



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**“EVALUACIÓN DE LA DESCARGA DE CONTAMINANTES  
A LA LAGUNA DE CELESTÚN”**

**TESIS**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN INGENIERÍA OPCION AMBIENTAL**

**PRESENTA:**

**Teresa de Jesús Chablé Lara**

**MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO**

**Enero/2017**

# CONTENIDO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I. INTRODUCCIÓN</b> .....   | <b>6</b>  |
| <b>II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA</b> .....  | <b>7</b>  |
| <b>III. OBJETIVOS</b> .....  | <b>9</b>  |
| <b>3.1 Objetivo general:</b> .....   | 9         |
| <b>3.2 Objetivos específicos:</b> .....  | 9         |
| <b>IV. MARCO TEÓRICO</b> .....   | <b>10</b> |
| <b>4.1 El acuífero cárstico de Yucatán.</b> .....                                    | 10        |
| <b>4.2 Descargas de agua subterránea.</b> .....                                      | 12        |
| <b>4.3 Las lagunas costeras de Yucatán.</b> .....                                    | 16        |
| <b>4.4 Contaminación por metales pesados en sistemas lagunares de Yucatán.</b> ..... | 18        |
| 4.3.1. Cadmio. ....  | 21        |
| 4.3.4. Vanadio. ....   | 22        |
| <b>V. MATERIALES Y MÉTODOS.</b> .....  | <b>23</b> |
| <b>5.1 Área de estudio.</b> .....  | 23        |
| <b>5.2 Recolección de muestras.</b> .....  | 25        |
| <b>5.3 Métodos de análisis</b> .....   | 26        |
| 5.3.1 Preparación de sedimentos para su análisis. ....                               | 26        |
| 5.3.2 Análisis de materia orgánica. ....   | 27        |
| 5.3.3 Digestión ácida asistida en microondas. ....                                   | 28        |
| 5.3.4 Metales disueltos. ....  | 29        |
| 5.3.5 Medición de metales en agua y sedimento por Absorción atómica.....             | 29        |
| <b>5.4 Elaboración de mapas cartográficos.</b> .....                                 | 30        |
| 5.4.1 Elaboración de mapas de los parámetros físico-químicos.....                    | 30        |
| <b>VI. RESULTADOS.</b> .....   | <b>31</b> |
| <b>6.1 Parámetros físico-químicos.</b> .....   | 31        |
| 6.1.1 Temperatura.....   | 32        |
| 6.1.2 Potencial de hidrógeno (pH) .....  | 36        |
| 6.1.3 Conductividad .....  | 39        |
| 6.1.4 Salinidad. ....  | 41        |
| 6.1.5 Oxígeno disuelto (OD) .....  | 42        |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.1.6 Potencial de óxido-reducción (ORP). .....  | 46        |
| 6.1.7 Sólidos disueltos totales (TDS). .....   | 50        |
| <b>6.2 Parámetros geoquímicos.</b> .....   | <b>54</b> |
| 6.2.1 Granulometría y grano fino en sedimentos. ....   | 54        |
| 6.2.2 Materia orgánica en sedimento. ....  | 55        |
| <b>6.3 Metales en agua y sedimento.</b> .....  | <b>57</b> |
| 6.3.1 Cadmio. ....   | 57        |
| 6.3.1.1 Cadmio (Cd) en ojos de agua y estaciones. ....   | 57        |
| 6.3.1.2 Cadmio en sedimentos. ....   | 61        |
| 6.3.2 Vanadio. ....  | 63        |
| 6.3.1.1 Vanadio (V) en ojos de agua y estaciones. ....   | 64        |
| 6.3.2.3 Vanadio en sedimentos. ....  | 68        |
| <b>6.3 Análisis multivariado.</b> .....  | <b>69</b> |
| 6.3.1 Análisis multivariado en ojos. ....  | 69        |
| 6.3.2 Análisis multivariado de agua en estaciones. ....  | 70        |
| <b>6.4 Modelo advectivo-dispersivo.</b> .....  | <b>71</b> |
| <b>6.5 Modelo para determinación de aportación del agua subterránea a la Laguna de Celestún.</b> ..... | <b>73</b> |
| <b>VII. DISCUSIÓN</b> .....  | <b>75</b> |
| <b>VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.</b> .....   | <b>77</b> |
| <b>IX. REFERENCIAS</b> .....   | <b>78</b> |

### Índice de Tablas.

|  |    |
|--|----|
| Tabla 5. 1 Coordenadas de los sitios muestreados en la laguna de Celestún..... | 23 |
| Tabla 6. 1. Análisis de factores de ojos agua.....                             | 70 |
| Tabla 6. 2. Análisis factorial del agua en estaciones .....                    | 71 |
| Tabla 6. 3. Datos a utilizar en el modelo advectivo-dispersivo.....            | 72 |

### Índice de Figuras.

|  |    |
|--|----|
| Figura 4. 1. Flujo del agua subterránea. Tomado de Pérez-Ceballos, et al. 2012 ..... | 11 |
| Figura 4. 2. Escala de descarga cercana a la costa (Nearshore scale) .....           | 13 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 4. 3. Escala de descarga Ensenada (Embayment) .....   | 13 |
| Figura 4. 4. Escala de descarga Plataforma (Shelf-Scale) .....   | 14 |
| Figura 4. 5. Características del funcionamiento de las lagunas costeras.....   | 17 |
| <br>   |    |
| Figura 5. 1. Localización de sitios de muestreo.....   | 24 |
| Figura 5. 2. Secado de muestras por el proceso de liofilizado .....  | 26 |
| Figura 5. 3. Análisis de materia orgánica .....  | 27 |
| Figura 5. 4. Muestras en los tubos de digestión ácida .....  | 29 |
| <br>   |    |
| Figura 6. 1. Diferencia significativa temporal de la temperatura en ojos.....  | 33 |
| Figura 6. 2. Mapa de variación temporal de la temperatura. A) lluvias; B) nortes y C) secas .....  | 33 |
| Figura 6. 3. Diferencia significativa temporal de temperatura en estaciones .....  | 34 |
| Figura 6. 4. Mapa de variación temporal de temperatura en estaciones. A) Temperatura en lluvias, B) temperatura en Nortes, C) temperatura en secas.....                        | 35 |
| Figura 6. 5. Diferencia significativa temporal del pH en ojos.....   | 36 |
| Figura 6. 6. Variación temporal de pH en ojos. A) pH en temporada de lluvias, B) pH en temporada de Nortes, C) pH en temporada de secas.....                                   | 37 |
| Figura 6. 7. Diferencia temporal significativa del pH en estaciones. ....  | 38 |
| Figura 6. 8. Variación del pH en las estaciones de la laguna de Celestún. A) pH en lluvias, B) pH en Nortes y C) pH en secas.....  | 39 |
| Figura 6. 9. Diferencia significativa temporal de conductividad en ojos .....  | 40 |
| Figura 6. 10. Variación temporal de la conductividad en ojos. A) Conductividad en lluvias, B) conductividad en Nortes, C) conductividad en secas.....                          | 40 |
| Figura 6. 11. Diferencia significativa temporal de salinidad en estaciones .....   | 41 |
| Figura 6. 12. Variación temporal de salinidad en estaciones de la laguna de Celestún. A) salinidad en lluvias, B) salinidad en Nortes, C) salinidad en secas. ....             | 42 |
| Figura 6. 13. Diferencia significativa temporal del oxígeno disuelto en ojos.....  | 43 |
| Figura 6. 14. Mapa de la variación del oxígeno disuelto en ojos. A) OD en temporada de lluvias B) OD en temporada de Nortes, C) OD en temporada de secas. ....                 | 44 |
| Figura 6. 15. Diferencia temporal del OD en estaciones de la laguna de Celestún. ....  | 45 |
| Figura 6. 16. Mapa de variación temporal del oxígeno disuelto en estaciones. A) OD en temporada de lluvias, B) OD en temporada de Nortes y C) OD en temporada de secas. ....   | 46 |
| Figura 6. 17. Diferencia significativa temporal del ORP en ojos. ....  | 47 |
| Figura 6. 18. Mapa de variación temporal y espacial del ORP en ojos. A) ORP en lluvias, B) ORP en Nortes C) ORP en secas .....   | 47 |
| Figura 6. 19. Diferencia significativa temporal del ORP en las estaciones.....   | 48 |
| Figura 6. 20. Relación de potencial redox con temperatura y oxígeno disuelto. ....   | 49 |
| Figura 6. 21. Mapa de variación temporal y estacional del ORP en estaciones. A) ORP en temporada de lluvias, B) ORP en temporada de Nortes, C) ORP en temporada de secas. .... | 49 |
| Figura 6. 22. Diferencia significativa temporal de los TDS en ojos .....   | 50 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 6. 23. Mapa de variación temporal y espacial de los sólidos totales disueltos (TDS). A) TDS en lluvias, B) TDS en Nortes, C) TDS en secas. ....  | 51 |
| Figura 6. 24. Relación de la conductividad eléctrica con los sólidos totales disueltos. ....  | 51 |
| Figura 6. 25. Diferencia espacial estadísticamente significativa de los TDS en estaciones .....   | 52 |
| Figura 6. 26. Relación del comportamiento de los sólidos totales disueltos y la salinidad .....   | 53 |
| Figura 6. 27. Mapa de variación temporal y espacial de sólidos totales disueltos (TDS) en estaciones. A) TDS en lluvias, B) TDS en Nortes, C) TDS en secas. ....  | 53 |
| Figura 6. 28. Diferencia significativa temporal del sedimento fino .....  | 54 |
| Figura 6. 29. Diferencia estadísticamente significativa espacial de sedimento fino .....  | 55 |
| Figura 6. 30. Diferencia estadísticamente significativa espacial de materia orgánica en sedimentos..  | 56 |
| Figura 6. 31. Mapa de variación espacial y temporal de materia orgánica en sedimento (MO-S). A) materia orgánica en sedimento en lluvias, B) materia orgánica en sedimento en Nortes, C) materia orgánica en sedimento en secas. .... | 57 |
| Figura 6. 32. Diferencia estadísticamente significativa temporal de Cd en ojos .....  | 58 |
| Figura 6. 33. Mapa de variación espacial y temporal del Cd en ojos. A) Cd en lluvias, B) Cd en Nortes y C) Cd en secas.....   | 59 |
| Figura 6. 34. Diferencia estadísticamente significativa temporal de Cd en estaciones .....  | 60 |
| Figura 6. 35. Mapa de variación espacial y temporal del Cd en estaciones. A) Cd en lluvias, B) Cd en Nortes, C) Cd en secas.....  | 60 |
| Figura 6. 36. Diferencia estadísticamente significativa temporal del Cd en sedimentos. ....   | 61 |
| Figura 6. 37. Mapa de distribución espacial y temporal del Cd en sedimentos. A) Cd en sedimentos en lluvias, B) Cadmio en sedimentos en Nortes, C) Cd en sedimentos en secas. ....  | 62 |
| Figura 6. 38. Relación directa del Cd en sedimentos con los TDS.....  | 63 |
| Figura 6. 39. Relación inversa del Cd en sedimentos con el sedimento fino .....   | 63 |
| Figura 6. 40. Diferencia espacial estadísticamente significativa del Vanadio en ojos. ....  | 64 |
| Figura 6. 41. Mapa de variación espacial y temporal del V en ojos de agua. A) Vanadio en lluvias, B) Vanadio en Nortes, C) Vanadio en secas.....  | 65 |
| Figura 6. 42. Diferencia temporal estadísticamente significativa del vanadio en estaciones. ....  | 67 |
| Figura 6. 43. Mapa de variación espacial y temporal de vanadio en estaciones. A) vanadio en lluvias, B) vanadio en Nortes, C) vanadio en secas.....   | 67 |
| Figura 6. 44. Diferencia temporal estadísticamente significativa del vanadio en sedimentos.....   | 68 |
| Figura 6. 45. Mapa de variación espacial y temporal del vanadio en sedimentos. A) V en sedimentos en lluvias, B) V en sedimentos en Nortes, C) V en sedimentos en secas. ....   | 69 |
| Figura 6. 46. Curva del concentraciones del Cd en la distancia y tiempo .....   | 72 |
| Figura 6. 47. Distribución de un contaminante en un escenario de inyección continua. ....   | 73 |
| Figura 6. 48. Proporción de aportación del agua subterránea a la zona de mezcla .....   | 74 |

# I. INTRODUCCIÓN

La presente investigación se refiere al tema de la interacción del agua subterránea con el agua superficial donde las lagunas costeras reciben descargas del agua subterránea, por lo que se han hecho diversos estudios para determinar el estado de estas lagunas y en las que se han encontrado agentes contaminantes. Así la realización de este trabajo se basa en reconocer la importancia que tienen los sistemas lagunares como proveedoras de servicios ambientales pero también como zonas de descarga del agua subterránea que presenta elementos o compuestos antropogénicos asociados a esta.

Yucatán se caracteriza por ser una plataforma cárstica con un alto grado de lixiviación, donde existe una rápida infiltración del agua de lluvia y de otras sustancias asociadas a ésta (incluso contaminantes) que son acarreados hacia el agua subterránea a través de las formaciones cársticas (Pérez *et al.* 2012). Diversos estudios reportan que el aporte de estas sustancias contaminantes en la costa de Yucatán se encuentran asociadas a descargas de agua subterránea (Arcega-Cabrera *et al.* 2014, Derrién *et al.* 2015)

Durante su trayecto a la costa, el agua subterránea puede acumular nutrientes, materia orgánica e incluso metales que son aportados a las lagunas costeras, haciendo que estas sean altamente sensibles a la contaminación antropogénica (Herrera-Silveira *et al.* 1998, 2004; Trejo *et al.* 1993). Dentro de los elementos que pueden afectar a los sistemas lagunares costeros, son de gran preocupación los metales, ya que tienen tendencia de acumularse en sedimentos y pueden incorporarse al sistema trófico pudiendo causar daño al sistema (Langston, 1990); se considera entonces que esta contaminación de carácter antropogénico, desde aparentes fuentes distantes que puede alterar a estos ecosistemas (Arcega *et al.* 2014).

Este estudio se realizó por el interés de conocer la influencia y el porcentaje de aportación que tiene el agua subterránea y el agua superficial a la laguna costera de Celestún, Yucatán. Se presenta la evaluación de algunos metales disueltos en la

laguna de Celestún en un ciclo hidrológico, se tomaron muestras en época de lluvias (junio 2016), Nortes (octubre 2016) y secas (abril 2017). Se seleccionaron estas fechas ya que en la península de Yucatán el régimen de lluvias marca el patrón climático al considerarse período de secas de marzo a mayo, lluvias de junio a octubre y Nortes de noviembre a febrero (Herrera-Silveira, *et al.* 1998). Durante el muestreo se tomaron los parámetros físico-químicos para determinar la incidencia de estos en la concentración de las sustancias contaminantes.

La metodología se encuentra basada en las técnicas e instrumentos reportados en la teoría, por lo que consta del análisis de agua a lo largo del eje de la laguna y de sedimentos en los ojos de agua durante los 3 períodos de muestreo establecidos anteriormente, para determinar las diferencias entre el sistema agua y el sistema sedimentario y la influencia que tienen las descargas de agua subterránea en la concentración y variación espacio-temporal de metales en la laguna.

El desarrollo de este proyecto se llevó a cabo con el apoyo de la Unidad de Química Sisal (UQS) de la Facultad de Química, UNAM, en el marco de un proyecto de integración de redes temáticas de colaboración académica, con fondos de PRODEP (Programa para el Desarrollo Profesional Docente de la SEP), en la que se realizaron los análisis del laboratorio. Posteriormente se realizaron los análisis estadísticos correspondientes para describir las condiciones de la laguna de Celestún.

## **II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

La península de Yucatán es conocida por tener una fisiografía cárstica, que tiene como característica principal a los cenotes; estos se encuentran ubicados de forma semicircular en el centro-norte del estado de Yucatán. La presencia de los cenotes en el acuífero hace que el sistema sea altamente permeable lo que permite la filtración de sustancias como nutrientes, pero también de hidrocarburos, bacterias, o elementos contaminantes, que terminan descargando hacia el mar debido a la conexión que existe entre el anillo de cenotes y sus puntos de intersección con la costa (Pérez *et al.*, 2012).

El flujo del agua subterránea (originado cerca de la laguna de Chichancanab, ubicada al sur de la península) va de sureste a noroeste llegando al borde occidental del anillo de cenotes, se manifiesta en la Sierrita de Ticul y termina desembocando en la laguna costera de Celestún. (Bauer *et al.* 2011).

La península de Yucatán tiene un acuífero libre, con zonas de recarga a lo largo de este, haciéndolo sumamente vulnerable a la contaminación (Marín y Perry, 1994), desembocando a las lagunas costeras de Celestún y Dzilam de bravo (Pérez *et al.* 2012), las cuales presentan impactos antropogénicos.

Debido a que en la península de Yucatán se encuentran cuencas hidrográficas, playas, estuarios, lagunas costeras, bahías y zonas económicas exclusivas, se realizan actividades que producen presión ambiental como la extracción de hidrocarburos, pesca, operaciones en puertos y turismo ocasionando la pérdida de humedales, cambios en la circulación del agua, incremento en la carga de nutrientes y la presencia de agentes químicos tóxicos y patógenos (Herrera-silveira, *et al.*, 2004).

Con respecto a los agentes químicos tóxicos, diversas investigaciones reportan la presencia de metales contaminantes en las lagunas costeras de Yucatán, provenientes de actividades antropogénicas, que se infiltran en las aguas subterráneas y pueden descargar a estas lagunas (Pacheco *et al.* 2007), como el caso de Celestún donde metales como el Arsénico, Cadmio, Cobre, Cromo, Mercurio, Níquel, Plomo, Zinc, entre otros, son de importancia ecológica, ya que se han encontrado en concentraciones superando los límites máximos permisibles establecidos por la Environmental Protection Agency (EPA, por sus siglas en inglés), pudiendo producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna (Zúñiga, 2015).

Por lo que en la laguna de Celestún se evaluará la concentración de metales presentes en las descargas de agua subterránea ubicadas en la laguna, identificándolas mediante el uso de imágenes satelitales corroborándolas in situ para la toma de muestras durante un ciclo hidrológico e identificar el nivel de contaminación de la laguna relacionado con dichas descargas.

## III. OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo general:

Evaluar la contaminación de la laguna de Celestún, Yucatán.

### 3.2 Objetivos específicos:

- Identificar los sitios de descarga de aguas subterráneas.
- Establecer una red de monitoreo para el estudio de la laguna de Celestún.
- Determinar la influencia de los parámetros físico-químicos en la concentración de metales en agua, a lo largo de la laguna.
- Identificar la influencia de las descargas de agua subterráneas en los niveles de contaminación de la laguna.

