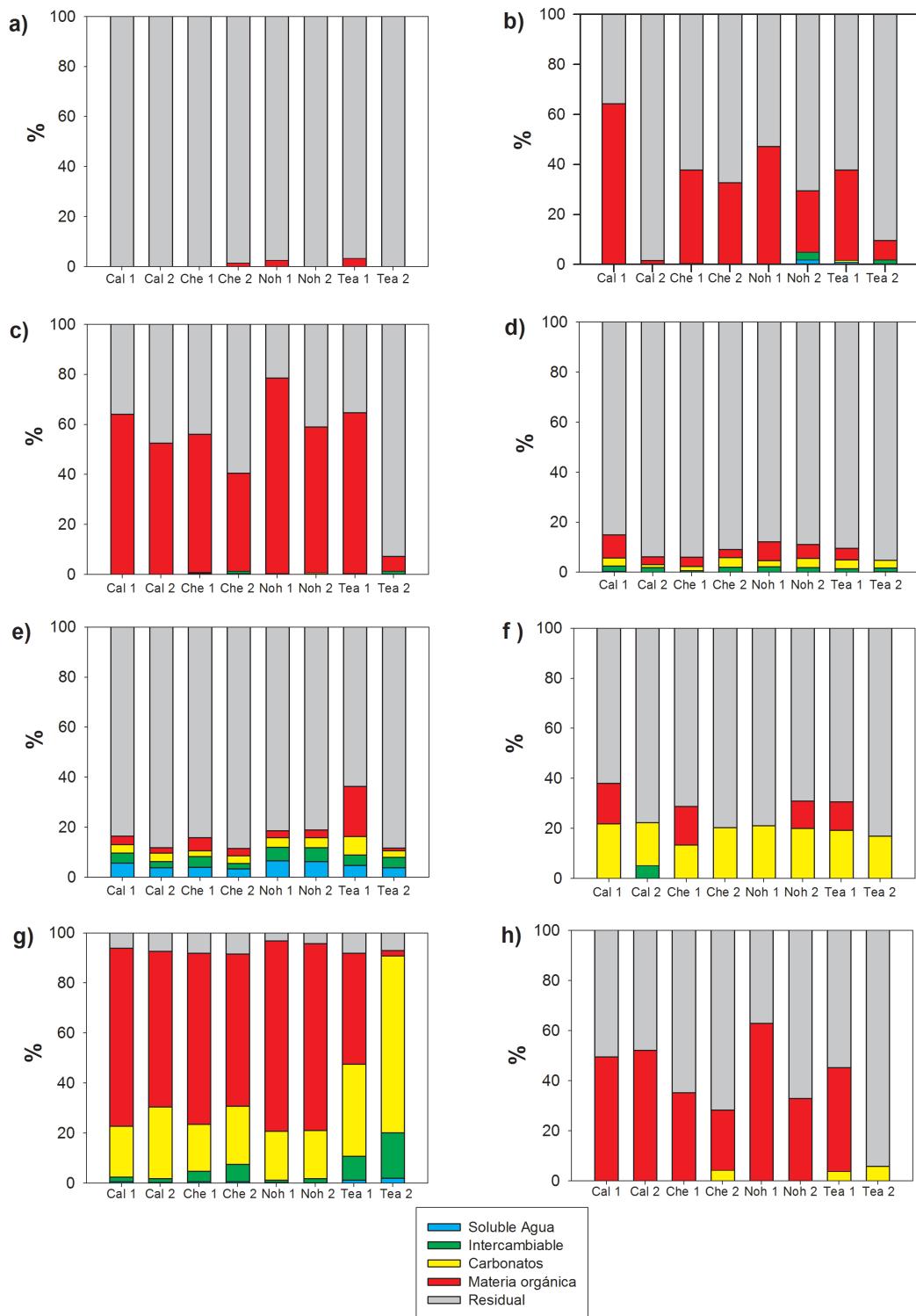


**Figura 14.** Factor de enriquecimiento para cada elemento traza en las muestras de sedimento, calculado con respecto al valor del elemento en la corteza terrestre

### *Extracción secuencial*

Las Figuras 15a-h muestran el porcentaje de elementos traza extraídos en cada una de las fases de extracción. El Cd está principalmente ligado al residual (~ 95%) en todas las muestras. El Cr y Cu se encuentran igualmente asociados a la fracción residual (40 a 90%) y a la materia orgánica (más del 60%), en las ocho muestras de sedimento. El Li se encuentra mayoritariamente en la fracción residual para todas las muestras (> 85%) y débilmente en la fracción asociada a carbonatos e intercambiable. Ni y Sr se extraen en la fase soluble en agua (<10%). Pb y Sr están fuertemente asociados a carbonatos y residual. Como se observa en la figura 13, el Sr es el elemento más móvil; ya que más del 40% está unido a la materia orgánica, de 20 a 40% a la fase asociada a carbonatos y menos del 20% ligado a la fracción intercambiable. El Zn está ligado a la fracción residual (40 a 94%) y a la materia orgánica (<60%).

El fraccionamiento de los elementos traza en las diferentes fases difiere para cada muestra de sedimento (Tabla 7). Sin embargo, la asociación a la materia orgánica y residual son las fases en las que se encuentran en mayor proporción los elementos traza, el orden del elemento difiere según la proporción de extracción. La proporción de Pb, Sr y Ni en la fase intercambiable se encuentra entre 5 y 20%. Pb y Sr están presentes en la fase ligada a carbonatos (20-40%) y Cr, Cu, Zn están ligados a la fracción de materia orgánica (> 40%). Sin embargo, Cd, Ni, Cr, Cu, Li, Pb, Zn se encuentran principalmente en la fracción residual. Cu, Ni, Sr y Pb son elementos lábiles en las fases de carbonatos, intercambiables y materia orgánica. Un orden de importancia de cinco fracciones es: Residual > Materia orgánica > Carbonatos > intercambiable > soluble en agua.