## IV. MARCO TEÓRICO

### 4.1 El acuífero cárstico de Yucatán.

La península de Yucatán es una larga zona cárstica conocida por el anillo de cenotes que están ubicados en forma semicircular en el centro-norte del estado de Yucatán que interceptan al acuífero (Perez, *et al.* 2012). La alta permeabilidad se debe al tipo de material que constituye el subsuelo caracterizado por calizas, dolomitas y evaporitas que alcanzan espesores mayores a 1,500 m, así como rocas carbonatadas con alto grado de carstificación que genera la presencia de cavernas, cenotes y conductos de disolución (Cabrera *et al.* 2002), lo que contribuye a la rápida filtración de diferentes sustancias contaminantes al acuífero.

La alta permeabilidad del sistema cárstico de Yucatán permite que sustancias contaminantes entran rápidamente al acuífero y estén distribuidos en la red del flujo subterráneo, que frecuentemente descargan hacia el mar, sobre todo en Celestún y Dzilam de bravo (Figura 1) (Perez, *et al.* 2012). Otro factor que representa un riesgo es la intrusión marina, ya que en diversos estudios se ha presentado este tipo de contaminación en el estado de Yucatán, volviendo sumamente vulnerable al acuífero (Fernández, *et al.* 2003).

La contaminación del agua subterránea puede llegar hacia la costa, ya que Perry, *et al.* (2009) realizaron un estudio con isótopos de estroncio, demostrando que el agua que llega al borde occidental del anillo de cenotes se origina cerca de la laguna Chichancanab en el sur de la Península, fluye a través de una zona de falla permeable en la superficie de la sierrita de Ticul y finalmente desemboca en la laguna costera de Celestún (figura 1)

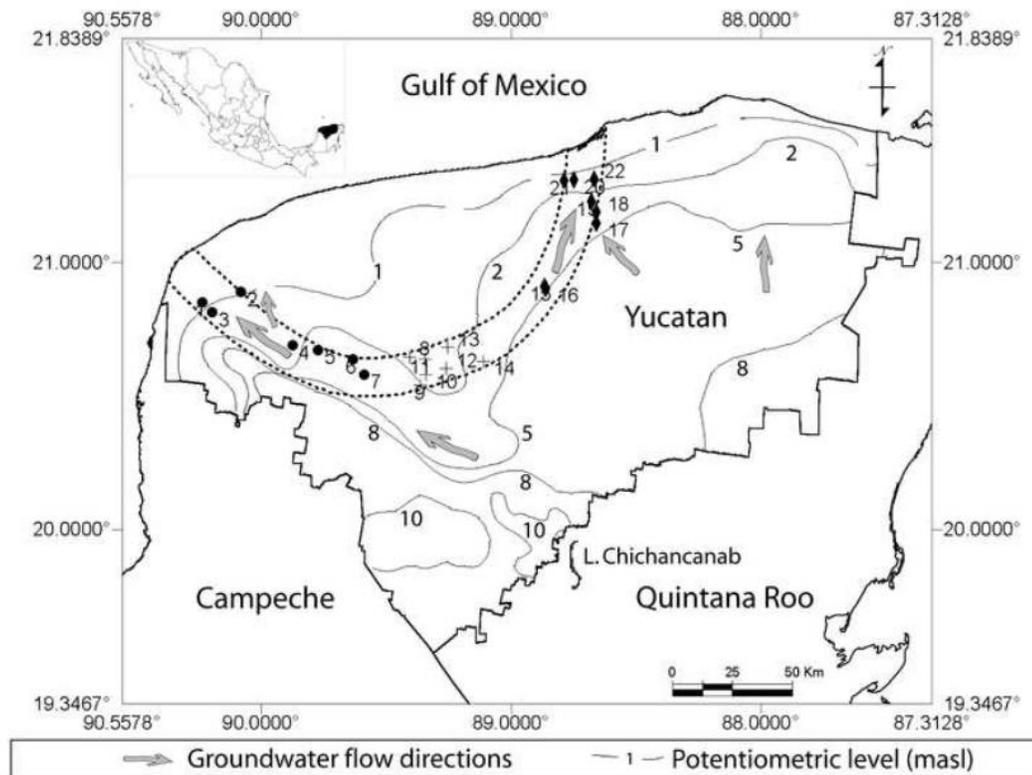


Figura 4. 1. Flujo del agua subterránea. Tomado de Pérez-Ceballos, et al. 2012  
Tomado de Pérez-Ceballos, et al. 2012

La calidad del agua del acuífero se encuentra relacionada con las actividades antropogénicas y usos de suelo siendo fuentes no puntuales de contaminación. La agricultura, la cría del ganado vacuno y porcino, la gran red de pozos de absorción en los sumideros de aguas domésticas en las zonas urbanas, lixiviados de los desechos sanitarios, entre otros usos de suelo constituyen una amenaza para el agua subterránea de Yucatán, ya que pasan directo al acuífero sin recibir algún tratamiento contaminando el agua subterránea (Marín *et al.* 2004).

Dada la naturaleza cárstica de Yucatán, que no cuenta con ríos superficiales, sino que son las aguas continentales contenidas en el acuífero las que descargan a la zona costera de manera difusa, por medio de manantiales subterráneos comúnmente llamadas descargas de agua subterránea (Herrera-silveira, 2006; Herrera-Silveira, *et al.* 1998), las cuales han sido consideradas en algunos estudios como una fuentes importante de elementos traza hacia las zonas costeras (Shaw, *et al.* 1998; Moore, *et*

*al.* 2006; Beck, 2007; Bone, *et al.* 2007; Moore, 2010; Santos, 2011; Beck & Cochran, 2013; Gonnee, *et al.* 2013).

#### **4.2 Descargas de agua subterránea.**

Burnett *et al.* (2003) definen descargas de aguas subterráneas como "cualquier y todo el flujo de agua en los márgenes continentales del fondo del mar del océano costero, independientemente de la composición del fluido o fuerza motriz", que puede ser causada por muchos factores y está compuesta de agua dulce del acuífero, agua de mar recirculado, o una combinación de ambos.

Por tanto, todos los acuíferos están en contacto con el mar, tienen una interfaz dinámica "agua dulce-agua de mar", que se puede mover en sentido mar-tierra (mareas, corrientes o huracanes) o hacia fuera, tierra-mar (aportes de cuencas hidrológicas), cuando es accionado por una serie de fuerzas. La posición de esta interfaz puede permitir que el agua fluya desde el océano hacia el acuífero (intrusión de agua salada) o del acuífero en el océano.

Bratton (2010) distingue tres escalas de descargas de aguas subterráneas: la escala cerca de la costa, siendo aquella que se extiende unos 10 metros hacia fuera de la línea de costa, la escala ensenada que cubre el área de la primera unidad de confinamiento a los 10 km de la costa, y la escala de plataforma que incluye la totalidad de la plataforma continental.

- La escala cercana de la costa (Nearshore scale): Incluye la zona intermareal, que está vinculada a acuíferos libres de poca profundidad y al flujo de superficie topográficamente impulsada (Figura 4.2). Es la escala más estudiada para entender las descargas de aguas subterráneas.

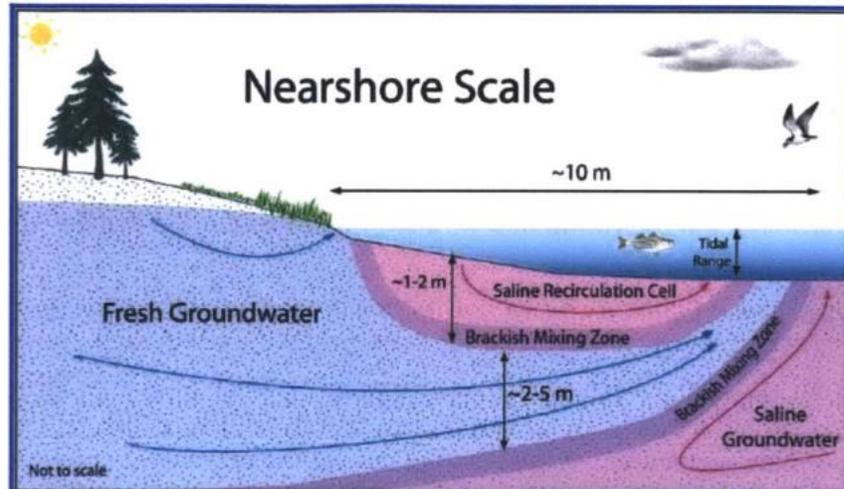


Figura 4. 2. Escala de descarga cercana a la costa (Nearshore scale)  
Tomado de Olesnavage (2012).

- La escala Ensenada (Embayment scale): esta se puede caracterizar por la infiltración difusa o puntal de fuentes de descarga de agua dulce, posiblemente en cantidades sustanciales ya que el agua subterránea a esta profundidad, habría tenido que viajar más lejos (Figura 4.3).

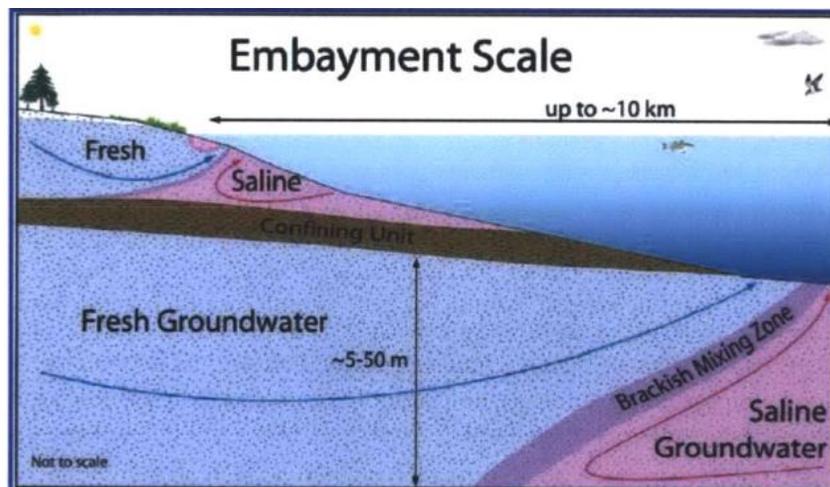


Figura 4. 3. Escala de descarga Ensenada (Embayment)  
Tomado de Olesnavage (2012).

- Escala plataforma (Shelf scale): Esta puede incluir muchos acuíferos confinados y está impulsada principalmente por convección geotérmica (Figura 4.4).

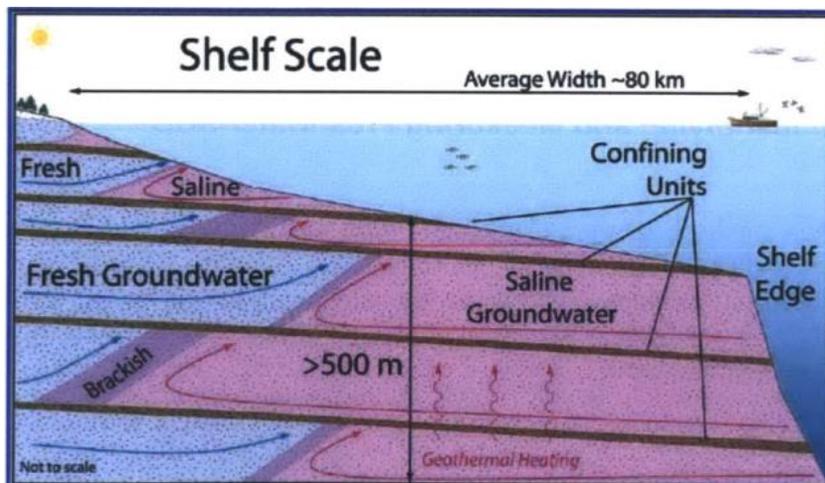


Figura 4. 4. Escala de descarga Plataforma (Shelf-Scale)  
Tomado de Olesnavage (2012).

En el caso de la península de Yucatán, tratándose de un acuífero libre casi en su totalidad, una grieta puede permitir la migración del agua subterránea descargando de manera puntual en forma de manantiales submarinos pero que es difícil saber la dirección exacta del flujo de agua subterránea, así como su procedencia, ya que los patrones de flujo del agua subterránea no sólo son controlados por la configuración del manto freático sino que también tiene influencia la conductividad hidráulica.

Algunos métodos de cuantificación de las descargas de agua subterránea consideran a la conductividad hidráulica como:

- Ley de Darcy: Las tasas de flujo de agua subterránea se rigen por esta ley, que describe la velocidad con la cual el agua fluye a través de un medio poroso. La fórmula para el cálculo describe a “ $q$ ” como la velocidad de flujo por unidad de área, en [m/s], “ $K$ ” es la conductividad hidráulica saturada en [m/s], y  $dh/dl$  es el gradiente hidráulico sin unidades, donde  $h$  es la carga hidráulica y  $l$  es la distancia. Por tanto la fórmula queda de la siguiente manera:

$$q = -K * \frac{dh}{dl}$$

La desventaja de la Ley de Darcy es encontrar los valores que correspondan a un valor real para la conductividad hidráulica saturada y el gradiente hidráulico. Otra desventaja para la aplicación de la fórmula de la Ley de Darcy,

es que se deben localizar las áreas específicas de las descargas de aguas subterráneas.

- Balance de masas del agua: Este normalmente se usa para el cálculo de las descargas de aguas subterráneas cuando son conocidas las entradas y salidas del acuífero, que de acuerdo a este las entradas son iguales a la salida; aunque también tiene algunas variaciones de acuerdo a los sucesos estudiados, ya que puede ser:

$$\text{Descarga de aguas subterráneas} = \text{Recarga} + \text{intrusión del mar} - \text{extracción} - \text{flujo de salida de las aguas subterráneas}$$

En esta ecuación la recarga incluye factores tales como las precipitaciones, caudales de los ríos, el flujo de retorno del riego, el flujo de retorno de suministro doméstico de agua, pérdidas de agua en las redes de abastecimiento de agua, entrada de dichas aguas, y las pérdidas de presas (Burnett *et al.* 2006; Georgiou y Dö rflinger, 2002). Mientras que el flujo de salida de las aguas subterráneas hace referencia al agua que finalmente es absorbida por los árboles o se evapora (Olesnavage 2012).

La desventaja en ambos cálculos radica en que sin una base de datos exhaustiva, una documentación de recursos de agua subterránea durante un período de tiempo prolongado, es difícil obtener una buena aproximación, ya que se desconocerían muchos valores para poder aplicar las fórmulas.

Así como estas fórmulas no permiten saber el flujo exacto del agua, ya que en un acuífero cárstico como la península de Yucatán, el agua subterránea se mueve a través de diversas rutas y se presenta una interacción entre el agua subterránea y el agua superficial al pasar el flujo por las fracturas o canales (Sophocleous, 2002), así la contaminación del agua subterránea afecta al agua superficial y viceversa.

El interés en la relación del agua subterránea con humedales y zonas costeras se ha ido incrementando en los últimos 20 años, al ser sistemas que están conectados (Winter, 1995).

El suelo de la península de Yucatán es cárstico y se caracteriza por ser altamente permeable, gran parte de la entrada de agua dulce es por medio de las descargas de agua subterránea en forma de manantiales submarinos. Un ejemplo de esto es la laguna de Celestún, que presenta entradas de agua dulce localizados en la parte norte de la laguna (Herrera-Silveira , 1994).

### **4.3 Las lagunas costeras de Yucatán.**

Kjerfve, (1994) define a las lagunas como depresiones costeras, someras (<10m), con un eje principal paralelo a la costa, conectada al mar temporal o permanentemente por uno o más canales y separada de él por una barrera física. En tanto, los estuarios son cuerpos de agua semicerrados perpendiculares a la costa, conectados con el mar abierto por un río. Sin embargo, es frecuente encontrar ecosistemas que incluyen los dos tipos de ambientes interconectados, denominándose sistema estuarino-lagunar (Day *et al.* 1989).

Herrera-Silveira & Comin (1995) definen a las lagunas costeras de Yucatán como depresiones marinas, separadas del mar por una barrera que puede medir algunos metros hasta 1 km y está formada por acarreo de sedimento como resultado de las olas y corrientes litorales.

Se sabe que las lagunas costeras tienen diferentes respuestas hacia cambios en corto tiempo, como los periodos de descargas de agua subterránea, ciclos de mareas y cambios de temperatura, que bajo estos efectos, la calidad del agua refleja variaciones por la mezcla vertical y advección lateral de la masa de agua, gradientes de turbiedad horizontal y vertical, variaciones en los procesos bioquímicos, sedimentación y resuspensión de la materia y bajas escalas de cambios de temporada (Kjerfve, 1994: Knoppers & Moreira, 1988). Algunos de los factores que intervienen en las lagunas costeras y su funcionamiento se puede observar en el diagrama presentado por Herrera-S y Morales O. (S/F.).



Figura 4. 5. Características del funcionamiento de las lagunas costeras.

Tomado de Herrera-S y Morales O. (S/F.)

En el norte de la península de Yucatán, México las lagunas costeras se caracterizan por un amplio espectro del gradiente de salinidad, de estuarios a sistemas dominados por condiciones hiperhalinas y que debido a la topografía somera, se presenta irregularidades en la línea de costa o del fondo submarino que dan origen a corrientes verticales comúnmente llamadas surgencias (Capurro, 2003). También se ha observado que el funcionamiento ecológico de los ecosistemas costeros de la península de Yucatán está relacionado con fuerzas funcionales locales y regionales (corriente de Yucatán, afloramientos de Cabo catoche, descargas de agua subterránea), así como pulsos ocasionados por huracanes, descargas de agua subterránea o nortes (Herrera-Silveira, 2006).

Herrera-Silveira (2006) afirma que las actividades antrópicas también afectan a las lagunas costeras de Yucatán que aunado a los eventos naturales modifica la intensidad de conectividad entre ecosistemas, la magnitud de los controles tierra-mar/mar-tierra, e impactan las características de la estabilidad de los ecosistemas, modificando su condición de equilibrio dinámico.

Un ejemplo del impacto antropogénico es la construcción del puente que conecta al puerto de Celestún con Mérida, el cual ha traído afectaciones en la circulación y el incremento de los sedimentos (Herrera-Silveira, 1994).

#### **4.4 Contaminación por metales pesados en sistemas lagunares de Yucatán.**

Diversos estudios se han llevado a cabo en las lagunas costeras de Yucatán; un ejemplo es la laguna de Chelem, en la que se realizó un estudio para determinar la influencia de los factores geoquímicos y ambientales en el que las aguas residuales no tratadas provenientes de actividades antropogénicas descargaban directamente a esta laguna, con consecuencias perjudiciales al medio ambiente (Arcega-Cabrera *et al.* 2014).

Para el estudio de la laguna de Chelem, se utilizó el análisis multivariado que permitió dividir a dicha laguna en dos sistemas, físicamente separados por la estructura de sostén del puente vehicular. Este sistema muestra tres procesos sedimentarios: (1) acumulación de granos finos; (2) sitios de transición dominados por el transporte de granos finos; y (3) sitios de granos finos erosionados. La exportación de sedimentos es mayor en la desembocadura de la laguna; mientras tanto la acumulación predomina en la cabeza y el centro de la laguna. Estos procesos son afectados por fuerzas externas del sistema, como la lluvia, el viento y las mareas.

En el estudio en la laguna de Chelem, se obtuvo que el arsénico y los metales tuvieron comportamientos relacionados con entradas puntuales y fuentes no puntuales; algunas de estas fuentes se encuentran ubicadas relativamente lejos de la costa. Los resultados indican que otras variables además de las geoquímicas están influenciando la variación en las concentraciones de arsénico y los otros metales en sedimentación (Arcega-Cabrera *et al.* 2014). Por tanto, se detectó que el As, Cd y el Sn superaron los límites permisibles (Buchman 2008); por lo que representan un peligro potencial para el sistema.

Este estudio también muestra que la laguna de Chelem, como otras lagunas no pueden ser estudiadas en aislamiento (Arcega-Cabrera *et al.* 2014). La afluencia de contaminantes desde aparentes fuentes distantes, hace necesario estudios a escala desde el fenómeno costero, considerando las conexiones del sistema entre los usos de suelo hacia el interior de la tierra, geoquímica y fisicoquímica de la costa, así como las interconexiones con los flujos dentro y fuera de los mares y océanos

vecinos (Arcega-Cabrera, *et al.* 2014). Lo anterior indica que las lagunas cercanas a la costa son altamente sensibles a la contaminación.

Algunos estudios sobre lagunas costeras de Yucatán, han reportado que las descargas de aguas subterráneas en el estado de Yucatán son ricas en nitratos (Herrera-Silveira, 1994), por lo que se relaciona con la variable de salinidad, al presentarse menor salinidad en las lagunas es probable que se registren mayores aportes de este nutriente en condiciones normales (Herrera-Silveira, 2006), como es el caso de Celestún y Dzilam, siendo estos dos municipios donde termina el anillo de cenotes y se han encontrado aportes de agua dulce (descargas de agua subterránea).

Así mismo se ha determinado una alta concentración de nitritos en Celestún lo que podría estar relacionado con los aportes de aguas subterráneas como de aguas residuales, ya que en Yucatán básicamente no se cuenta con sistemas de tratamiento para aguas residuales. En el caso de la laguna de Chelem las concentraciones de nitritos se encuentran relacionadas con el basurero municipal de Progreso (Herrera-Silveira, 2006). En el caso de los silicatos en los estudios realizados se ha reportado que las aguas subterráneas de Yucatán son ricas en silicatos y que en los sistemas lagunares con menores salinidades se encontrarán mayores aportes de este nutriente en condiciones normales, siendo un ejemplo de esto, Celestún y Dzilam (Herrera-Silveira, 1994).

A través de estos datos, se considera que los sistemas lagunares de Yucatán, se encuentran estrechamente relacionados con las descargas de agua subterránea.

Tomando en cuenta la fisiografía cárstica de Yucatán, se considera que los contaminantes pueden llegar a la costa a través de diversas rutas, sobre todo por aporte pluvial y atmosférico, pero también por cuestiones antropogénicas locales; un ejemplo es el empleo de detergentes, que se convierte en fuente de contaminación a través de los efluentes domésticos, provocando riesgo de contaminación por metales como Arsénico, Hierro, Manganeso, Cromo, Cobalto y Zinc, los cuales se incorporan al sistema de drenaje urbano (Montluçon y Sanudo-Wilhelmy, 2001; Moore, 1999; Páez-Osuna, 2005).

Se tiene registro de algunos contaminantes cercanos a la costa yucateca y a la laguna de Celestún como resultado de una investigación sobre la influencia de las variables fisicoquímicas y geoquímicas en la concentración de metales en sedimentos y agua de la laguna de Celestún realizada del 2010 al 2012. Se determinaron metales como Arsénico, Cromo, Cadmio, Níquel, Mercurio y Plomo (Zúñiga, 2015); se obtuvo como resultado que la concentración promedio de Arsénico en sedimento en la laguna de Celestún es de  $9.5 \mu\text{g g}^{-1}$ , rebasando en un 62% el límite ecológico de concentración considerado como riesgo a la biota ( $5.9 \mu\text{g g}^{-1}$ ) de acuerdo al Environmental Toxicology and Chemistry (ET&C, 2002). Estas concentraciones de Arsénico se considera que provienen de una fuente difusa, estando relacionado con la presencia de ojos de agua a lo largo de la laguna de Celestún y se asocia a actividades agrícolas como la aplicación de pesticidas, agroquímicos y alimento para ganado (Zúñiga, 2015), que se desarrollan en el estado de Yucatán.

En cuanto al Arsénico en agua, se han reportado (Zúñiga, 2015) valores cúspides que rebasan hasta 6 veces el límite máximo permisible de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  de acuerdo al Canadian Environmental Quality Guidelines (NOAA, 1999).

El caso del Cromo en agua se presentó una variación temporal para época de secas, mostrándose ligeramente cargado hacia niveles más altos ( $45 \mu\text{g L}^{-1}$ ) que en otras épocas climáticas (Zúñiga, 2015); mientras que el Cromo en sedimento tuvo concentraciones elevadas en algunas estaciones con  $40.7 \mu\text{g g}^{-1}$ , siendo de riesgo para zonas costeras, al superar los  $34 \mu\text{g g}^{-1}$  (ET&C, 2002).

En cuanto al Cadmio en agua, de marzo del 2011 a mayo del 2012 superó el criterio de calidad 5 y 7 veces el límite sugerido por la EPA 1995 de  $0.66 \mu\text{g L}^{-1}$ , haciéndolo peligroso para la biota (Zúñiga, 2015). Para el níquel en agua se registraron algunos puntos de muestreo con concentraciones superiores a  $87.7 \mu\text{g L}^{-1}$  según el estudio realizado por Zúñiga (2015), donde se tiene que en lluvias es más elevado y diferente de secas; aunque el promedio del níquel fue bajo ( $11.7 \mu\text{g L}^{-1}$ ), se considera importante su monitoreo. El Plomo en general presentó concentraciones entre 4 y  $7 \mu\text{g g}^{-1}$  (NOAA, 1999), estando dentro de los límites permisibles. En cuanto al

Mercurio tanto en agua como en sedimento sobrepasa los criterios ecológicos; se registró una concentración promedio de  $0.3 \mu\text{g g}^{-1}$  en sedimento, superando tres veces la norma, en la que se establece que valores de  $0.1 \mu\text{g g}^{-1}$  tienen una alteración en los organismos (ECOTOX, 1996).

Con base a los estudios de Zúñiga (2015) se considera que estos metales contaminantes son provenientes de las aguas subterráneas, descargando a la laguna de Celestún y que metales como el arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo, zinc, entre otros, son de mayor importancia ecológica, debido a que se encuentran en concentraciones por encima de determinados límites, que pueden producir efectos negativos en la salud humana, flora o fauna.

Las lagunas costeras se caracterizan por el favorecimiento al proceso de sedimentación lo cual se debe a la disminución del flujo hídrico (Olmsted & Durán, 1993), dificultando que el agua oceánica logre diluirlos, por lo que los compuestos permanecen en la columna de agua y se integran a los sedimentos o a la red trófica. Los sedimentos superficiales reflejan la calidad actual de los sistemas acuáticos y los metales tienden a adsorberse en la fracción de limos y arcillas de los sedimentos, por presentar una mayor superficie de adsorción relativa a su volumen.

A estos factores se suma las variaciones en el potencial redox (Eh) y la demanda de oxígeno. Se sabe que la demanda de oxígeno en agua y en el sedimento del hipolimnion, pueden reducir el potencial redox, provocando la solubilización de los metales adsorbidos en ellos (Tello, 2014). Cuando ocurre el enfriamiento del agua del epilimnion se presenta nuevamente la mezcla y oxigenación de los cuerpos de agua, por lo que las condiciones oxidadas en la interfase agua-sedimento favorecen la insolubilidad de los metales traza, mientras que las condiciones reducidas favorecen la solubilidad de estos, afectando la distribución de los metales entre el agua y el sedimento (Guo *et al.*, 1997, Mansfeldt, 2004).

#### 4.3.1. Cadmio.

Se considera que el cadmio se encuentra en concentraciones relativamente bajas en el ambiente; sin embargo es muy tóxico para los humanos y otros organismos. Con base a la NOM-127-SSA1-1994 el límite permisible del Cadmio no debe superar los

0.005 mg/l en aguas para uso y/o consumo humano, la EPA 1995 establece que el Cadmio puede tener efecto crónico en agua a partir de concentraciones de  $0.66 \mu\text{g L}^{-1}$ , para aguas subterráneas el límite permisible de la NOAA es de 0.005 mg/l similar al criterio de las normas mexicanas.

En ambientes acuáticos, las principales fuentes de donde puede provenir el Cadmio son suelos agrícolas, descargas de industrias, desechos municipales y lodos de plantas de tratamiento, por lo que Valdespino (2005), considera que en la península la presencia de este metal es causada por actividades antropogénicas.

#### 4.3.4. Vanadio.

El Vanadio se puede encontrar como derivado del petróleo crudo o de origen fósil, por lo que no se encuentra en forma pura y por sus propiedades intrínsecas es propenso a reaccionar con otros elementos. Se considera que su liberación a la atmósfera es ocasionada principalmente por la actividad humana y por tanto es considerado un contaminante ambiental (Rodríguez y Altamirano, 2006), ya que el 91% de las descargas de vanadio son producto de actividad industrial, de la combustión de petróleo, de carbón y aceites pesados, mientras que el resto puede provenir de la erosión del suelo, emisiones volcánicas, incendios forestales, entre otros procesos biogénicos.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS.

En este capítulo se describen los materiales y métodos que se utilizaron tanto en las salidas de campo para la obtención de muestras, su manejo, determinaciones paramétricas empleadas en el laboratorio, así como el trabajo de escritorio para el análisis de los resultados obtenidos.

### 5.1 Área de estudio.

Para tener un entendimiento completo de la condiciones de la Laguna de Celestún, se realizaron tomas de muestras de agua y sedimento a lo largo del eje de la Laguna, por lo que se consideraron sitios de muestreo desde la parte interior hasta la parte exterior, donde desemboca al mar, ubicando los sitios de muestreo entre las coordenadas 20° 56.122" N, 90° 20.279" O (zona interna) y 20°45.952" N, 90°24.595" O (zona externa).

Los sitios incluidos fueron un total de 16 para cada muestreo, que fueron clasificados en sitios de descargas de agua subterránea (ojos) en los que se tomaron muestras de agua y sedimentos, y en estaciones para el monitoreo de las condiciones de la laguna. La clave asignada se encuentra integrada por una "O" de ojo o por una "E" de estación, el número de identificación y por la clave "CL" referente al municipio de Celestún. En la tabla 5.1 se presenta las coordenadas y la clasificación de los sitios.

Tabla 5. 1 Coordenadas de los sitios muestreados en la laguna de Celestún

| <b>Coordenadas de ojos de agua</b> |                |                 |
|------------------------------------|----------------|-----------------|
| <b>Clave</b>                       | <b>Latitud</b> | <b>Longitud</b> |
| <b>O1-CL</b>                       | 20° 45.952"    | 90° 24.595"     |
| <b>O2-CL</b>                       | 20° 47.297"    | 90° 23.982"     |
| <b>O3-CL</b>                       | 20° 49.523"    | 90° 23.179"     |
| <b>E5-CL</b>                       | 20° 49.587"    | 90° 23.124"     |
| <b>O5-CL</b>                       | 20° 51.603"    | 90° 22.826"     |
| <b>O6-CL</b>                       | 20° 52.254"    | 90° 21.396"     |
| <b>O7-CL</b>                       | 20° 54.324"    | 90° 20.801"     |
| <b>Coordenadas de estaciones</b>   |                |                 |
| <b>E1-CL</b>                       | 20° 46.091"    | 90° 24.537"     |
| <b>E2-CL</b>                       | 20° 47.043"    | 90° 24.267"     |
| <b>E3-CL</b>                       | 20° 48.200"    | 90° 23.573"     |

|              |             |             |
|--------------|-------------|-------------|
| <b>E4-CL</b> | 20° 48.520  | 90° 23.394  |
| <b>E5-CL</b> | 20° 51.236" | 90° 22.535" |
| <b>E6-CL</b> | 20° 54.147" | 90° 21.010" |
| <b>E7-CL</b> | 20° 55.239" | 90° 20.420" |
| <b>E8-CL</b> | 20° 56.126" | 90° 20.251" |
| <b>E9-CL</b> | 20° 56.512" | 90° 20.279" |

Los sitios de descargas de agua subterránea primero se identificaron en la laguna de Celestún con la utilización de una cámara infrarroja colocada en un dron. En campo se ubicaron los ojos y las estaciones para la toma de muestras con ayuda de un sistema de geoposicionamiento global (GPS). En la figura 5.1, se observa la ubicación de los sitios de muestreo (ojos y estaciones), donde se recolectaron las muestras.

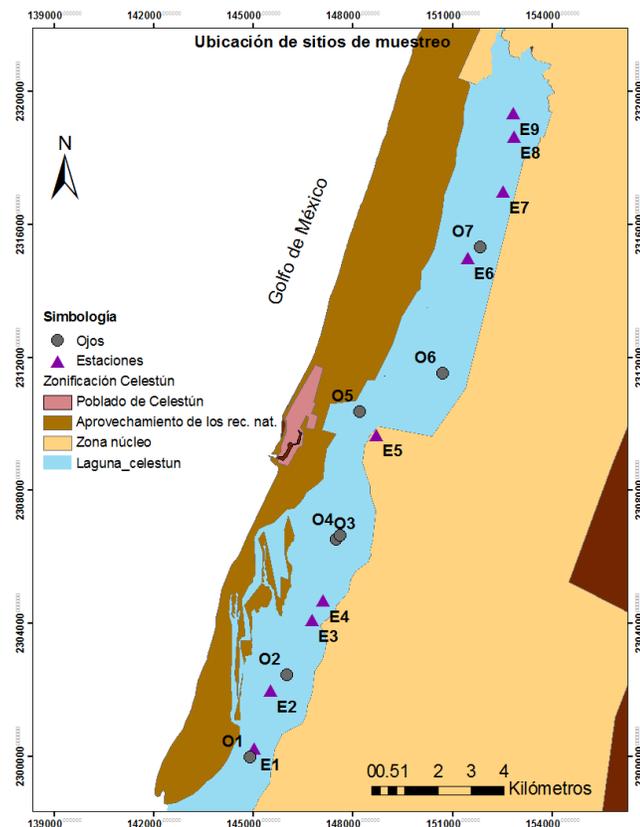


Figura 5. 1. Localización de sitios de muestreo

## 5.2 Recolección de muestras.

La recolección de muestras de agua se dividió en la toma de muestras para los ojos de agua y toma de muestras para las estaciones. En el caso de los ojos de agua, las muestras se tomaron con apoyo de una botella Van Dorn, en la que se midieron los parámetros físico-químicos con los equipos multiparamétricos HACH H40d y YSI 85 Geo Tech. Posteriormente las muestras tomadas con la botella Van Dorn se trasladaron a botellas de polietileno (antes de trasladar las muestras, se enjuagaron en campo con parte de las mismas muestras).

En el caso de las muestras para las estaciones, estas se tomaron directamente en las botellas de polietileno (enjuagadas en campo con parte de la misma muestra). La medición de los parámetros físico-químicos se realizó in situ a 25 cm de profundidad con los equipos multiparamétricos HACH HQ40d y YSI 85 GeoTech. Con estos equipos se obtuvo la temperatura, salinidad, conductividad, pH, potencial de óxido reducción y sólidos totales disueltos. Después de tomar las muestras para un sitio, se enjuagaron con agua destilada para ser nuevamente utilizados en otro sitio de muestreo.

En cada sitio de muestreo se llenó una botella de polietileno con capacidad de 1L para la medición de alcalinidad y metales, y una botella de teflón de 500 mL para la medición de silicatos, las cuales fueron previamente lavadas y acidificadas con ácido nítrico al 10% y enjuagado con agua destilada en el laboratorio de acuerdo a la NMX-AA-051-SCFI-2001. Esto se realizó para los 3 muestreos comprendidos en un ciclo hidrológico, establecidos en junio del 2016 (época de lluvias), octubre del 2016 (época de Nortes), y abril del 2017 (época de secas), que permiten determinar los cambios físico-químicos y la concentración total de metales con respecto a las variaciones espacio-temporales.

La recolección de sedimento se realizó para cada ojo de agua, por lo que se tuvieron 7 muestras de sedimento en cada campaña de muestreo, con un total de 21 muestras de sedimentos. Las muestras fueron tomadas en los primeros 5 cm de sedimento en el borde de la boca del ojo utilizando una pala recubierta de teflón y bolsas de plástico con cierre tipo Ziploc. Se toman los primeros 5 cm, ya que se

considera que los sedimentos superficiales reflejan la calidad actual de los sistemas acuáticos (Olmsted & Durán, 1993).

Las muestras de agua y sedimento recién recolectadas, fueron guardadas en hielo hasta su almacenamiento en cuarto frío del laboratorio de la UNAM, unidad Sisal. En el laboratorio las muestras de agua se almacenaron bajo refrigeración a una temperatura cercana a 10°C y tratadas durante los primeros 4 días. Mientras que la muestras de sedimento se almacenaron a 4°C para evitar la pérdida de compuestos orgánicos por degradación microbiana, secado de la muestra, oxidación o volatilización.

### 5.3 Métodos de análisis

#### 5.3.1 Preparación de sedimentos para su análisis.

Para el análisis de los sedimentos lo primero que se realizó fue quitar el exceso de agua por decantación y con el sedimento húmedo se llenaron las charolas para cubos de hielo (previamente rotuladas con la clave de cada muestra) y posteriormente se almacenaron las charolas a -70°C en el equipo de ultra-congelación por 24 hrs.

Con los cubos de sedimento formados, se secaron por medio del proceso de liofilizado en el equipo de LabConco (Figura 5.2) que trabaja con vacío para eliminar el líquido de los sedimentos.