**Figura 15.** Proporción de elemento traza en las fases de extracción a) Cd, b) Cr, c) Cu, d) Li, e) Ni, f) Pb, g) Sr, h) Zn, para cada muestra de sedimento (1: superior, 2: inferior)

**Tabla 7.** Distribución de la proporción de elementos traza en las diferentes fracciones (<10% no se reporta; 10-20% en *italica*; 20-40% subrayado; >40% **indicado en negritas**)

Descripción	Soluble al agua	Intercambiable	Carbonatos	Materia orgánica	Residual
Cal (superior)	-		<u>Pb, Sr</u>	<b>Cr, Cu, Li, Pb, Sr, Zn</b>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, Zn</b>
Cal (inferior)	-	<i>Pb</i>	<i>Pb, Sr</i>	<b>Cu, Sr, Zn</b>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, Zn</b>
Che (superior)	-		<i>Pb, Sr</i>	<u>Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn</u>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, Zn</b>
Che (inferior)	-	<i>Sr</i>	<u>Pb, Sr, Zn</u>	<u>Cr, Cu, Ni, Sr, Zn</u>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, Zn</b>
NhM (superior)	-	<i>Ni</i>	<u>Pb, Sr</u>	<b>Cr, Cu, Li, Sr, Zn</b>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Zn</b>
NhM (inferior)	-	<i>Ni</i>	<u>Pb, Sr</u>	<u>Cr, Cu, Li, Pb, Sr, Zn</u>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Zn</b>
Tea (superior)	-	<i>Sr</i>	<i>Ni, Pb, Sr,</i>	<u>Cr, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn</u>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, Zn</b>
Tea (inferior)	-	<i>Sr</i>	<i>Pb, Sr, Zn</i>	<i>Cr, Cu,</i>	<b>Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb, Sr, Zn</b>

### **3.4 DISCUSIÓN**

#### *Concentración de elementos traza y factores de control*

Las diferencias en concentración de los elementos traza en las muestras de sedimento se deben a factores locales, comunes en sistemas acuáticos (Yu et al., 2001). Los sedimentos sirven como reservorios para muchos contaminantes, incluyendo metales pesados (Okoro et al., 2012; Förstner and Withmann 1981). Zn y Cu son elementos considerados como esenciales para los seres humanos (función fisiológica) y para el crecimiento de las plantas (Adriano 1986).

Las actividades en tierra y el uso de suelo tienen una gran incidencia en la calidad del agua y sedimento de la zona. Las concentraciones de Cd y Pb en los sedimentos analizados fueron similares a las reportadas por Medina et al. (2004), en sedimentos costeros de la Península de Yucatán. Con respecto a las concentraciones de Sr, los resultados obtenidos están directamente relacionados con la presencia de evaporitas en la zona (Perry et al., 2002). Los sedimentos del cenote Noh Mozon presentan las concentraciones mas bajas en elementos traza, mientras que las concentraciones más altas se encuentran en el cenote Teabo. En el cenote Calcuch y Noh Mozon se realizan actividades de espeleobuceo y el cenote Chelentun es utilizado para actividades recreativas. El agua del cenote Teabo es utilizada como fuente de abastecimiento, cuenta con un sistema de bombeo y es visible el tubo de conducción, el cenote se encuentra cerca de la carretera y a menos de 20 m (aprox.) tiene un sembradío y se cría ganado, ambas actividades no intensivas. Por lo anterior, no es sorprendente las altas concentraciones de elementos traza encontradas en Teabo, ya que de acuerdo con lo reportado por los buzos que colectaron los núcleos de sedimento, dentro del cenote hay una gran cantidad de basura, metálica y no-metálica.

De acuerdo con Baize (1997), el Zn y Cu a menudo se encuentran en alimento para animales, cerdos principalmente. La actividad porcícola es muy importante para el estado de Yucatán, para autoconsumo y de manera industrial. El manejo de las aguas residuales generadas por la industria porcícola ha sido perjudicial para el medio ambiente, debido al escaso o nulo tratamiento de las mismas y a su inadecuada disposición final (Drucker et al., 2003), lo cual podría explicar las altas concentraciones de estos elementos en el

sedimento del cenote Teabo, las cuales duplican a las concentraciones encontradas en el resto de los cenotes.

Ni, Sr y Pb son los elementos más abundantes para todas las muestras analizadas. El incremento en las concentraciones de Cr, Cu y Ni con respecto a la profundidad (Figura 15) indican un origen por meteorización o lixiviación dentro del perfil del sedimento. Existe poca variación de Cu en el perfil de los sedimentos, excepto en Teabo.

Los sedimentos se encuentran enriquecidos en elementos traza como se muestra en la figura 14, particularmente Ni y Pb, y como se indica por el factor de enriquecimiento obtenido, este enriquecimiento es de origen antropogénico ( $>2$  Sposito, 1989), cuyo origen podría estar relacionado con compuestos provenientes de gasolina, drenaje municipal o desechos animales (Adriano, 1986). Roussiez et al. (2005), y Hernández (2003), pusieron en evidencia que el débil enriquecimiento de Cr se debe principalmente a carácter litológico del elemento, menos sujeto a contribución antropogénica. El Cr tiene poca movilidad, aun si es de origen natural o antropogénico (Juste et al., 1995).