Figura 5. 2. Secado de muestras por el proceso de liofilizado

Posteriormente el sedimento ya seco, se dividió en dos partes para su análisis. Una parte se tamizó para separar en clases el sedimento por medio del análisis

granulométrico empleando las mallas de 2 mm, 500  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  y <63  $\mu\text{m}$ , obteniendo el peso de cada fracción del tipo de tamaño de grano con una balanza Ohaus de precisión  $\pm 0.01$  y se almacenaron en bolsas Ziploc clasificándolas por el tamaño.

La otra parte de las muestras se tamizó únicamente por una malla de 500  $\mu\text{m}$  de diámetro, recogiendo lo menor a dicha malla y almacenándolo en bolsas con cierre Ziploc en un lugar fresco y al resguardo de la luz, hasta su uso para los análisis de materia orgánica y medición de metales totales en sedimento.

### 5.3.2 Análisis de materia orgánica.

Para el análisis de materia orgánica se utilizó la metodología del carbono orgánico total (COT) en muestras de sedimento por el método de oxidación húmeda de Walkley y Black (1934), con modificaciones de Byers *et al.* (1978) (Figura 5.3).



Figura 5. 3. Análisis de materia orgánica

En esta técnica se pesó 0.2 gr. de cada muestra de sedimento (previamente tamizado en malla de 500  $\mu\text{m}$ ), en una balanza Ohaus, anotando en la bitácora el peso exacto de cada muestra. Se colocó el sedimento pesado en un matraz Erlenmeyer, se procedió a agregar 5 mL de una solución de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) y 10 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado con sulfato de plata ( $\text{AgSO}_4$ ) agregando cuidadosamente por la reacción exotérmica. Se agitó suavemente durante 1 minuto y luego se dejó reposar durante 30 minutos, agitando de vez en cuando.

Posteriormente se agregó 5 mL de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 100 mL de agua destilada, y 500  $\mu\text{L}$  del indicador de difenilamina adquiriendo un color oscuro, se

agitó en el equipo Dosino en el que se usó el sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) 1 N para la titulación hasta el punto de vire a color verde. La cantidad de mililitros utilizados hasta el punto de vire fueron anotados en la bitácora.

Para este análisis se corrieron los blancos y las muestras por duplicado, con los promedios, cantidades utilizadas en la titulación de cada muestra y los pesos obtenidos, se realizaron los cálculos para obtener el porcentaje de materia orgánica en cada muestra de sedimento.

El factor se calcula de acuerdo a la cantidad de sulfato ferroso usada en la titulación de un blanco, mediante la fórmula:

$$\text{Factor} = \frac{5.0}{\text{ml de sulfato ferroso}}$$

El factor será utilizado en el cálculo del porcentaje de carbono orgánico por medio de la fórmula:

$$\text{Carbono orgánico (\%)} = \frac{[5 - (V_2 * F)] * 0.3}{\text{gramos de sedimento}}$$

$V_2$  = Volumen de sulfato ferroso usado en la titulación

$F$  = Factor

### 5.3.3 Digestión ácida asistida en microondas.

Para la medición de metales totales en sedimento, se tomó 0.5 g de sedimento pasado por la malla de 500  $\mu\text{m}$ , así como 0.2 g del material de referencia 1646a y se transfirieron a tubos de digestión (Figura 5.4) donde se agregaron 9 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), 1 mL de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) y 3 mL de ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ). Posteriormente se metieron al horno de microondas *Synthos 3000, Anton Paar*, empleando el método de la Environmental Protection Agency 3052 (EPA, 1996).



Figura 5. 4. Muestras en los tubos de digestión ácida

Después de la digestión ácida se pasaron las muestras a matraces aforados a 25 mL y posteriormente se trasvasaron a tubos de centrifuga graduados para su análisis en el espectrómetro de absorción atómica (EAA). Se llenaron las cubetas para la medición de metales en el EAA, junto con el estándar y el blanco.

#### 5.3.4 Metales disueltos.

Las muestras de agua se homogenizaron manualmente durante 1 minuto y se pasó por filtros de nitrocelulosa en un equipo de vacío. Posteriormente se tomaron 30 mL directamente del líquido filtrado y se acidificaron las muestras con 0.125 ml de  $HNO_3$  para su análisis en el equipo de absorción atómica.

#### 5.3.5 Medición de metales en agua y sedimento por Absorción atómica.

Para la medición de los metales se utilizó el espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 800, para obtener las concentraciones de metales totales para Cadmio y Vanadio, utilizando el horno de grafito (THGA). En cada metal se corren las curvas de calibración para obtener las absorbancias y la concentración de estos en  $\mu\text{g L}^{-1}$  para aguas y  $\mu\text{g g}^{-1}$  para sedimentos.

## **5.4 Elaboración de mapas cartográficos.**

Para un mejor análisis del sitio, se elaboraron mapas a partir de los parámetros físico-químicos recolectados en campo que permitan observar el comportamiento de estos a lo largo del eje lagunar.

### 5.4.1 Elaboración de mapas de los parámetros físico-químicos.

Con los datos de los parámetros físico-químicos obtenidos durante las salidas de campo de las estaciones y ojos de agua, se procedió a la elaboración de mapas con apoyo del software Arc Gis, utilizando el método de interpolación IDW que estima los valores de las celdas calculando promedios de los valores de los puntos de datos de muestra en la vecindad de cada celda de procesamiento. Cuanto más cerca está un punto del centro de la celda que se está estimando, más influencia o peso tendrá en el proceso de cálculo del promedio. La utilización de estos mapas permite visualizar mejor las variaciones de estos parámetros en las temporadas muestreadas y entre los dos sistemas, el eje lagunar y los ojos de agua.

## **VI. RESULTADOS.**

En este capítulo se analizan los datos obtenidos de los parámetros físico-químicos, las variables geoquímicas y los metales considerados en este estudio, primeramente a través de herramientas cartográficas y posteriormente con herramientas estadísticas para una mejor comparación espacio-temporal e interpretación del sistema Lagunar de Celestún.

Primeramente en la parte estadística descriptiva se utilizan gráficas de barras para la interpretación de ambos sistemas en las tres temporadas (lluvias, Nortes y secas), posteriormente se presentan gráficas de cajas y bigotes, para visualizar la tendencia de las variables que contribuyan entender el comportamiento del conjunto de datos y las diferencias significativas temporales por variable.

En una segunda fase de la estadística, se realiza un análisis multivariado para determinar la relación de las diferentes variables en la concentración de los metales contaminantes y el comportamiento de estos en la Laguna de Celestún en las tres temporadas de muestreo que son secas, lluvias y post-lluvias.

Con apoyo de datos históricos de concentraciones de metales en los diferentes municipios del estado de Yucatán, se estudió la tendencia hidrológica por medio de un modelo advectivo-dispersivo que contribuye a determinar la procedencia de los metales analizados en este trabajo, siendo estos el Cadmio y Vanadio.

### **6.1 Parámetros físico-químicos.**

Se presentan las gráficas generales del comportamiento de las estaciones y los ojos de agua, así como los resultados estadísticos, que comparan a ambos sistemas y determinan la diferencia en las tres épocas del ciclo hidrológico (época de lluvias, Nortes y secas) estudiadas, que comprende de Junio del 2016 a Abril del 2017.

Para el análisis de los datos se utilizó el software estadístico Statgraphics, con el cual primero se realizó una prueba de contraste de normalidad con el test de Shapiro-Wilk, orientado para muestras menores de 50 observaciones, aplicado tanto para los ojos como para las estaciones.

A partir de esta prueba se determinó que los datos obtenidos en campo no provienen de una población normalmente distribuida, por lo que posteriormente para determinar las diferencias significativas entre las tres temporadas y los sitios muestreados, se aplicó el método no paramétrico Kruskal Wallis de una vía con un nivel de confianza del 95% para las variables físico-químicas.

Para una mayor representación de la variabilidad y temporalidad de los datos, se presentan por medio de mapas cartográficos los parámetros medidos in situ, como son la temperatura, la conductividad, el pH, salinidad, oxígeno disuelto, potencial de óxido reducción y los sólidos totales disueltos, tanto de ojos como estaciones.

#### 6.1.1 Temperatura.

La temperatura en la laguna de Celestún presentan diferencias temporales significativas entre la mediana de los ojos y las estaciones ( $P=0.0002$ ), con valores que van de  $26.5^{\circ}\text{C}$  a  $33.8^{\circ}\text{C}$ , presentándose el menor valor en los ojos y el mayor en las estaciones, diferencia de temperatura esperada entre ambos sistemas de acuerdo a Herrera-Silveira (1994). En la variación espacial no se presentan diferencias significativas ( $P=0.3562$ ).

La temperatura en los ojos de agua presentó diferencias significativas temporales entre las medianas de los ojos ( $p=0.0408$ ), con valores que van de 26.7 a 33.1 durante el ciclo hidrológico, que para aguas provenientes subterráneas se encuentran por encima de lo reportado por (Cabrera, *et al.* 2000). Las temperaturas más altas se reportaron para la temporada de nortes y las más bajas en secas (Figura 6.1), comportamiento que no coincide con lo reportado por (Herrera-Silveira, *et al.* 1998).

La temperatura en lluvias va de  $26.80^{\circ}\text{C}$  a  $28.96^{\circ}\text{C}$  con una mediana de  $28.6^{\circ}\text{C}$  (Figura 6.2 inciso A), en Nortes va de  $27.50^{\circ}\text{C}$  a  $33.09^{\circ}\text{C}$  con una mediana de  $30.7^{\circ}\text{C}$  (figura 6.2 inciso B) y en secas va de  $26.70^{\circ}\text{C}$  a  $29.07^{\circ}\text{C}$  con una mediana de  $27.7^{\circ}\text{C}$  (Figura 6.2 inciso C). El valor más bajo de temperatura en todas las temporadas fue registrado en el O6 que se debe a que recibe descargas de aguas subterráneas de manera constante; mientras que la temperatura más alta en los ojos fue registrada

en el O5 en Nortes (Figura 6.2 inciso B) que se encuentra frente al poblado en el ojo y la estación están influenciadas por las descargas de aguas residuales y las escorrentías superficiales respectivamente que llegan a la laguna de Celestún.

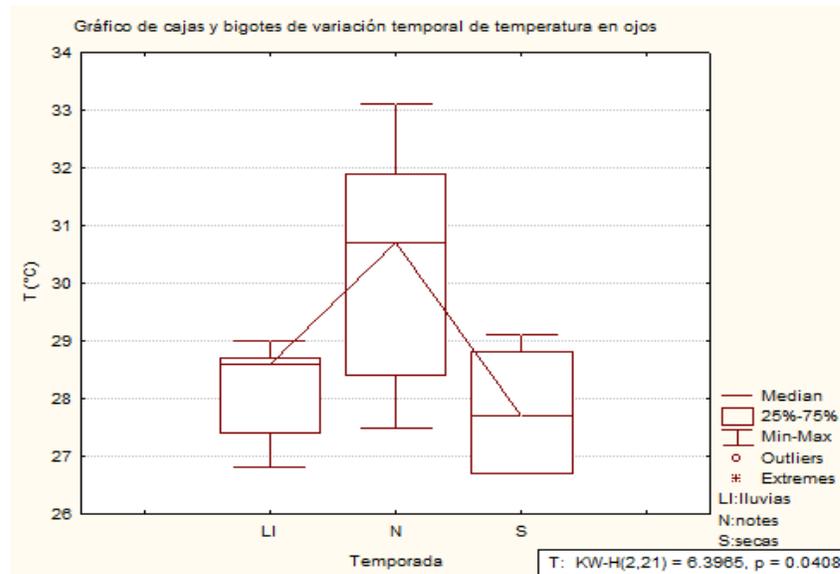


Figura 6. 1. Diferencia significativa temporal de la temperatura en ojos.

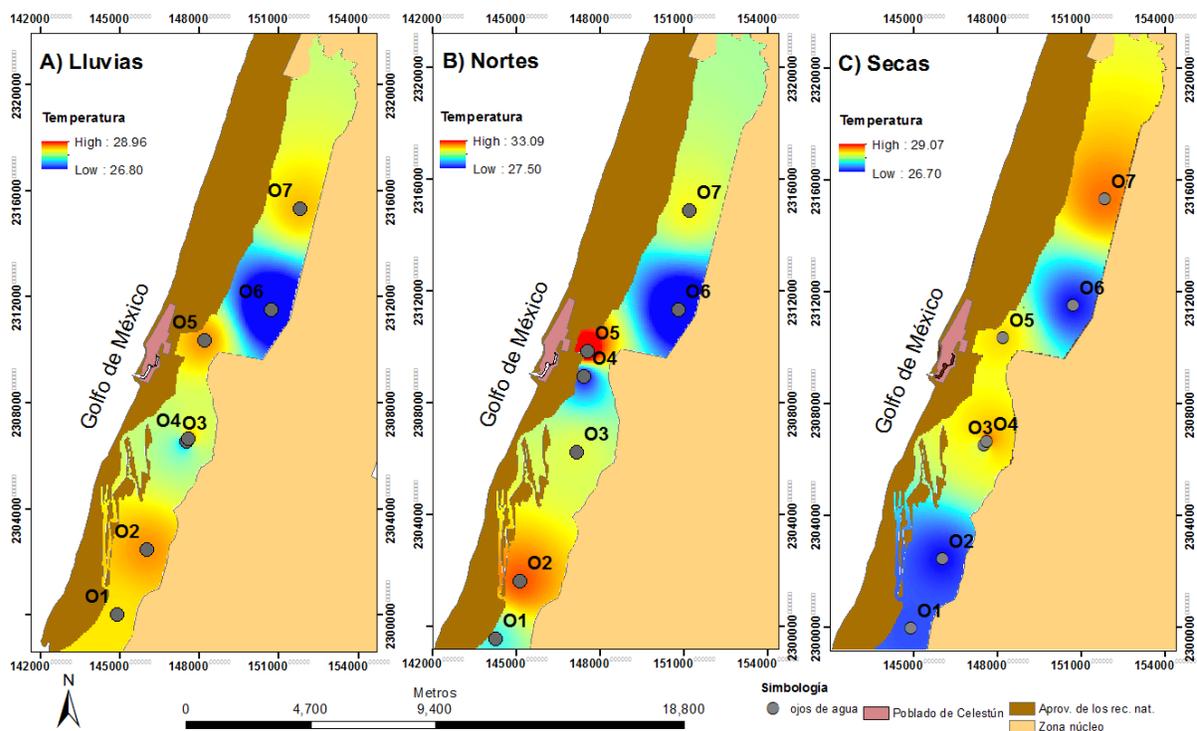


Figura 6. 2. Mapa de variación temporal de la temperatura. A) Lluvias; B) nortes y C) secas

La temperatura en las estaciones presentó diferencias temporales significativas ( $P=0.0002$ ) con valores que van de 26.5 °C a 33.8°C, 2 °C por encima de lo reportado en estudios previos para la laguna de Celestún, registrándose las más altas temperaturas en temporada de Nortes y las más bajas en secas (Figura 6.3), lo cual no coinciden con lo reportado por Herrera-Silveira, *et al.* (1998), quienes señalan que las temperaturas más altas se han registrado en lluvias y las más bajas en Nortes.

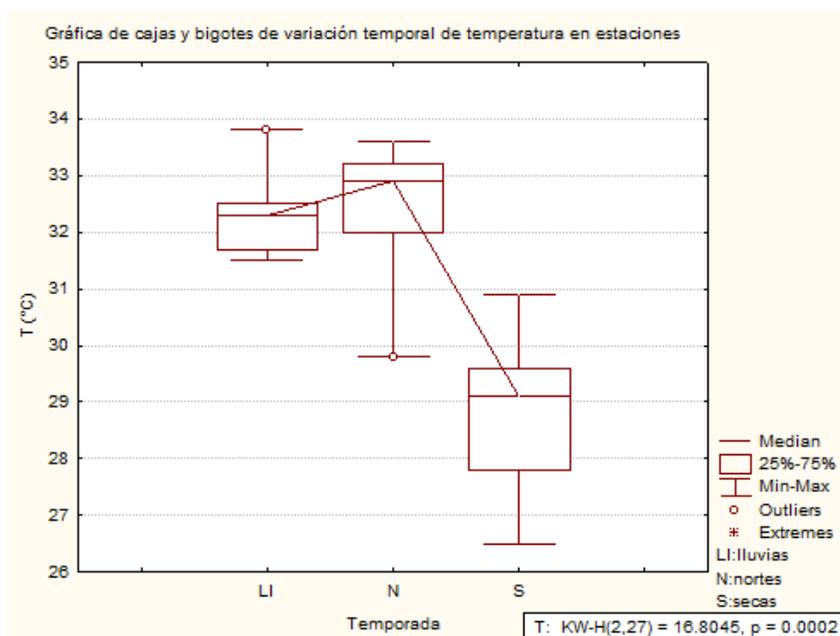


Figura 6. 3. Diferencia significativa temporal de temperatura en estaciones

En temporada de lluvias los valores registrados en las estaciones fueron de 31.50 °C a 33.80 °C con una mediana de 32.3 °C (Figura 6.4 inciso A), en Nortes los valores fueron de 29.80 °C a 33.60 °C con una mediana de 32.9 °C (Figura 6.4 inciso B); mientras que en temporada de secas se registraron valores de 26.50 °C a 30.90 °C con una mediana de 29.1 °C (Figura 6.4 inciso C).

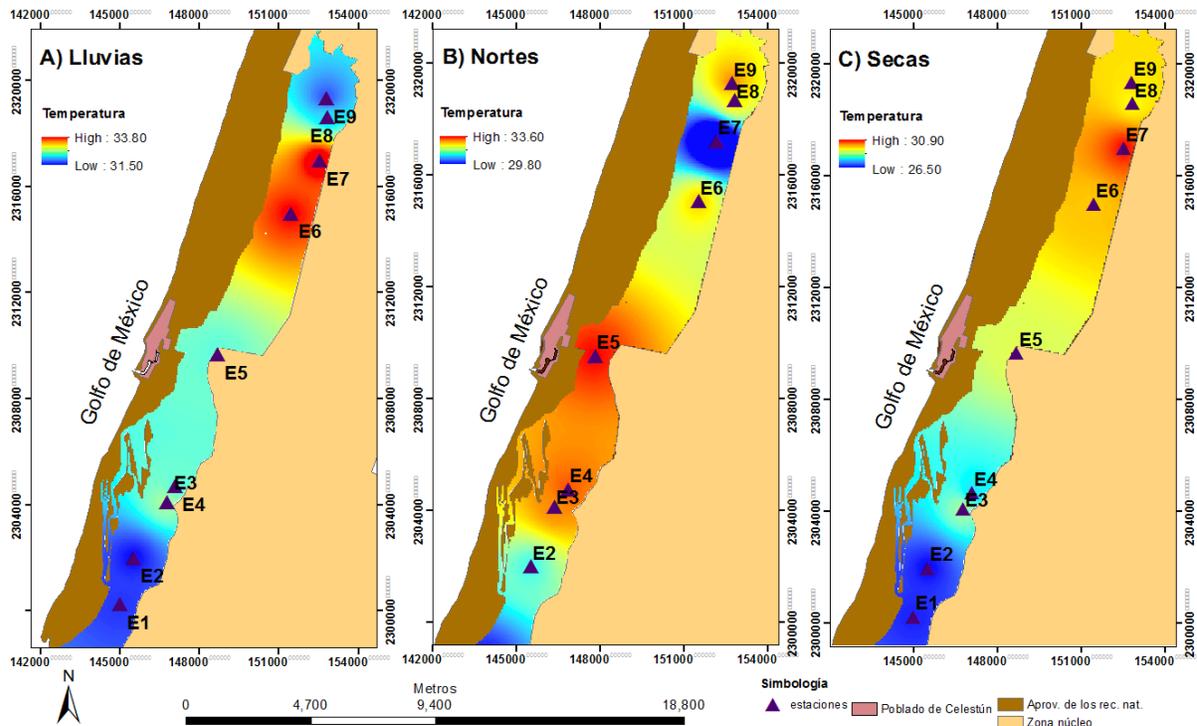


Figura 6. 4. Mapa de variación temporal de temperatura en estaciones. A) Temperatura en Lluvias, B) temperatura en Nortes, C) temperatura en secas.