Los factores de control y cambios ambientales que rigen la dinámica de los elementos traza han sido previamente identificados por varios autores (Venkatraman et al., 2015; Bacon & Davidson, 2008; Eggleton & Thomas, 2004; Chen et al., 1996; Arakel & Hongjun, 1992; Tessier et al., 1979). Considerando la distribución de los elementos traza en el sedimento, las condiciones oxidativas pueden liberar los elementos que se encuentran asociados a la materia orgánica, en particular Cu, Cr, Sr y Zn. Una disminución de pH en la fracción asociada a carbonatos puede ocasionar la liberación de Pb y Sr. El incremento en la fuerza iónica proveniente de la intrusión salina podría provocar la liberación de Sr.

#### *Fraccionamiento y asociación a las etapas*

El método de extracción química secuencial fue utilizado con el objetivo de identificar la forma en que se encuentran asociados los metales en los sedimentos (Leleyter et al., 1999; Campanella et al., 1995). El protocolo de Tessier fue seleccionado, excluyendo la fase asociada a óxidos de Fe-Mn.

La distribución de Ni, Cu, Li, Sr, Zn y Pb en algunas fracciones es dinámica, y la estabilidad de los metales disminuye en el orden siguiente: Cd>Li>Ni>Pb>Zn>Cr>Cu>Sr. El Cd fue el elemento menos lábil, con más del 95% asociado a la fracción residual de los sedimentos, es decir el mas estable (Tessier et al., 1979). Javan et al. (2015), mencionan que los cambios en pH promueven la liberación de Cd. El Cr se encontró igualmente en la fracción residual de los sedimentos, como fue también demostrado por Chang et al. (2009) y Trujillo-Cárdenas et al. (2010).

Baruah et al. (1996) establecieron que la abundancia relativa de Cu en la fracción residual se encuentra asociada a la alta capacidad de absorción de Cu en los sedimentos. Cu en suelos tiene poca movilidad excepto bajo condiciones de acidez extrema (Baize 1997). Sin embargo, la fracción asociada a materia orgánica controla el Cu en los sedimentos, también mostrado por Chang et al. (2009), Ho & Evans (2000), y Shuman (1985).

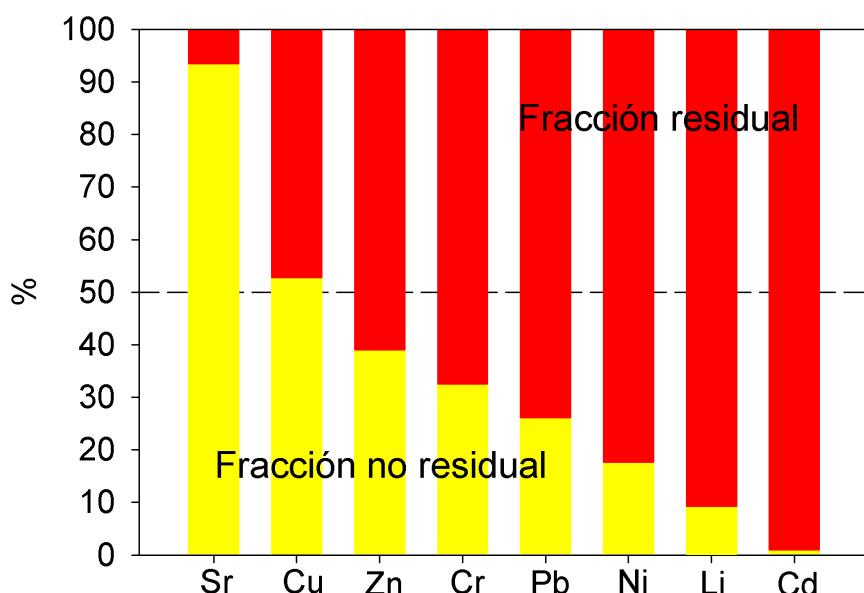
En relación al Pb y Sr, se encuentran en la fracción asociada a carbonatos, el comportamiento químico de cada elemento favorece esta asociación (Reeder et al., 1999; Šurija & Branica, 1995; Förstner & Wittmann, 1981). Como en nuestro caso, Baruah et al. (1996), también mostró una fuerte proporción de Zn en la fracción residual. La presencia de Zn en ésta fracción muestra la estabilidad que tiene el elemento en la facie cristalina del sedimento (Relic et al., 2005).

Salomons y Förstner (1980), indican que al encontrarse un elemento en la fracción no-residual, mayor es la capacidad de movilización y se incrementa la disponibilidad en el medio ambiente. Por lo tanto, comparando las fracciones residual y no-residual en su conjunto, el Sr y el Cu se encuentran asociados en mas del 50% a la fracción no-residual, por lo que son entonces los más susceptibles a cambios en las condiciones físico-químicas que ocurrán en el agua subterránea de los cenotes. Zn, Cr, Pb, Ni, Li y Cd se encuentran principalmente asociados a la fracción residual en más del 60% (Figura 16).

Además, Ma y Rao (1997) mostraron que los elementos traza asociados a la fracción no-residual, es decir las fases asociadas al intercambiable y carbonatos, además de que son fácilmente extraídas por los cambios mencionados anteriormente, son potencialmente

más tóxicos que aquellos elementos asociados a la fracción de materia orgánica por ejemplo.

Los elementos traza se encuentran principalmente asociados a la fracción residual (Figura 16). Venkatramanan et al. (2015) demostraron que cuando existe poca presión antropogénica en el ecosistema, los elementos traza se encontrarán principalmente asociados a la fracción residual.



**Figura 16.** Distribución de fracciones residual y no-residual para cada elemento en los sedimentos estudiados

Salomons y Förstner (1980) encontraron que los metales liberados en ambientes acuáticos por actividades humanas, normalmente se encuentran en la fracción intercambiable. La extracción de elementos traza de la fase asociada a carbonatos incrementa la filtración de metales específicamente absorbidos en sustratos orgánicos e inorgánicos (Tessier et al., 1979).

La principal fuente de elementos asociados a materia orgánica es el proceso de bioacumulación o de complejación. En sistemas acuáticos, el grado de selectividad de los

elementos en las sustancias orgánicas es Cu>Pb>Zn>Ni (Filgueiras et al., 2002). Los elementos traza en la fase ligada a la materia orgánica puede permanecer en ella por largos períodos, pero bajo condiciones de oxidación pueden llevar a su liberación (Marin et al., 1997). Finalmente, la fracción residual nos proporciona una estimación de la cantidad de elementos que son inmóviles bajo cambios en las condiciones ambientales (Okoro et al., 2012).

### **3.5 REFERENCIAS**

- Adriano, D. C. (1986). Trace elements in the terrestrial environment. New York, Springer, 867 pp.
- Alvarez, M. B., Malla, M. E., & Batistoni, D. A. (2001). Comparative assessment of two sequential chemical extraction schemes for the fractionation of cadmium, chromium, lead and zinc in surface coastal sediments. *Fresenius J Anal Chem*, 369, 81–90.
- Arakel, A. V., y Hongjun, T. (1992). Heavy Metal Geochemistry and Dispersion Pattern in Coastal Sediments, Soil , and Water of Kedron Brook Floodplain Area , Brisbane , Australia. *Environ Geol Water Sci*, 20(3), 219–231.
- Arcega-Cabrera, F., Garza-Pérez, R., Noreña-Barroso, E., & Oceguera-Vargas, I. (2015). Impacts of Geochemical and Environmental Factors on Seasonal Variation of Heavy Metals in a Coastal Lagoon Yucatan, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 94, 58–65.
- Bacon, J. R., y Davidson, C. M. (2008). Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, 133, 25–46.
- Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Paris, 408 pp
- Baruah, N. K., Kotoky, P., Bhattacharyya, K. G., Borah, G. C. (1996). Metal speciation in Jhanji River sediments. *Science of the Total Environment* 193, 1-12.
- Brown, G. E., y Calas, G. (2011). Environmental mineralogy—Understanding element behavior in ecosystems. *Comptes Rendus - Geoscience*, 343, 90–112.
- Callender, E. (2004). Heavy metals in the Environment-Historical Trends, pp 67-101. In: Environmental Geochemistry (ed. B.S. Lollar) Vol. 9 Treatise on Geochemistry (eds. H.D. Holland and K.K Tureckian), Elsevier-Pergamon, Oxford.
- Campanella, L., Dorazio, D., Petronio, B. M., Pietrantonio, E. (1995). Proposal for a metal Speciation study in sediments. *Anal Chim Acta* 309: 387-393.
- Chang, C.Y., Wang, C.F., Mui, D.T., Chiang, H.L. (2009). Application of methods

(sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: A case study for BCR 176. *Journal of Hazardous Materials* 163, 578–587.

Chen, W., Tan, S. K., y Tay, J. H. (1996). Distribution, fractional composition and release of sediment-bound heavy metals in tropical reservoirs. *Water, Air, and Soil Pollution*, 92, 273–287.

DOF (2013). Diario Oficial de la Federación. October 28, 2013

Drucker, A. G., et al., (2003). La industria porcina en Yucatán: Un análisis de la generación de aguas residuales. *Problemas del Desarrollo, Revista Latinoamericana de Economía*, 34 (135), 105-120.

Eggleton, J., y Thomas, K. V. (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30, 973–980.

EPA. (1996). Method 3052 Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. *The SW-846 Compendium*.

Fernández, A., Singh, A., y Jaffé, R. (2007). A literature review on trace metals and organic compounds of anthropogenic origin in the Wider Caribbean Region. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 1681–1691.

Filgueiras, A. V., Lavilla, I., y Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.*, 4, 823–857.

Förstner, U., & Wittmann, G. T. (1981). Metal pollution in the aquatic environment, second ed. Springer-Verlag, Heidelberg 486 pp.

Gale, R. J. B., Gale, S. J., Winchester, H. P. M. (2006). Inorganic pollution of the sediments of the River Torrens, South Australia. *Environ Geol* 50:62–75

Hernández-Terrones, L., Rebolledo-Vieyra, M., Almazán-Becerril, A., y Valadez-Cruz, F. (2011). Reporte final proyecto FOMIX-YUC-2008-108977 Propuesta de Creación de una Reserva Hidrológica para el norte de Yucatán.

- Hernández, L., (2003). Dynamique des éléments traces métalliques dans les sols de différents écosystèmes forestiers Français: origine, distribution physique et chimique et facteurs de contrôle. Thèse de Doctorat, Toulouse III; p. 266.
- Ho, M. D., Evans, G. J. (2000). Sequential extraction of metal contaminated soils with radiochemical assessment of readsorption effects, *Environ. Sci. Technol.* 34(6), 1030-1035.
- Idris, A. M., Eltayeb, M. A. H, Potgieter-Vermaak, S. S., Grieken, R., Potgieter, J. H. (2007). Assessment of heavy metal pollution in Sudanese harbours along the Red Sea coast. *Microchemical. J* 87: 104-112.
- Javan, S., Hassani, A. H., Ahangar, A. G., y Soltani, J. (2015). Fractionation of heavy metals in bottom sediments in Chahnameh 1, Zabol, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187, 340.
- Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Lineres, M., Mocquot, B., Feix, I., Wiart, J. (1995). Les micropolluants métalliques dans les bous résiduaires des stations d'épuration urbaines. Convention ADEME-INRA, 209 p.
- 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
- Leleyter, L., Probst J. L. (1999). A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *International Journal of Environment Analytical Chemistry* 73, 109-128.
- López, P. L., y Mandado, J. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados. Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geol.*, 58, 133–144.
- Ma, L. Q., Rao, G. N., (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel and zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 26, 259-64.
- Marin, B., Valladon, M., Polve, M., Monaco, A. (1997). Reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Anal Chim Acta* 342: 91-112.