En las estaciones no existen diferencias espaciales que sean significativas ( $P=0.8868$ ).

En la península de Yucatán durante la época de lluvias las precipitaciones permean el suelo rápidamente y descienden al manto freático. De ahí de acuerdo Batllori (2016), el agua viaja de manera subterránea hacia la costa, y aflora a la superficie a través de manantiales que inundan las depresiones costeras, y se mezclan con el agua de mar en las lagunas. Sin embargo en el caso de secas, para el ciclo hidrológico estudiado en particular, se presentaron lluvias acumuladas tardías que aportaron aguas frías al sistema lagunar de Celestún (Conagua, 2016). Por ende, la disminución de temperatura del agua en secas se relaciona con la infiltración del agua pluvial a las aguas subterráneas que son de menor temperatura apareciendo en la laguna como ojos de agua y enfriando las aguas superficiales.

### 6.1.2 Potencial de hidrógeno (pH)

Se presenta una diferencia significativa entre el pH de los ojos y las estaciones ( $P=0.000007$ ), con valores generales que van de 6.74 a 8.62, siendo menores los valores en los ojos que el agua superficial e indicando que el agua en general tuvo tendencia de neutro a alcalino durante el ciclo hidrológico estudiado.

El pH de los ojos presenta diferencias temporales significativas ( $P=0.0256$ ) con valores que van de 6.74 a 8.3 con una mediana de 7.35 (Figura 6.5) que no supera el límite permisible por la NOM-127-SSA1-1994 de 8.5. Los valores de pH más bajos se presentaron en lluvias y fueron incrementando hasta alcanzar pH's más altos en secas.

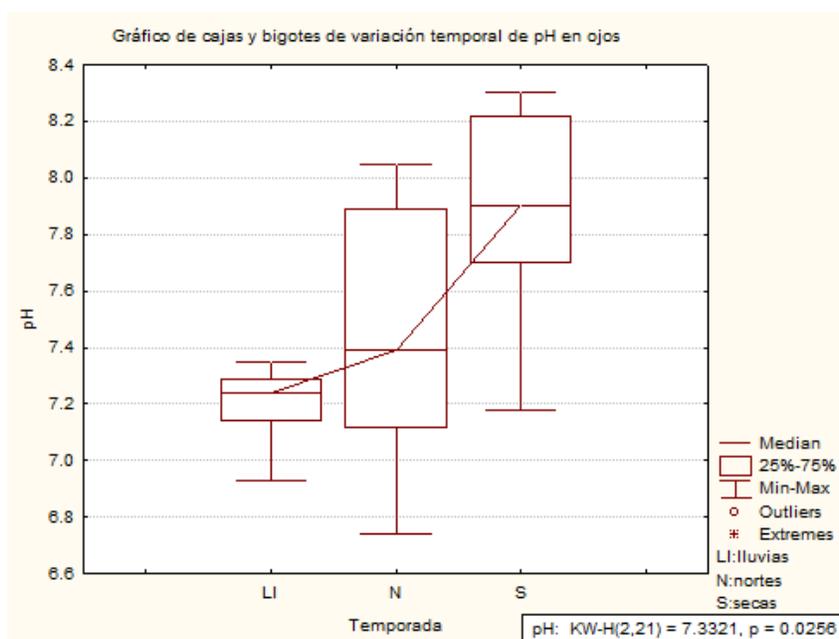


Figura 6. 5. Diferencia significativa temporal del pH en ojos

En la temporada de lluvias los valores fueron de 6.93 a 7.35 con una mediana de 7.24 (Figura 6.6 inciso A) valores de pH bajos para esta temporada, puesto que deberían tender a alcalinos; en Nortes se registraron valores de 6.74 a 8.05 con una mediana de 7.39 (Figura 6.6 inciso B), mientras que para secas los valores fueron de 7.18 a 8.3 con una mediana de 7.9 (Figura 6.6 inciso C), tendiendo a pH alcalino que

corresponde a un comportamiento reportado en estudios previos para temporada de Nortes (Herrera-Silveira, *et al.* 1998).

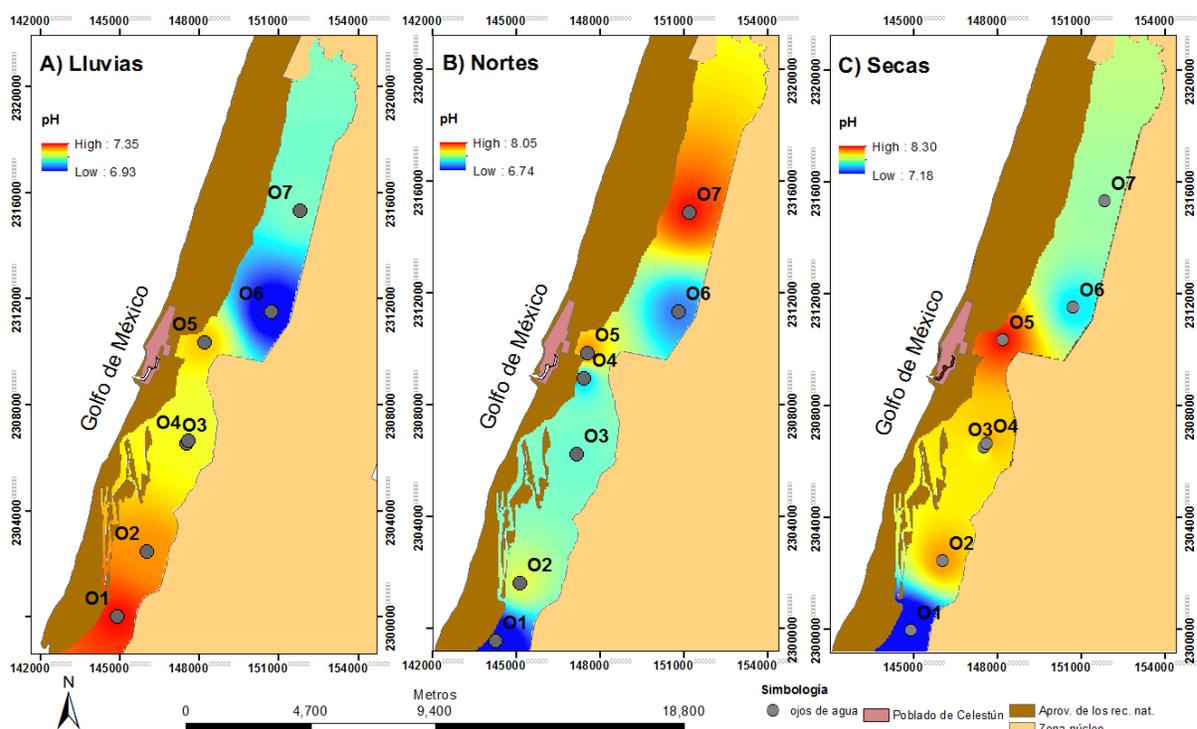


Figura 6. 6. Variación temporal de pH en ojos. A) pH en temporada de lluvias, B) pH en temporada de Nortes, C) pH en temporada de secas.

El valor más alto de pH en los ojos durante las tres temporadas fue menor a 8.31 lo que sugiere que la especie carbonatada dominante durante este ciclo hidrológico es el ión bicarbonato, lo que se debe a la disolución del anhídrido carbónico ( $CO_2$ ) en agua en función de la presión parcial, en donde una parte permanece en disolución en forma de gas mientras otra reacciona con el agua para dar ácido carbónico ( $H_2CO_2$ ) que se disocia parcialmente para dar iones carbonato y bicarbonato, o también podría deberse a la disolución de rocas calizas y dolomías, potenciadas por el aporte de  $CO_2$  y/o ácidos orgánicos o inorgánicos, por tanto, estaría asociado a interacción entre el flujo local de agua subterránea y la litología del acuífero, que coincide con lo encontrado en trabajos anteriores (Galindo et al. 2007).

En las estaciones el pH no presentó diferencias espaciales significativas ( $P=0.8868$ ) pero si presentó diferencias temporales significativas ( $P= 0.0115$ ), con valores que van de 7.35 a 9.01 con una mediana de 8.24 que va de acuerdo a lo reportando en

estudios previos por Herrera-silveira, *et al.* (2004). Los valores más altos se registraron en la temporada de Nortes pero entre las medianas es la temporada de secas la que tiene los mayores valores (Figura 6.7).

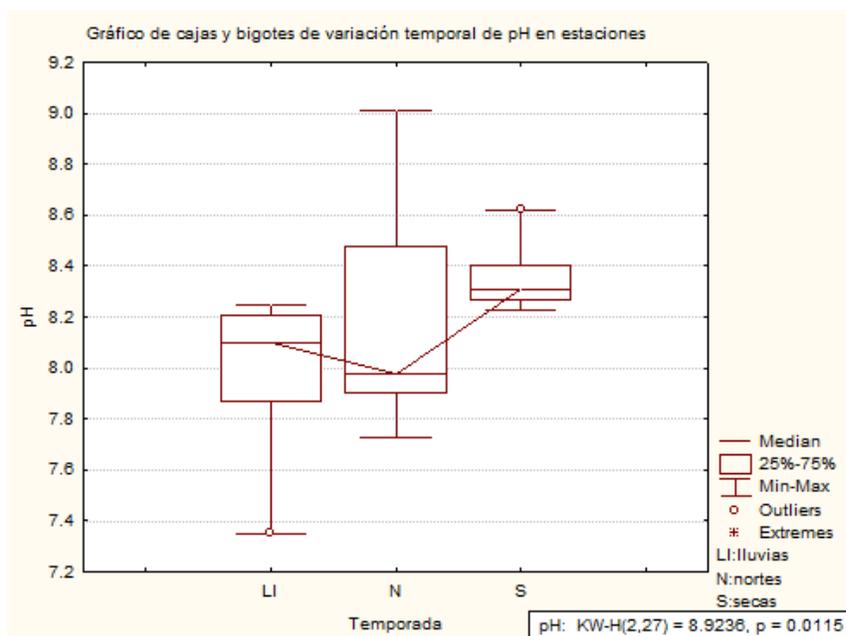


Figura 6. 7. Diferencia temporal significativa del pH en estaciones.

En temporada de lluvias los valores van de 7.74 a 8.31 con una mediana de 8.1 (Figura 6.8 inciso A); en Nortes se registraron rangos de 7.73 a 9.10 con una mediana de 7.98 (Figura 6.8 inciso B); mientras que en secas los valores van de 8.23 a 8.62 con una mediana de 8.31 (Figura 6.8 inciso C). La mediana de Nortes se encuentra fuera del rango de pH de 8.1-8.3 reportado para Celestún por (Herrera-silveira, *et al.* 2004).

En la temporada de Nortes y secas los valores de pH de las estaciones 8 y 9 (Figura 6.8 inciso B y C) superan el límite permisible establecido por la NOM-127-SSA1-1994. Este aumento del pH se puede deber al consumo del  $[Ca(HCO_3)_2]$  y la remoción del  $CO_2$  por la acción fotosintética de la vegetación acuática encontrada al interior de la laguna de Celestún (Alvarez-Borrego, 2007).

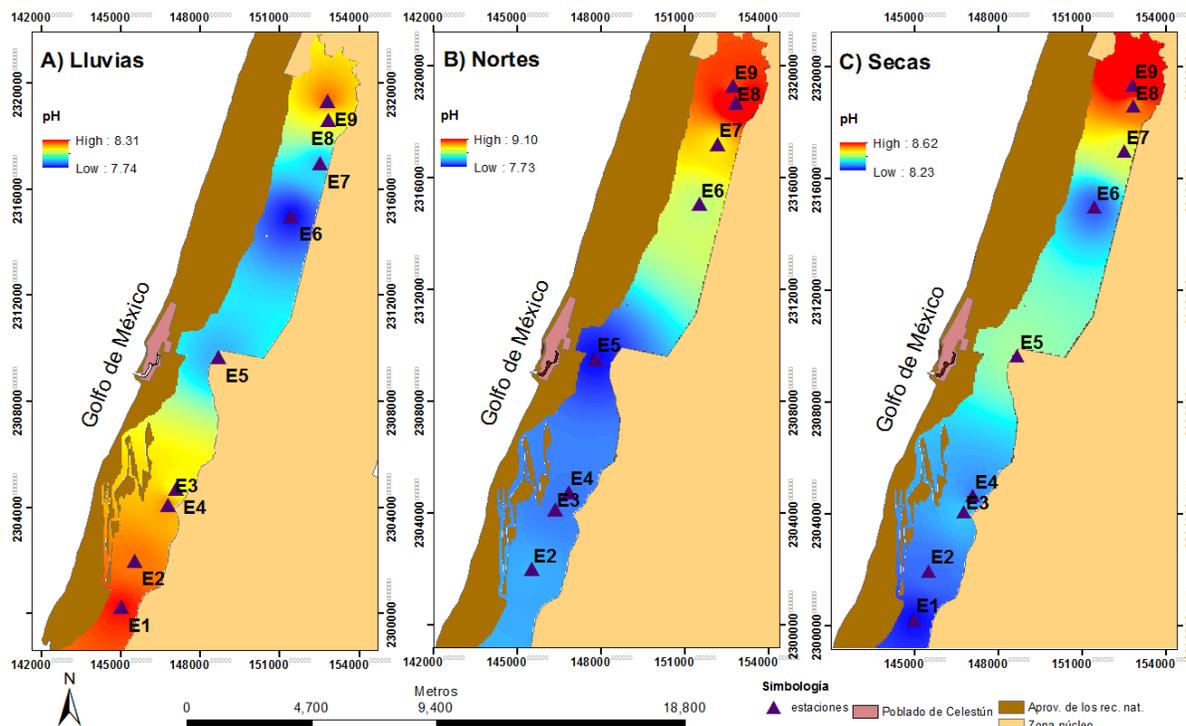


Figura 6. 8. Variación del pH en las estaciones de la laguna de Celestún. A) pH en Lluvias, B) pH en Nortes y C) pH en secas.

### 6.1.3 Conductividad

La conductividad en los ojos no presenta diferencias significativas espaciales ( $P=0.2432$ ) pero si temporales ( $P=0.0277$ ), con valores que van de  $5.7 \text{ mScm}^{-1}$  a  $50.2 \text{ mScm}^{-1}$  con una mediana de  $24.7$  para las 3 temporadas, valores que se encuentran por encima de lo reportado para agua subterránea por (Perez, *et al.* 2012). La conductividad en los ojos de agua presenta una tendencia a aumentar, registrándose los valores más bajas en lluvias y las más altas en secas (Figura .6.9)

En temporada de lluvias la conductividad oscila en un rango de  $5.7 \text{ mScm}^{-1}$  a  $32.57 \text{ mScm}^{-1}$  con una mediana de  $19.17 \text{ mScm}^{-1}$  (Figura 6.10 inciso A), en Nortes los valores van de  $12.31 \text{ mScm}^{-1}$  a  $44 \text{ mScm}^{-1}$  con una mediana de  $24.7 \text{ mScm}^{-1}$  (Figura 6.10 inciso B); mientras que en secas se registraron valores de  $22.7 \text{ mScm}^{-1}$  a  $50.2 \text{ mScm}^{-1}$  con una mediana de  $34.2 \text{ mScm}^{-1}$  (Figura 6.10 inciso C). Estos valores fuera del rango esperado para agua subterránea en las tres temporadas son

resultado de la incorporación de iones al agua ante la interacción agua-roca carbonata y la intrusión del agua de mar (Pérez, *et al.* 2012).