- Marín, L. E., Steinich, B., Pacheco, J., y Escolero, O. A. (2000). Hydrogeology of a contaminated sole-source karst aquifer ., Geofísica Internacional, 39(4), 359–365.
- Medina, R., Zetina, C., Comas, M., y Roberto, P. (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.
- Morillo, J., Usero, J., Gracia, I. (2002). Partitioning of metals in sediments from the Odiel River (Spain). Environ Int 28:263–271
- Nriagu, J. O., y Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. Nature, 333(12), 134–139.
- Okoro, H. K., Fatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., Snyman, R. G. (2012). A review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments, Open Access Scientific Reports 1(3), doi:10.4172/scientificreports.181
- Pacheco, J., Sansores, A. C., Quintal, M. B., Can, L. A., Perera, M. P., (2011). Environmental Study on Cadmium in Groundwater in Yucatan, in: Spring O.Ú., (Ed.), Water Resources in Mexico: Scarcity, Degradation, Stress, Conflicts, Management, and Policy. Springer, Berlin, pp. 239–249.
- Perry, E., Velazquez-Oliman, G., y Marín, L. E. (2002). The hydrogeochemistry of the karst aquifer system of the northern Yucatan Peninsula, Mexico. International Geology Review, 44(3), 191–221.
- Probst, A., Hernández, L., Probst, J. L. (2003). Heavy metals partitioning in three French forest soils by sequential extraction procedure. J. Phys. IV France 107, 1103-1006.
- Rademacher, P. (2001). Atmospheric heavy metals and forest ecosystems. UN/ECE. Federal Research Centre for Forestry and Forest Products (BFH). Geneva, 75 pp.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta, 46, 449–455.
- Rebolledo-Vieyra, M., et al., (2011). UNAM The Chicxulub Impact Crater and its influence on the regional hydrology in Northwestern Yucatan, Mexico, In: Buster, N.A. and

- Norris, R., eds., Gulf of Mexico Origin, Waters, and Biota, Volume 3, Geology. Texas A&M University Press, pp. 279-290.
- Rebolledo-Vieyra, M., et al., (2000). UNAM Scientific Shallow Drilling Program of the Chicxulub Impact Crater, *International Geology Review*, 42, 948-972.
- Reeder, R. J., Lamble, G. M., y Northrup, P. A. N. (1999). XAFS study of the coordination and local relaxation around  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$  trace elements in calcite. *American Mineralogist*, 84, 1049–1060.
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J. L., Monaco, A. (2005). Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on  $^{133}\text{Cs}$  normalization and lead isotope measurements. *Environ Pollut* 138:167–77.
- Salomons, W., Förstner, U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments. II: Evaluation of environmental impact, Springer- Verlag, Berlin, Heidelberg, New-york, Tokyo. *Environ. Technol. Letters* 1:506–17.
- Shuman, L. M. (1985). Fractionation method for soil microelements. *Soil Sci.*, 140: 11-22.
- Sposito, G. (1989). The chemistry of soils. Oxford University Press, 277 pp.
- Šurija, B., y Branica, M. (1995). Distribution of Cd , Pb , Cu and Zn in carbonate sediments from the Krka river estuary obtained by sequential extraction. *The Science of the Total Environment*, 170, 101–118.
- Svete, P., Milacic, R., Pihlar, B. (2001). Partitioning of Zn, Pb and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step sequential extraction procedure. *J Environ Monit* 3: 586-590.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., y Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–850.
- Trujillo-Cárdenas, J. L., Saucedo-Torres, N. P., Zárate del Valle, P. F., Ríos-Donato, N., Mendizábal, E., y Gómez-Salazar, S. (2010). Speciation and Sources of Toxic Metals in Sediments of Lake Chapala , Mexico. *J. Mex. Chem. Soc.*, 54(2), 79–87.

- Turekian, K. K., Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Bull. Geol. Soc. Am.* 72, 175-192.
- Ure, A. M., Quevauviller, V., Muntau, H., Griepink, B. (1993). Speciation of heavy metals in solids and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int J Of Environ Anal Chem* 51: 135.
- Venkatramanan, S., Chung, S., Ramkumar, T., Gnanachandrasamy, G., y Kim, T. H. (2015). Evaluation of geochemical behavior and heavy metal distribution of sediments: The case study of the Tirumalairajan river estuary, southeast coast of India. *International Journal of Sediment Research*, 30, 28–38.
- Wedepohl, K. H. (1995). The composition of continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217-1232
- Yu, K., Tsai, L., Chen, S., Chang, D. J., y Ho, S. T. (2001). Multivariate correlations of geochemical binding phases of heavy metals in contaminated river sediment. *Journal of Environmental Science and Health*, 36(1), 1–16.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.

## CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES GENERALES

### 4.1 DISCUSIÓN GENERAL

Los cenotes son manifestaciones del sistema kárstico (Back y Hanshaw, 1970; Gaona-Vizcayno *et al.*, 1980), en los cuales es posible realizar estudios para entender los procesos que ocurren en el acuífero. En los capítulos anteriores se ha indicado la importancia de este recurso para la población humana, así como la vulnerabilidad a que se enfrenta el agua subterránea al encontrarse en un medio kárstico (Marín y Perry, 1994; Pacheco y Cabrera, 1997; Graniel *et al.*, 1999; Marín *et al.*, 2000; Cabrera *et al.*, 2002; Perry *et al.*, 2002; Marín *et al.*, 2003; Pacheco *et al.*, 2004; Escolero *et al.*, 2005; Bolio *et al.*, 2011; Torres *et al.*, 2014), así como la necesidad de realizar estudios respecto a los procesos que regulan las concentraciones de iones mayores en el agua subterránea y los factores de control de los elementos traza en el sedimento.

El capítulo 2 se indicó que el agua subterránea de los cenotes estudiados se caracterizó por no presentar estratificación respecto a los parámetros *in situ*. Siendo la temperatura y la conductividad eléctrica los parámetros que presentaron las menores variaciones. El pH y el OD presentaron decremento respecto a la profundidad pero en ningún caso se manifestaron condiciones ácidas ni anóxicas. En conjunto el comportamiento de estos parámetros indica una condición de mezcla de la columna de agua (Stoessell *et al.*, 2002) y se confirmó que no existe influencia de agua marina, la cual implicaría una fuente importante de iones mayores (Perry *et al.*, 2002) y la existencia de otros procesos en la columna de agua (Stoessell *et al.*, 1993; Socki *et al.*, 2002; Stoessell *et al.*, 2002; Šafanda *et al.*, 2005). Las relaciones iónicas confirmaron la ausencia de intrusión salina, el cálculo de la mezcla conservativa y deltas iónicos, donde el íon  $\text{SO}_4^{2-}$  mostró un enriquecimiento y se infiere la influencia de evaporitas (Steinich *et al.*, 1996).

La composición química del agua subterránea ( $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{HCO}_3$ ) demostró que la disolución de minerales carbonatados es la principal fuente de iones mayores en el agua subterránea. Mediante la utilización de relaciones iónicas e índice de cambio de bases se hizo notar que los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  están siendo influenciados por la precipitación

química y el intercambio iónico, sin embargo hasta ese momento no se pudo diferenciar si alguno de los dos iones sufria los cambios de manera específica.

El Cl<sup>-</sup> mostró su carácter conservativo y fue utilizado en el cálculo de la mezcla conservativa (Appelo and Postma, 2005). A través del cálculo de la mezcla conservativa y deltas iónicos se observó que hubo intercambio iónico del Ca<sup>2+</sup>, y las concentraciones favorecieron la precipitación y el consecuente aumento del Mg<sup>2+</sup>. El HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> no presentó en ningún caso disminución con respecto a la mezcla conservativa, indicando la importancia de la disolución de minerales carbonatados. Considerando a la calcita y dolomita como los principales minerales responsables de los iones disueltos, se notó que el intercambio iónico fue lo suficientemente significativo como para alterar la relación entre la disolución de ambos minerales. La relación entre el índice de saturación de la calcita y la dolomita fue menor cuando el intercambio iónico fue más evidente. La hidroquímica nos permitió conocer los procesos que ocurren en el agua subterránea, e identificar las condiciones que regulan la dinámica de los iones mayores.

En el capítulo 3 se describió la forma en que los cambios en las características del agua subterránea pueden regular la dinámica de los elementos traza en el sedimento. Los elementos traza analizados en los sedimentos (Cd, Cr, Cu, Li, Pb, Sr y Zn) se encontraron en concentraciones similares o menores a lo reportado para otros sistemas acuáticos de Yucatán (Medina *et al.*, 2004; Pérez *et al.*, 2011; Arcega-Cabrera *et al.*, 2015;) y para otros sistemas kársticos (Mikac *et al.*, 2011; Vukosav *et al.*, 2014). De acuerdo con Baize (1997), el Zn y Cu se encuentran a menudo en alimento para animales, cerdos principalmente. La actividad porcícola es muy importante para el estado de Yucatán. Se encontraron relaciones significativas entre Sr y los demás elementos traza estudiados. Los sedimentos de los sitios estudiados están enriquecidos en Pb y Ni, en particular en los cenotes Teabo y Calcuch.

El método de extracción química secuencial modificado permitió identificar las fracciones a las cuales se encuentran asociados los elementos traza (Cd, Cr, Cu, Li, Ni, Pb y Zn) en el sedimento, principalmente en la fracción residual. La distribución de los elementos traza en las fracciones de la extacción secuencial sigue el orden: Residual>Materia orgánica>Asociada a carbonatos>Intercambiable>Soluble al agua.

Salomons y Förstner (1980), indican que entre más se encuentra un elemento en la fracción no-residual, se incrementa la capacidad de movilidad y la disponibilidad en el medio ambiente. Comparando las fracciones residual y no-residual de los elementos traza, el Sr y el Cu están asociados en mas del 50% a la fracción no-residual, lo que los hace más susceptibles a los cambios en las condiciones físico-químicas del agua subteránea de los cenotes. Zn, Cr, Pb, Ni, Li y Cd están mayormente asociados a la fracción residual, representando más del 60% de la fracción total. (Reeder et al., 1999; Šurija & Branica, 1995; Förstner & Wittmann, 1981). Baruah et al. (1996), también presentaron una fuerte proporción de Zn en la fracción residual. La presencia de Zn en la fracción residual muestra la estabilidad del elemento en la fase cristalina del sedimento (Relic et al., 2005).

A partir de la distribución de los elementos traza en el sedimento se pudo identificar la importancia de los distintos factores de control, entendidos como aquellas condiciones en la columna de agua y/o sedimento que podrían movilizar los elementos traza a la columna de agua. Para la fracción residual no hay factor de control. Las condiciones oxidativas (fracción asociada a materia orgánica), es el factor de control más importante para el Cr, Cu, Sr y Zn. La columna de agua de los cenotes se caracterizó por presentar una disminución de la concentración de oxígeno disuelto respecto a la profundidad, por lo que en conjunto con capacidad que tiene la materia orgánica de ser sumidero de elementos traza (Tessier et al., 1979) se espera que los elementos traza no sean liberados bajo las condiciones encontradas.