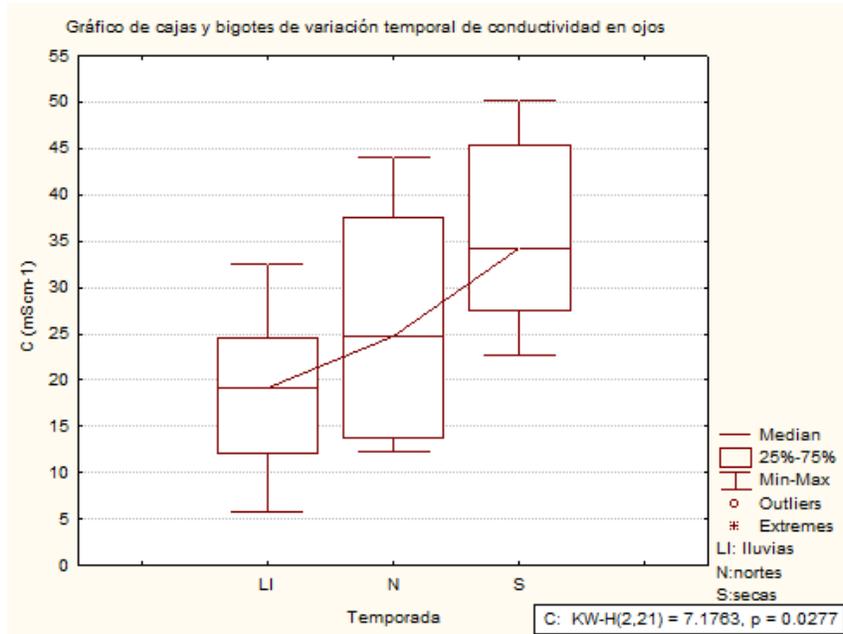


Figura 6. 9. Diferencia significativa temporal de conductividad en ojos

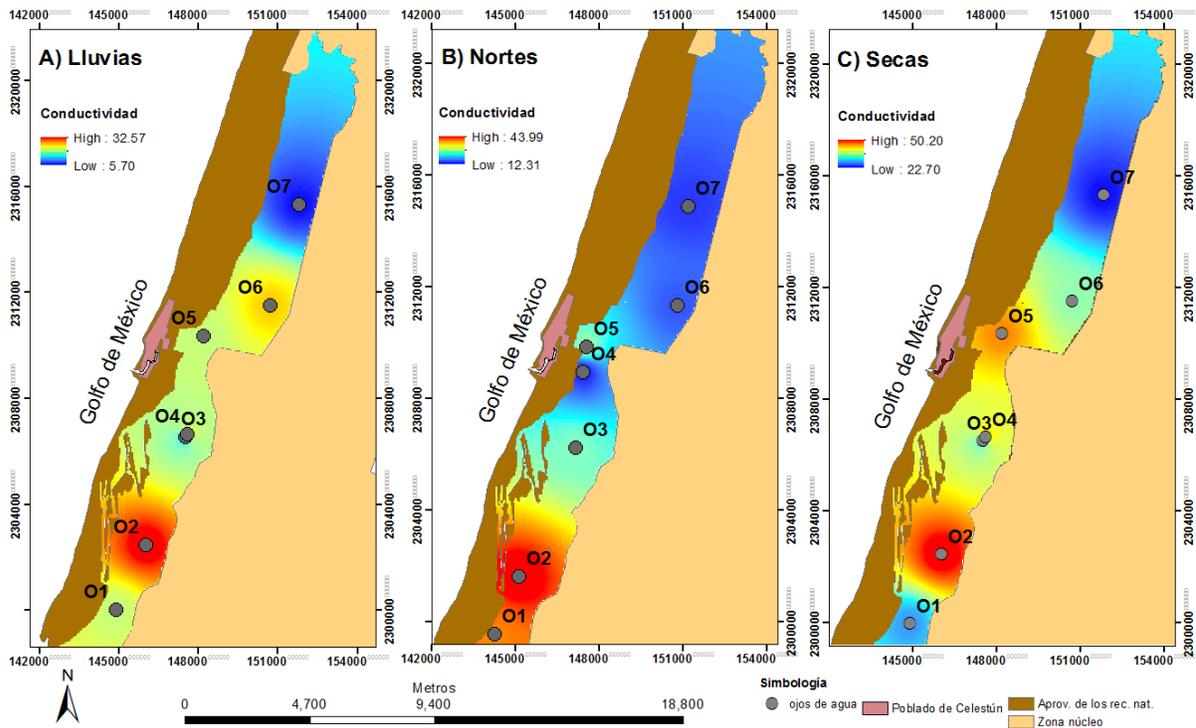


Figura 6. 10. Variación temporal de la conductividad en ojos. A) Conductividad en llluvias, B) conductividad en Nortes, C) conductividad en secas.

#### 6.1.4 Salinidad.

En la salinidad no se presentan diferencias significativas temporales ( $P=0.1178$ ) pero si espaciales ( $P=0.0104$ ). Los valores de salinidad van de 5.9% a 37.1% (Figura 6.11), registrándose los valores de salinidad más bajos en la zona interna de la laguna de Celestún como se ha reportado en estudios previos por (Herrera-Silveira, *et al.* 1998).

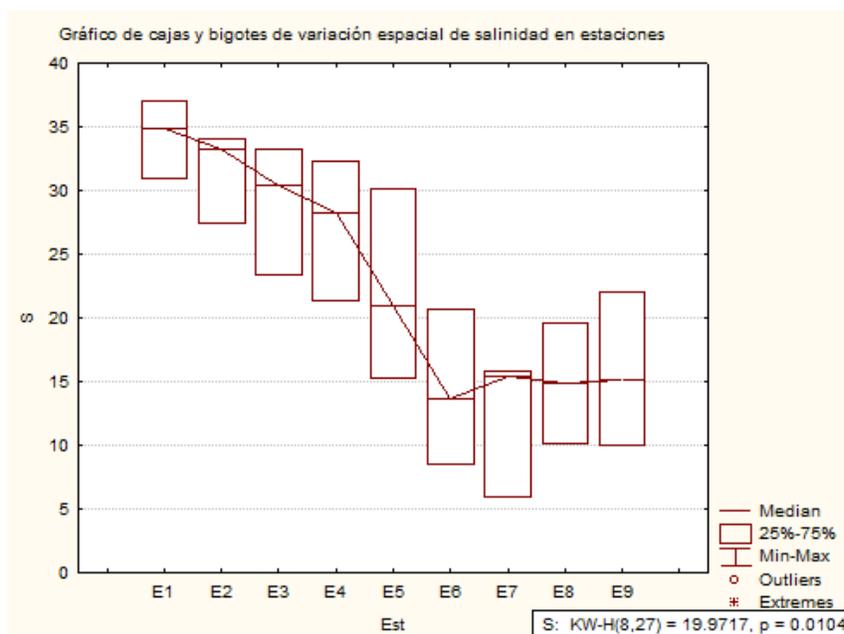


Figura 6. 11. Diferencia significativa temporal de salinidad en estaciones

Con base a lo reportado por Herrera-Silveira, *et al.* (1998), la parte interna de la laguna de Celestún se caracteriza por una baja salinidad (5% -12%) y se encuentra fuertemente influenciada por las descargas de agua subterránea como es el caso particular del E6 y E7 (Figura 6.12, inciso A) que se encuentran influenciados por su cercanía con las descargas del O7; la zona intermedia de la laguna está caracterizada por una salinidad intermedia (15%-30%); mientras que la boca de la laguna presenta una salinidad superior al 30% (Figura 6.12, inciso A, B y C).

La salinidad más baja se presenta en este ciclo hidrológico estudiado en la temporada de Nortes (Figura 6.12 inciso B), que no corresponde a lo reportado por

(Herrera-Silveira, 1994), pero que se encuentra relacionado con las precipitaciones acumuladas registradas por CONAGUA (2016) previas al muestro.

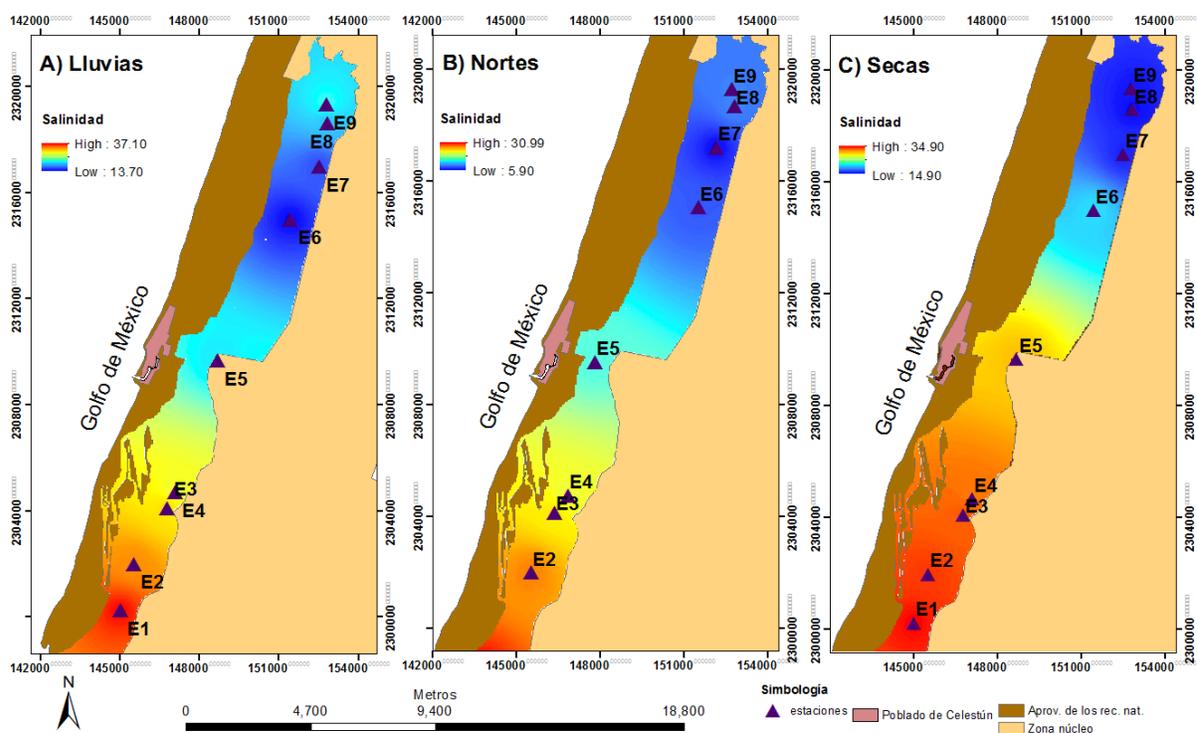


Figura 6. 12. Variación temporal de salinidad en estaciones de la laguna de Celestún. A) salinidad en llluvias, B) salinidad en Nortes, C) salinidad en secas.

### 6.1.5 Oxígeno disuelto (OD)

Se presentan diferencias significativas entre el OD de los ojos de agua con respecto al OD de las estaciones ( $P=0.0020$ ), valores que oscilan dentro del rango establecido para cada sistema y donde el agua subterránea suele tener menor OD que las aguas superficiales (Pulido-Bosch, 2014; Herrera-Silveira, *et al.* 2004).

El oxígeno disuelto en ojos no presenta diferencias significativas espaciales ( $P=0.5192$ ), pero si presenta diferencias significativas temporales ( $P=0.0049$ ) (Figura 6.13), con valores que van de  $0.16 \text{ mg L}^{-1}$  a  $4.3 \text{ mg L}^{-1}$  para las tres temporadas con una mediana de  $0.82 \text{ mg L}^{-1}$ , valores que coinciden con lo reportado por (Pulido Bosch, 2014) para aguas subterráneas.

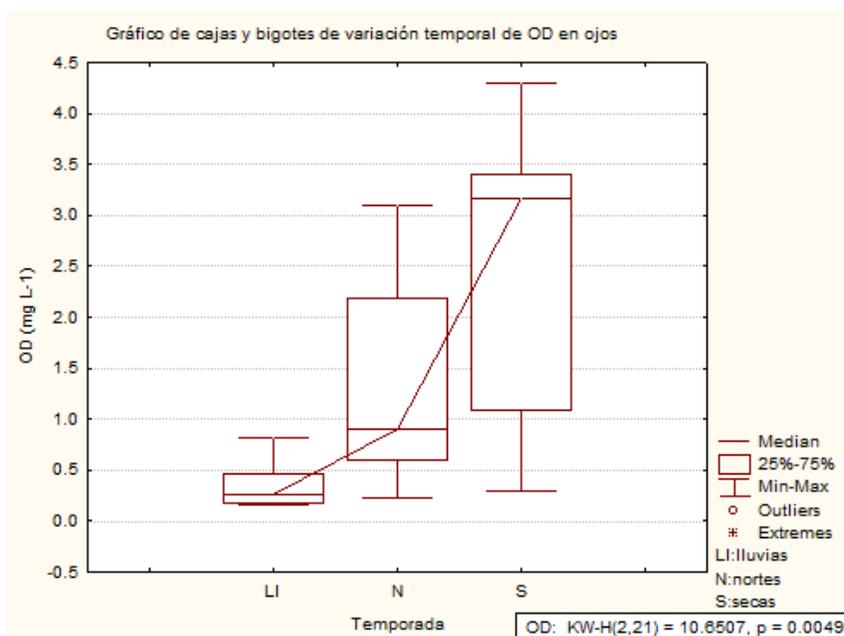


Figura 6. 13. Diferencia significativa temporal del oxígeno disuelto en ojos.

En la temporada de lluvias los valores de OD van de  $0.16 \text{ mg L}^{-1}$  a  $0.82 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $0.26 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.14, inciso A), en la temporada de Nortes se registraron valores de  $0.22 \text{ mg L}^{-1}$  a  $3.1 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $0.9 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.14 inciso B); mientras que en secas se registraron valores de  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  a  $4.27 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $3.16 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.14 inciso C).

Se presenta una tendencia del oxígeno disuelto en agua subterránea a aumentar de lluvias a secas, esta variación se encuentra relacionada a la degradación de la materia orgánica presente y a los diferentes procesos redox en la zona vadosa que utilizan el oxígeno disuelto, así como también está relacionado con la infiltración tardía del agua pluvial a las aguas subterráneas que aumentan la turbulencia del agua (Leal, 2008) aumentando con ello la concentración del oxígeno disuelto en secas

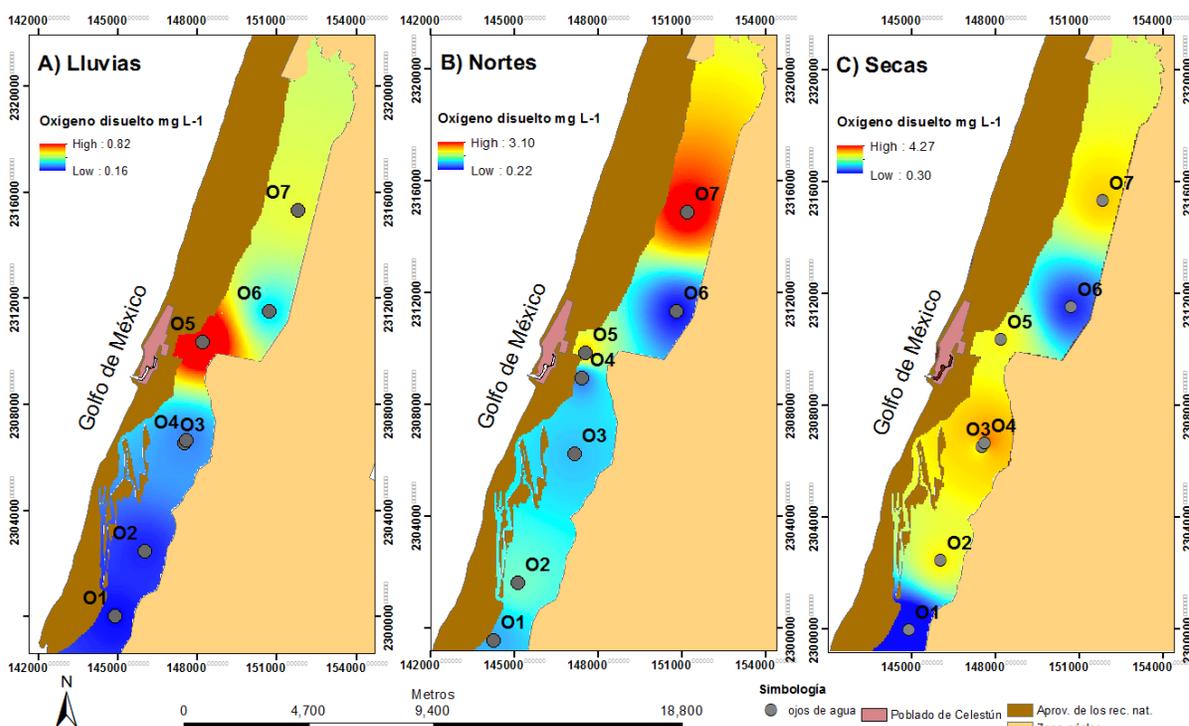


Figura 6. 14. Mapa de la variación del oxígeno disuelto en ojos. A) OD en temporada de lluvias B) OD en temporada de Nortes, C) OD en temporada de secas.

En el caso de las estaciones no presentan diferencias significativas espaciales ( $P=0.9717$ ) pero si presenta diferencias significativas temporales ( $P=0.00002$ ). Los valores de OD en las estaciones van de  $0.18 \text{ mg L}^{-1}$  a  $11.9 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $1.9 \text{ mg L}^{-1}$  para las tres temporadas, que coinciden con lo reportado por Herrera-Silveira & Comin (1995) en estudios sobre la laguna de Celestún. Al igual que en los ojos de agua, el OD en las estaciones presenta los valores más bajos en lluvias, valores intermedios en Nortes y valores altos en secas (Figura 6.15).

Para la temporada de lluvias los valores de OD van de  $0.18 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1.90 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.16, inciso A), valores reportados en estudios previos para temporada de secas y que se encuentran relacionados a procesos de descomposición y el bajo movimiento del agua de la laguna; en Nortes los valores van de  $1.27 \text{ mg L}^{-1}$  a  $4.06 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $1.82 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.16, inciso B), valores que han sido reportados para temporada de lluvias y que se encuentran relacionados con el aumento de las descargas de agua subterránea y el aumento del movimiento del agua de la laguna; mientras que para

secas los valores van de  $4.16 \text{ mg L}^{-1}$  a  $11.90 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $5.3 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.16, inciso C), valores reportados para temporada de Nortes (Herrera-Silveira & Comin, 1995) pero que se explican por el alto movimiento del agua de la laguna de Celestún, provocado por la presencia tardía de Nortes. Por tanto las variaciones del OD en la laguna de Celestún, se encuentran relacionadas con la presencia de lluvias tardías y Nortes durante este ciclo hidrológico (CONAGUA, 2016)

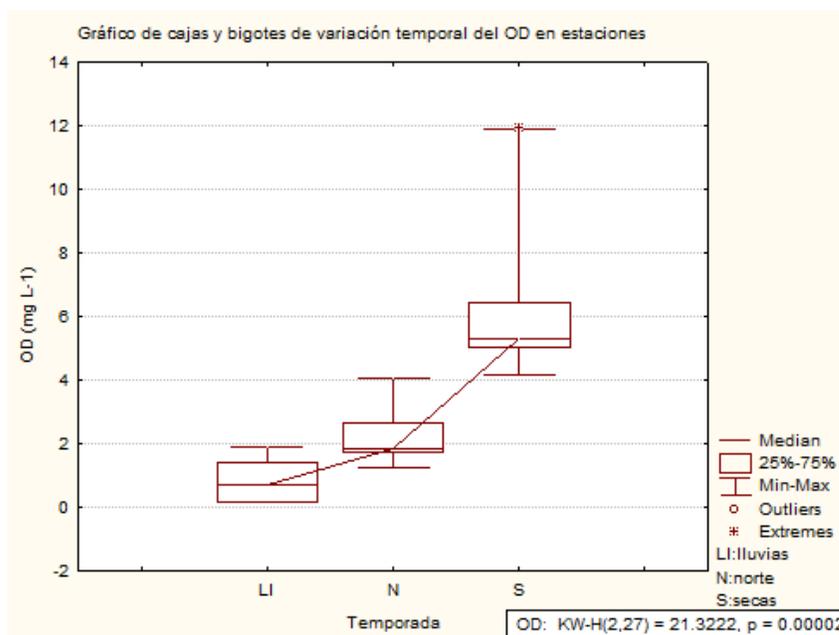


Figura 6. 15. Diferencia temporal del OD en estaciones de la laguna de Celestún.