Una disminución del pH promovería la liberación del Pb y Sr encontrado en la fracción asociada a carbonatos. Sin embargo, la capacidad de amortiguamiento encontrada en los cenotes (Ayora-Domínguez, 2014) y la carencia de intrusión salina hace que ésta disminución no llegue a condiciones ácidas, sino que sea por los procesos que ocurren naturalmente en los cenotes (Schmitter-Soto et al., 2002).

La distribución del Sr en la fracción intercambiable indica que este elemento podría ser liberado del sedimento por cambios en la composición iónica del agua subterránea. En este trabajo se comprobó que no hay intrusión salina en la zona de estudio, el intercambio

iónico identificado en el agua subterránea podría promover la movilización del Sr<sup>2+</sup> del sedimento. Junto con el Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>, el Sr<sup>2+</sup> suele ser influenciado por el intercambio iónico (Custodio y Llamas, 2011).

#### **4.2 CONCLUSIONES GENERALES**

- La disolución de minerales carbonatados fue la principal fuente de iones en el agua subterránea de los cenotes, siguiendo el orden siguiente: los cationes Mg>Ca>Na, y los aniones HCO<sub>3</sub>>Cl>SO<sub>4</sub>.
- Mediante la utilización de relaciones iónicas, el cálculo de la mezcla conservativa y deltas iónicos se obtuvo evidencia de la carencia de intrusión salina y se identificó la existencia de los procesos de precipitación química e intercambio iónico, los cuales regulan la concentración de los iones Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> y Na<sup>+</sup> en el agua subterránea.
- El intercambio iónico demostró que puede ser lo suficientemente significativo como para alterar la relación del estado de equilibrio de los minerales calcita y dolomita.
- Los elementos traza Cd, Cr, Cu, Li, Pb, Sr y Zn se presentaron en concentraciones similares a otros sedimentos de sistemas acuáticos de Yucatán y otros sistemas kársticos. Sin embargo, el uso de suelo y las actividades económicas que se llevan a cabo influyen en la concentración de elementos traza en el sedimento de los cenotes de la Reserva Hidrogeológica Anillo de Cenotes.
- El método de extracción química secuencial modificado brindo la oportunidad de identificar las fases en que las que se encuentran asociados los elementos traza en el sedimento.
- De manera general los elementos traza se encontraron de la siguiente forma en el sedimento: Residual>Asociado a materia orgánica>Asociada a carbonatos> Intercambiable>Soluble al agua, confirmando que los sedimentos en los cenotes actúan como un sumidero.
- La estabilidad de los elementos estudiados en los sedimentos disminuye en el siguiente orden: Cd>Li>Ni>Pb>Zn>Cr>Cu>Sr.
- Todos los sitios estudiados se encuentran enriquecidos en elementos traza, Ni y Pb particularmente.
- La fracción asociada a materia orgánica son sumideros para Cu, Sr, Zn y Cr.

- Al no existir un factor de control que promueva la liberación de elementos traza de la fracción residual, las condiciones oxidativas representan el principal factor de control para Cr, Cu, Sr y Zn; el segundo factor de control es la disminución del pH para Pb y Sr, y en tercer factor, aunque en menor medida, son los cambios en la composición iónica para el Sr.
- La distribución de los elementos traza en el sedimento, los factores de control y las características químicas del agua de los cenotes, indican que por el momento no existe presión antropogénica en los cenotes de la Reserva Hidrogeológica Anillo de Cenotes
- Se resalta la importancia de seguir regulando las actividades que se llevan a cabo a los alrededores de la zona de Reserva Hidrogeológica, y de implementar lo antes posible el Programa de Manejo de la Reserva, con el objetivo de mantener las condiciones que le permitan garantizar la calidad y cantidad de agua para satisfacer las necesidades de agua presentes y futuras del Estado de Yucatán.

### **4.3 REFERENCIAS**

- Appelo, C. A. J., Postma, D. (2005). Geochemistry, Groundwater and Pollution, second ed. Rotterdam, Balkema.
- Ayora-Domínguez, M. E., (2014). Caracterización del agua en cenotes localizados en dos zonas del anillo de cenotes. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Yucatán, México.
- Back, W., & Hanshaw, B. B. (1970). Comparison of chemical hydrogeology of the carbonate peninsulas of Florida and Yucatan. *Journal of Hydrology*, 10, 330-368.
- Bolio, E., Bautista, F. y Pacheco, J. G. (2011). Uso de la metodología EPIK para determinar la vulnerabilidad del agua subterránea a la contaminación en Yucatán, México. *Teoría Y Praxis*, 9, 55–72.
- Cabrera, A., Pacheco, J., Cuevas, E., Ramírez, J., Comas, M. y Cámara, A. (2002). Hidrogeoquímica del agua que subyace a la JAPAY I, en Mérida, Yucatán, México. *Ingeniería*, 6(3), 29–40.
- Custodio, E., Llamas, M. R., 2001. Hidrología subterránea, second ed. Omega, Barcelona.
- Derrien, M., Arcega-Cabrera, F., Velazquez-Talavera, N. L., Kantún-Manzano, C. A., & Capella-Vizcaíno, S. (2015). Sources and distribution of organic matter along the Ring of Cenotes, Yucatan, Mexico: Sterol markers and statistical approaches. *Science of the Total Environment*, 511, 223–229.
- Escolero, O., Marín, L. E., Steinich, B., Pacheco, J. A., Molina-Maldonado, A. y Anzaldo, J. M. (2005). Geochemistry of the Hydrogeological Reserve of Merida, Yucatan, Mexico. *Geofísica Internacional*, 44(3), 301–314.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (1983). Metal pollution in the aquatic environment, second ed. Springer-Verlag, Heidelberg.
- Gaona-Vizcayno, S., Gordillo-de Anda, T. y Villasuso-Pino, M. (1980). Cenotes, karst característico: mecanismos de formación. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Revista, 4(1), 32–36.
- Graniel, C. E., Morris, L. B. y Carrillo-Rivera, J. J. (1999). Effects of urbanization on groundwater resources of Merida, Yucatan, Mexico. *Environmental Geology*, 37(April), 303-312.
- Marín, L. E., y Perry, E. C. (1994). The hydrogeology and contamination potential of northwestern Yucatán, México. *Geofísica Internacional*, 33(4), 619-623.