Durante la temporada de lluvias la más alta concentración de OD se registró en la E5 (Figura 6.16 inciso A), valor relacionado por las escorrentías provenientes del poblado de Celestún; mientras que en Nortes y secas los valores de OD más altos se encuentran en la parte interna de la laguna en las estaciones E8 y E9 (Figura 6.16, inciso B y C), relacionadas con el proceso de fotosíntesis de la vegetación acuática encontrada en esa zona, el aumento en las descargas de agua subterránea al estar cerca del O6 y la turbulencia provocada por los Nortes.

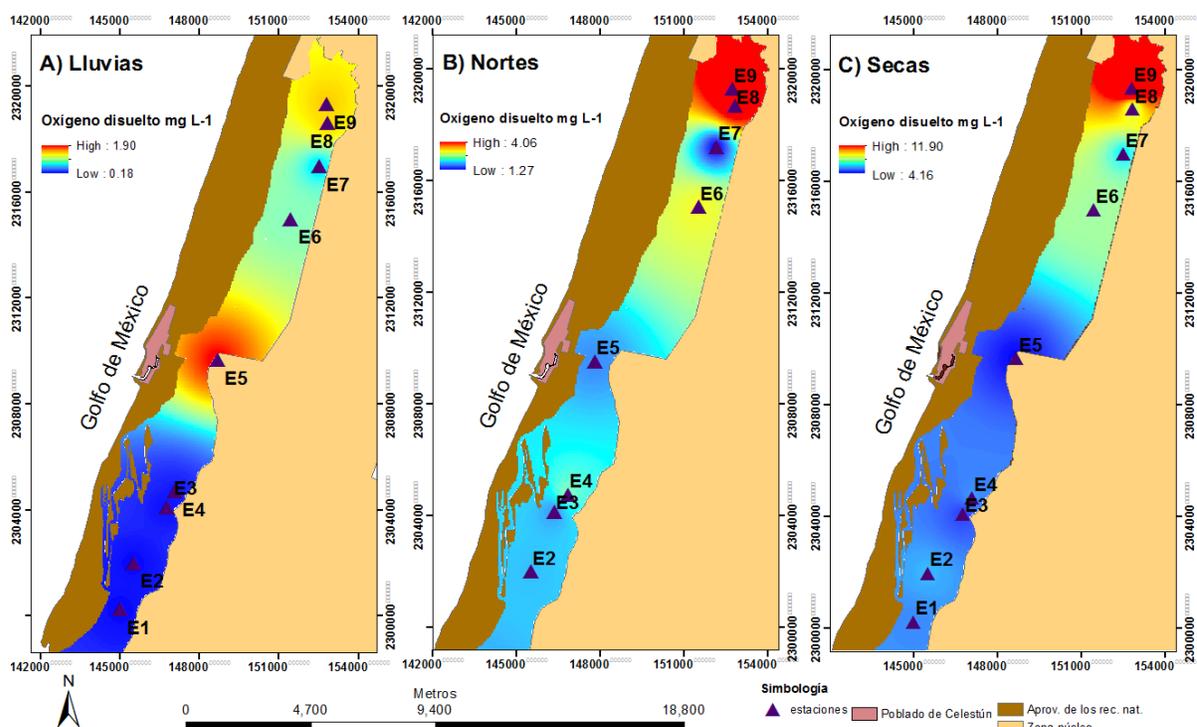


Figura 6. 16. Mapa de variación temporal del oxígeno disuelto en estaciones. A) OD en temporada de lluvias, B) OD en temporada de Nortes y C) OD en temporada de secas.

### 6.1.6 Potencial de óxido-reducción (ORP).

El ORP no presenta diferencias significativas entre los valores reportados de los ojos y estaciones ( $P=0.5747$ ), con valores que van de  $-107.8$  mV a  $146$  mV, datos similares a los reportado por Zúñiga (2015) quien realizó un estudio en la laguna de Celestún.

En los ojos el ORP no presentó diferencias significativas espaciales ( $P=0.8843$ ), pero si diferencias significativas temporales ( $P=0.0051$ ) con valores que van de  $-107.8$  mV a  $146$  mV, con una mediana de  $28.6$  mV (Figura 6.17). En temporada de lluvias se registraron valores de  $6.3$  mV a  $75.9$  mV con una mediana de  $22.7$  mV (Figura 6.18, inciso A); en Nortes los valores van de  $-107.8$  mV a  $32.2$  mV con una mediana de  $8.3$  mV (Figura 6.18, inciso B), presentándose en esta temporada condiciones reductoras que es normal en aguas subterráneas ya que a medida que al agua avanza a través del suelo y llega al acuífero se va haciendo más reductora (Sánchez, 2012); mientras que los máximos valores de ORP se registraron en secas (Figura 6.18),

registrándose valores de 14 mV a 122 mV con una mediana de 108.2 (Figura 6.18, inciso C), presentando condiciones altamente oxidantes.

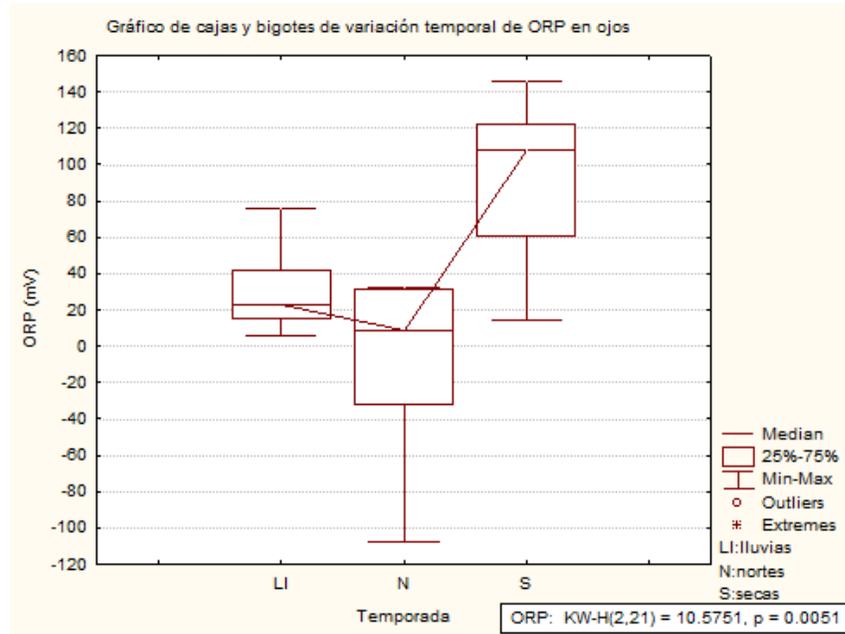


Figura 6. 17. Diferencia significativa temporal del ORP en ojos.

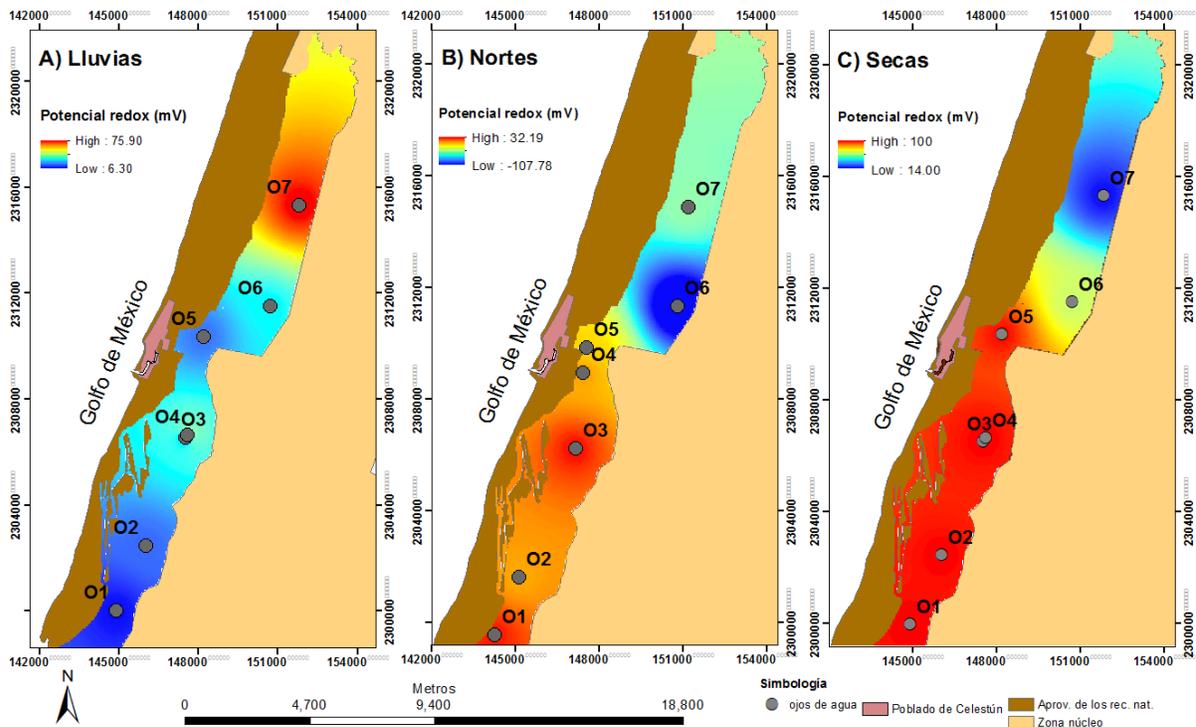


Figura 6. 18. Mapa de variación temporal y espacial del ORP en ojos. A) ORP en Lluvias, B) ORP en Nortes C) ORP en secas

Las variaciones del potencial redox en aguas subterráneas son difíciles explicar, ya que no se encontró relación con el pH, la temperatura o el oxígeno disuelto, ya que esta variable también depende de la calidad y cantidad de los aportes externos (efluentes y disposición de residuos industriales, aportes fertilizantes y otros compuestos) que pueden infiltrarse al acuífero y modificar el potencial de óxido-reducción del agua subterránea (Lohn, *et al.*2000).

En las estaciones los valores de ORP no presentaron diferencias significativas espaciales ( $P=0.9930$ ), pero sí diferencias significativas temporales ( $P=0.00001$ ), con valores que van de -60 mV a 110 mV con una mediana de 24.1 mV (Figura 6.19), quedando dentro del rango reportado por Zúñiga (2015). Sin embargo los valores más altos reportados en estudios previos para la laguna de Celestún han sido en Nortes, (Zúñiga, 2015), mientras que en el ciclo hidrológico estudiado en esta tesis los valores de ORP más altos se reportaron en secas (Figura 6.19), cuya variación tiene relación con la temperatura ( $r^2 = 0.5674$ ) en el que se observa que a menor temperatura mayor ORP (Figura 6.20), que explica los altos valores de ORP en secas, ya que en esta misma temporada se presentaron las menores temperaturas en las estaciones (Figura 6.3); y en menor grado el ORP se encuentra influencia por el OD ( $r^2 = 0.2781$ ) que indica que a mayor OD incrementa el ORP (Figura 6.20).

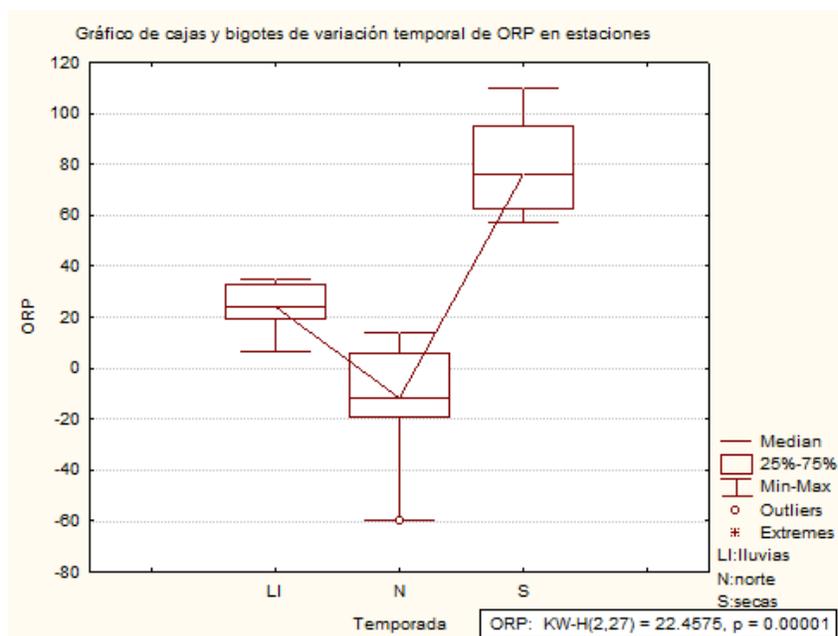


Figura 6. 19. Diferencia significativa temporal del ORP en las estaciones

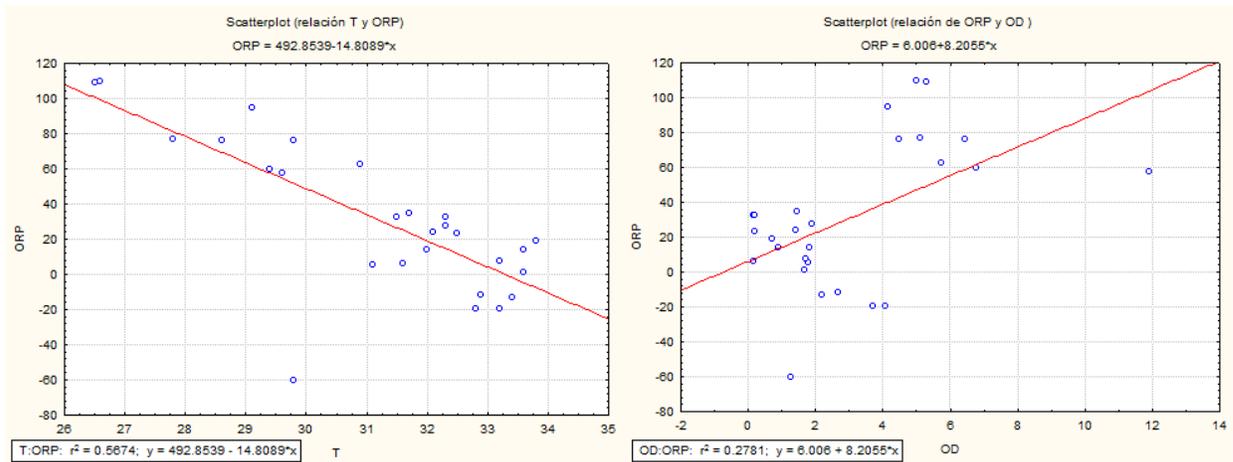


Figura 6. 20. Relación de potencial redox con temperatura y oxígeno disuelto.

En la temporada de lluvias de ORP los valores fueron de 6.3 mV a 34.78 mV con una mediana de 24.1 mV (Figura 6.20, inciso A), en temporada de Nortes los valores oscilan de -60 mV a 14.19 mV con una mediana de -12 mV (Figura 6.20, inciso B); mientras que en secas los valores reportados van de 57.40 mV a 110 mV con una mediana de 76.4 mV (Figura 6.20, inciso C).

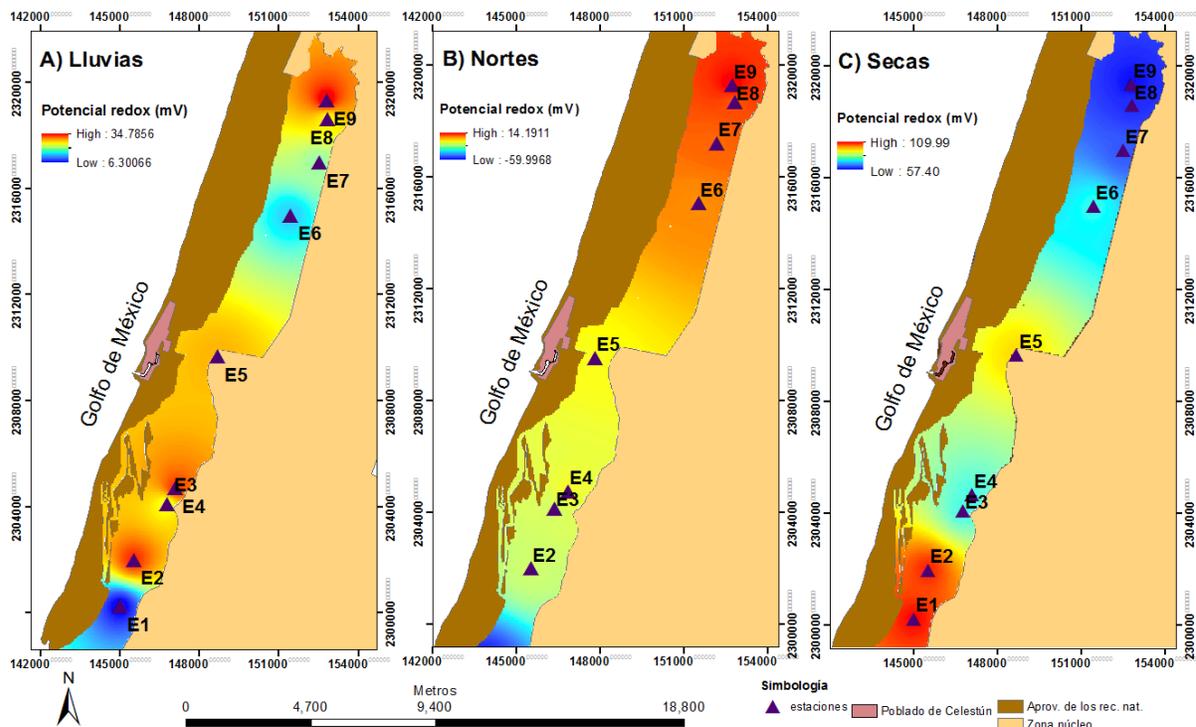


Figura 6. 21. Mapa de variación temporal y estacional del ORP en estaciones. A) ORP en temporada de lluvias, B) ORP en temporada de Nortes, C) ORP en temporada de secas.

### 6.1.7 Sólidos disueltos totales (TDS).

Los sólidos disueltos totales no presentan diferencia significativa entre el sistema de ojos y de las estaciones ( $P=0.0559$ ), con valores que van de  $6201 \text{ mg L}^{-1}$  a  $50115 \text{ mg L}^{-1}$  e indican la influencia de aguas marinas en el agua subterránea y la laguna de Celestún (Sánchez, *et al.* 2016).