- Marín, L. E., Steinich, B., Pacheco, J., & Escolero, O. A. (2000). Hydrogeology of a contaminated sole-source karst aquifer, *Geofísica Internacional*, 39(4), 359–365.
- Marín, L. E., Pacheco, J. y Escolero, O. A. (2003). Groundwater as a socio-economic constraint: the Yucatan Peninsula, Mexico example. *RMZ-Materials and Geoenvironment*, 50(1), 217–219.
- Medina, R., Zetina, C., Comas, M., & Roberto, P. (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.
- Mikac, I., Fiket, Z., Terzic, S., Barešic, J., Mikac, N., & Ahel, M. (2011). Chemical indicators of anthropogenic impacts in sediments of the pristine karst lakes. *Chemosphere*, 84, 1140–1149.
- Pacheco, J. A., y Cabrera, A. (1997). Groundwater contamination by nitrates in the yucatan peninsula. *Hydrogeology Journal*, 5(2), 47–53.
- Pacheco, J., Cabrera, A., y Pérez, R. (2004). Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en los sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México. *Ingeniería*, 8(2), 165–179.
- Pérez, L., Bugja, R., Lorenschat, J., Brenner, M., Curtis, J., Hoelzmann, P., Islebe, G., Scharf, B. y Schwalb, A. (2011). Aquatic ecosystems of the Yucatán Peninsula (Mexico), Belize, and Guatemala. *Hydrobiologia*, 661(1), 407–433.
- Perry, E., Velazquez-Oliman, G. y Marin, L. E. (2002). The hydrogeochemistry of the karst aquifer system of the northern Yucatan Peninsula, Mexico. *International Geology Review*, 44(3), 191–221.
- Reeder, R. J., Lamble, G. M., & Northrup, P. A. N. (1999). XAFS study of the coordination and local relaxation around  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Ba}^{2+}$  trace elements in calcite. *American Mineralogist*, 84, 1049–1060.
- Šafanda, J., Heidinger, P., Wilhelm, H., y Cerm, V. (2005). Fluid convection observed from temperature logs in the karst formation of the Yucatán Península, México. *Journal of Geophysics and Engineering*, 2, 326–331.
- Schmitter-Soto, J. J., Comín, F. A., Escobar-Briones, E., Herrera-Silveira, Alcocer J., Suárez-Morales E., Elías-Gutiérrez M., Díaz-Arce V., Marín L.E., Steinich, B. (2002). Hydrogeochemical and biological characteristics of cenotes in the Yucatan Peninsula (SE Mexico). *Hydrobiologia*, 467, 215–228.

- Socki, R. A., Perry, E. C., y Romanek, C. S. (2002). Stable isotope systematics of two cenotes from the northern Yucatan Peninsula, Mexico. *Limnol. Oceanogr.*, 47(6), 1808–1818.
- Steinich, B., Marín, L.E. (1996). Hydrogeological investigations in northwestern Yucatan, Mexico using resistivity surveys. *Groundwater*. 34, 640-646.
- Stoessell, R. K., Coke, J. G., y Easley, D. H. (2002). Localized thermal anomalies in haloclines of coastal yucatan sinkholes. *Ground Water*, 40(4), 416–424.
- Stoessell, R. K., Moore, Y. H., y Coke, J. G. (1993). The occurrence and effect of sulfate reduction and sulfide oxidation on coastal limestone dissolution in Yucatan cenotes. *Ground Water*.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51(7), 844–850.
- Torres, M. C., Basulto, Y. Y., Cortés, J., García, K., Koh, A., Puerto, F. y Pacheco, J. (2014). Evaluación de la vulnerabilidad y el riesgo de contaminación del agua subterránea en Yucatán. *Ecosistemas Y Recursos Agropecuarios*, 1(3), 189–203.
- Vukosav, P., Mlakar, M., Cukrov, N., Kwokal, Ž., Pižeta I., Pavluz, N., Špoljarić, I., Bronzinčević, A., Omanovic, D. (2014). Heavy metal contents in water, sediment and fish in a karst aquatic ecosystem of the Plitvice Lakes National Park (Croatia). *Environ Sci Pollut Res*, 21, 3826–3839.

## **ANEXOS**



## Submission Confirmation

Thank you for your submission

**Submitted to** Hydrogeology Journal

**Manuscript ID** HJ-2016-4495

**Title** Hydrogeochemistry of a karst aquifer: The Ring of Cenotes, Yucatan Mexico

**Authors** Sanchez-Ahuactzin, Tonatiuh  
Ortega-Camacho, Daniela  
Escobar-Morales, Sergio  
Rebolledo-Vieyra, Mario  
Hernández-Terrones, Laura

**Date Submitted** 18-Oct-2016

[Author Dashboard](#)

SCHOLARONE™

THOMSON REUTERS

© Thomson Reuters | © ScholarOne, Inc., 2016. All Rights Reserved.

ScholarOne Manuscripts and ScholarOne are registered trademarks of ScholarOne, Inc.

ScholarOne Manuscripts Patents #7,257,767 and #7,263,655.

@ScholarOneNews | System Requirements | Privacy Statement | Terms of Use