En el caso de los ojos no se presentan diferencias significativas espaciales pero si diferencias significativas temporales ( $P=0.0058$ ), registrándose valores en ojos de  $6201 \text{ mg L}^{-1}$  a  $40430 \text{ mg L}^{-1}$  para las 3 temporadas con una mediana de  $17800 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.22), que corresponden a aguas subterráneas que van de salobres a salinas al tener concentraciones de TDS por arriba de los  $10000 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAGUA, 2007).

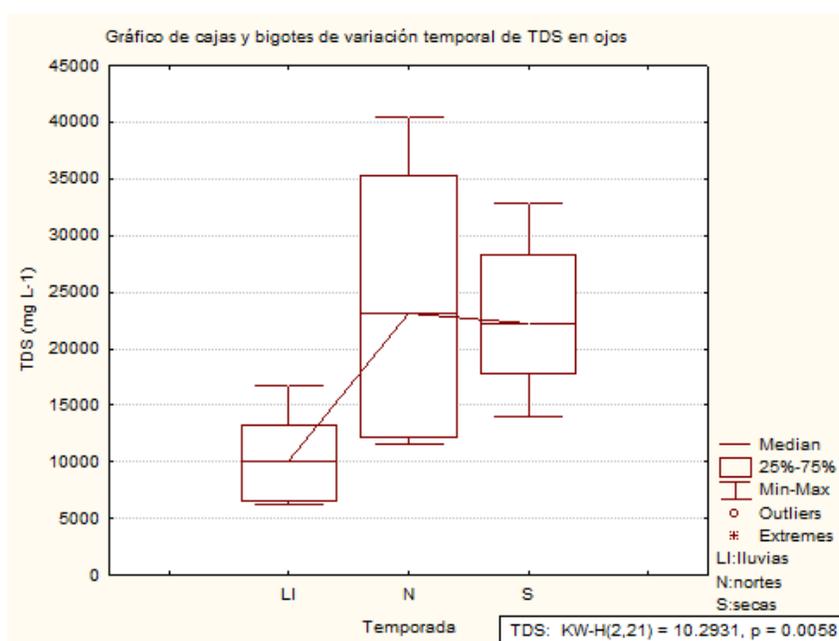


Figura 6. 22. Diferencia significativa temporal de los TDS en ojos

En temporada de lluvias los valores van de  $6201.78 \text{ mg L}^{-1}$  a  $16717.9 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $10042.5 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.23, inciso A), en Nortes los valores registrados van de  $11600.60 \text{ mg L}^{-1}$  a  $40429.40 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $23081.5 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.23, inciso B); mientras que en secas los valores van de  $13930.40 \text{ mg L}^{-1}$  a  $32840.80 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $22250 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.23, inciso

C); y en las 3 temporadas el O2 fue el que presentó las mayores concentraciones de TDS.

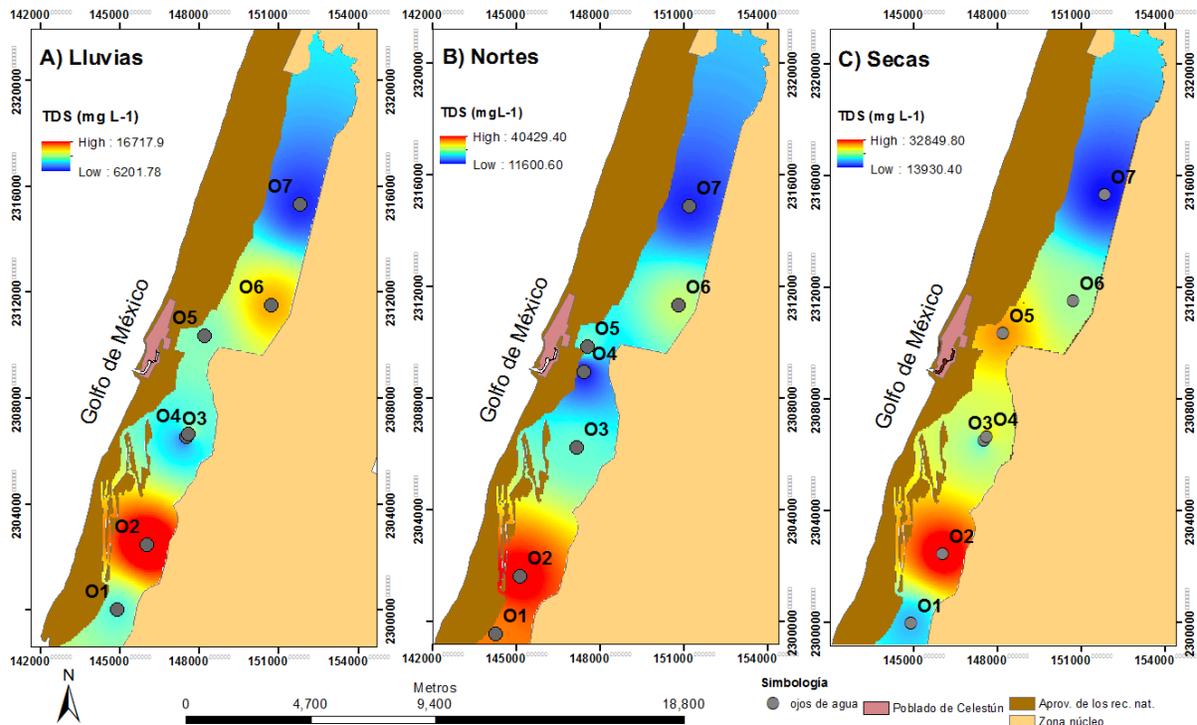


Figura 6. 23. Mapa de variación temporal y espacial de los sólidos totales disueltos (TDS). A) TDS en lluvias, B) TDS en Nortes, C) TDS en secas.

La variación de la concentración de los TDS presenta fuerte relación con la conductividad eléctrica ( $r^2 = 0.6767$ ) (Figura 6.24)

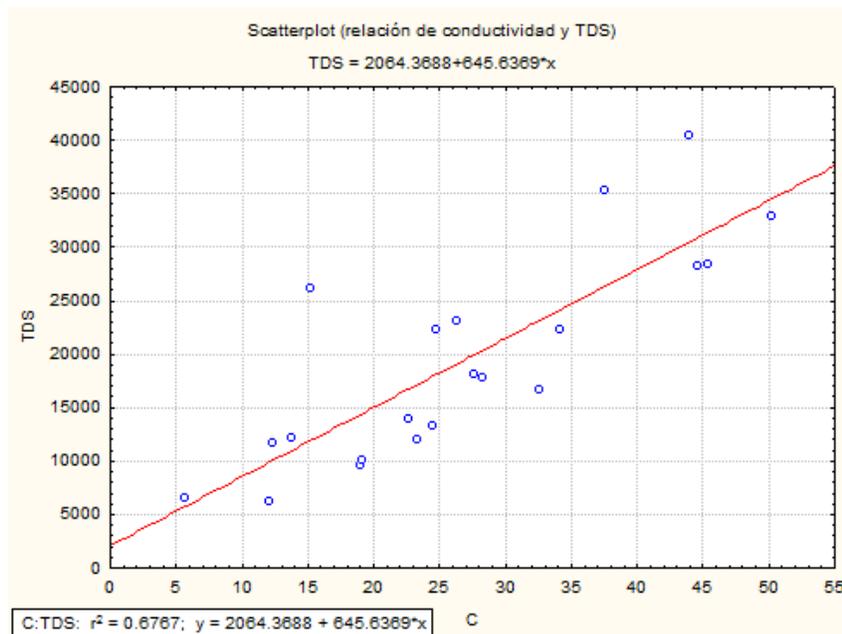


Figura 6. 24. Relación de la conductividad eléctrica con los sólidos totales disueltos.

Debido a que los TDS del agua subterránea tienen una relación directa con la conductividad eléctrica debido a la interacción del agua con las rocas carbonatadas que le añaden iones, de tal forma que de acuerdo a su patrón de flujo, incrementa su contenido de sólidos totales disueltos (Cardona, 1990).

En cuanto a las estaciones no presentan variación temporal ( $P=0.2581$ ), pero si variación espacial ( $P=0.0492$ ) con valores que van de  $14800 \text{ mg L}^{-1}$  a  $50115 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $24446 \text{ mg L}^{-1}$ , donde las más altas concentraciones de TDS en la laguna fueron en la estaciones que tienen mayor interacción con el mar (E1 a la E4) debido a la influencia y relación directa con la salinidad  $r^2 = 0.3535$  (Figura 6.26) y va descendiendo los TDS conforme se adentra a la laguna (Figura 6.25)

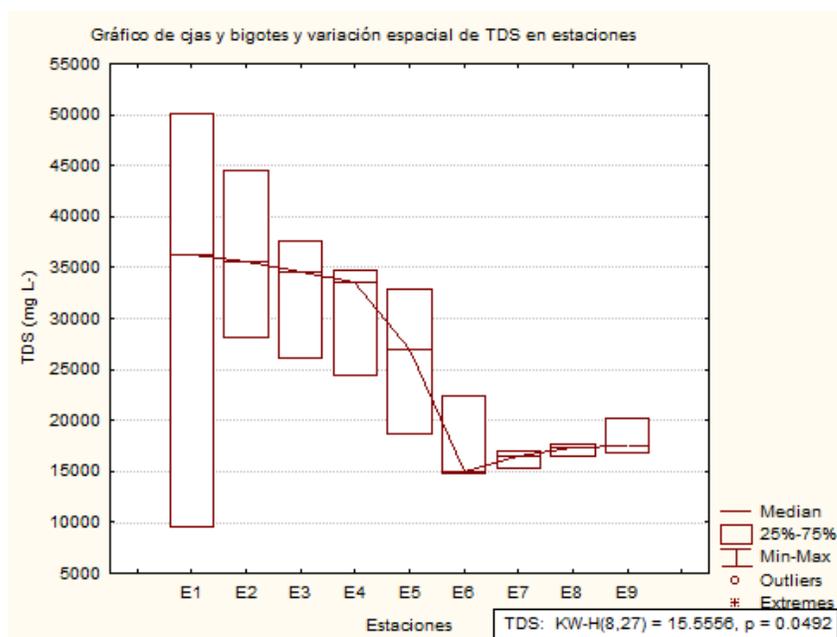


Figura 6. 25. Diferencia espacial estadísticamente significativa de los TDS en estaciones

En temporada de lluvias los valores fueron de  $14917.3 \text{ mg L}^{-1}$  a  $31264.9 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $20150 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.26, inciso A), en Nortes los valores registrados fueron de  $14800.3 \text{ mg L}^{-1}$  a  $50113.9 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.26, inciso B) con una mediana de  $26900 \text{ mg L}^{-1}$ ; mientras que en secas los valores van de  $16571 \text{ mg L}^{-1}$  a  $36309.90 \text{ mg L}^{-1}$  con una mediana de  $32900 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 6.26. inciso C), por lo que los TDS presentan una tendencia a aumentar (Figura 6.27).

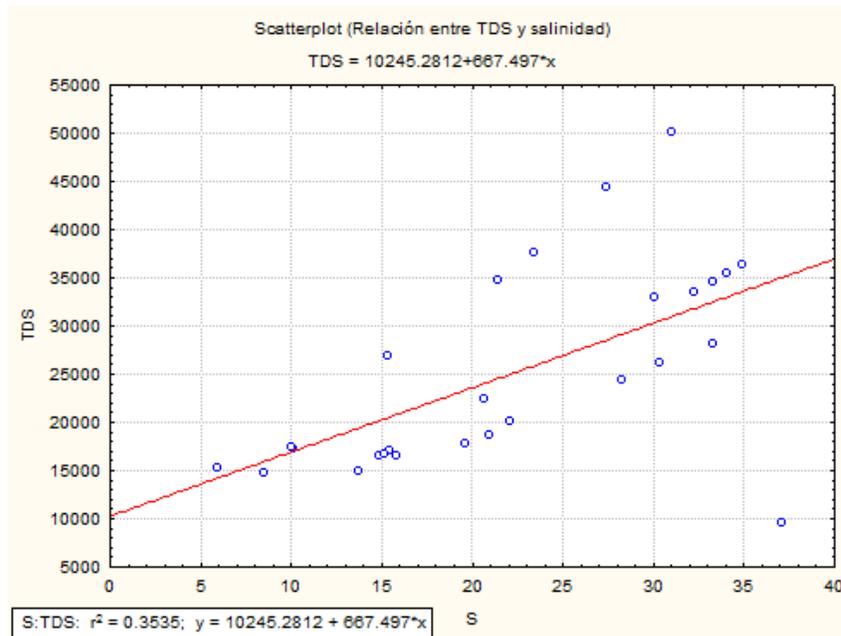


Figura 6. 26. Relación del comportamiento de los sólidos totales disueltos y la salinidad

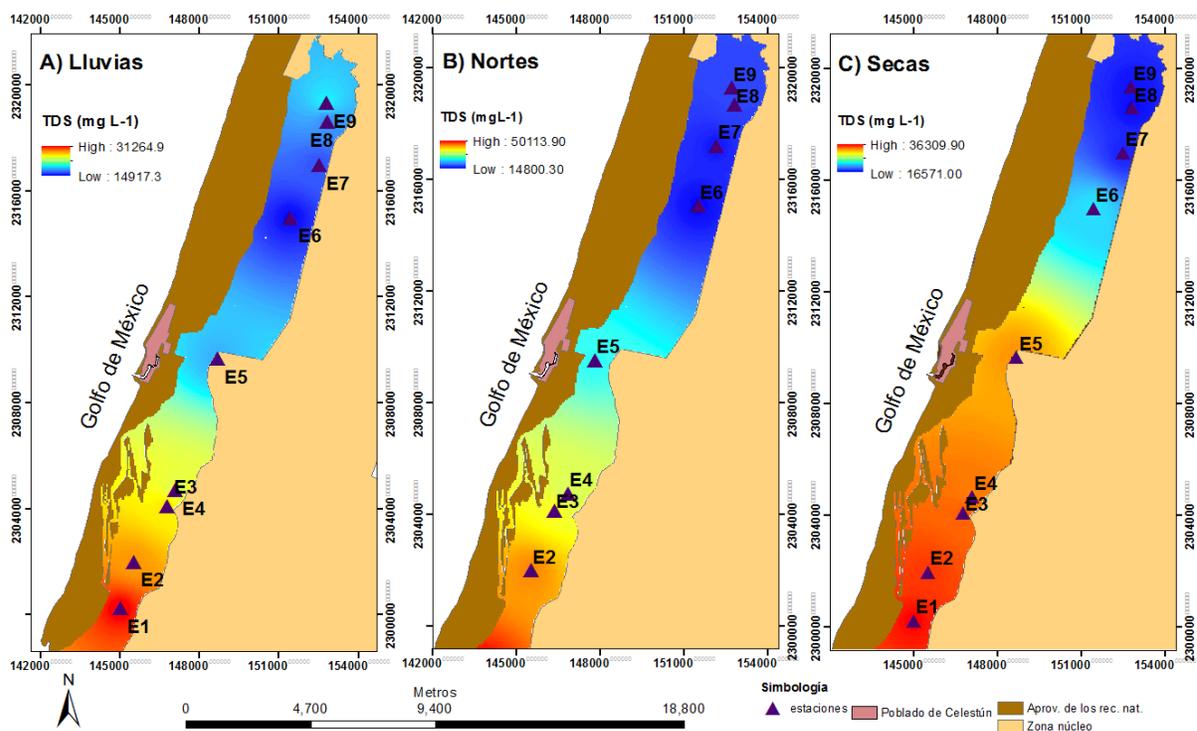


Figura 6. 27. Mapa de variación temporal y espacial de sólidos totales disueltos (TDS) en estaciones. A) TDS en lluvias, B) TDS en Nortes, C) TDS en secas.

## 6.2 Parámetros geoquímicos.

En este apartado se presenta el análisis de los parámetros geoquímicos que podrían determinar el movimiento e interacción de los solutos en el agua subterránea, la permanencia en la columna de agua o precipitación de un contaminante hacia los sedimentos, por lo que como parte de los parámetros geoquímicos se consideraron a la granulometría de donde se obtiene el porcentaje de sedimentos finos, y el porcentaje de materia orgánica.

### 6.2.1 Granulometría y grano fino en sedimentos.

En la granulometría los datos fueron separados en aquellos menores a 2 mm referente al material conchífero, de 500 a  $>63 \mu\text{m}$  referente a las arenas y lo menor a  $63 \mu\text{m}$  siendo estos limos y arcillas.

En el sedimento fino se encontró diferencia temporal estadísticamente significativa ( $P=0.0010$ ), teniendo aumento de sedimento fino en los ojos en secas (Figura 6.28), con valores que van de 0.61% a 11.88% y una mediana para las 3 temporadas de 2.17%.

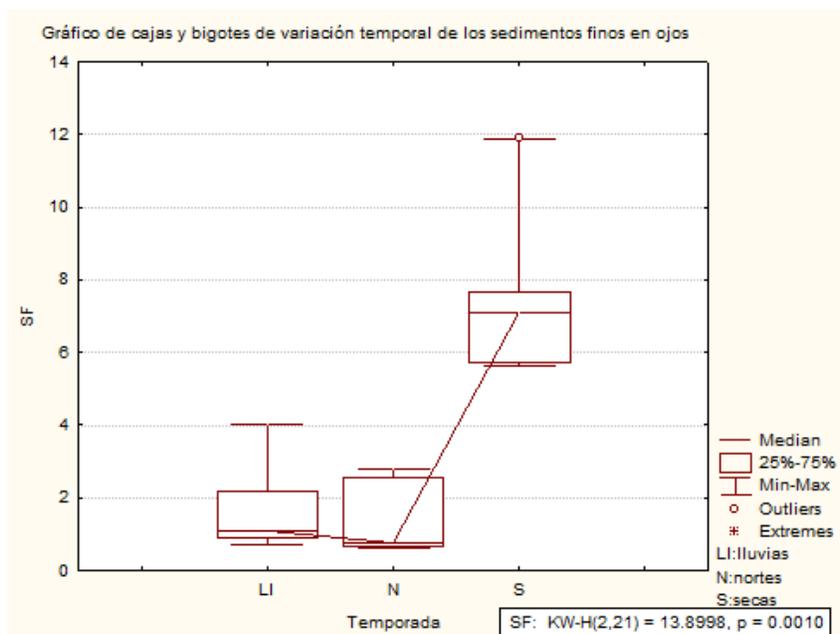


Figura 6. 28. Diferencia significativa temporal del sedimento fino en ojos

Aunque no se encontraron diferencias estadísticamente significativas espaciales ( $P=0.9157$ ), el O7 fue aquel que presentó el mayor porcentaje de sedimento fino, (Figura 6.29), que al tener menor oleaje tiene mayor facilidad de que los limos y arcillas sedimenten.

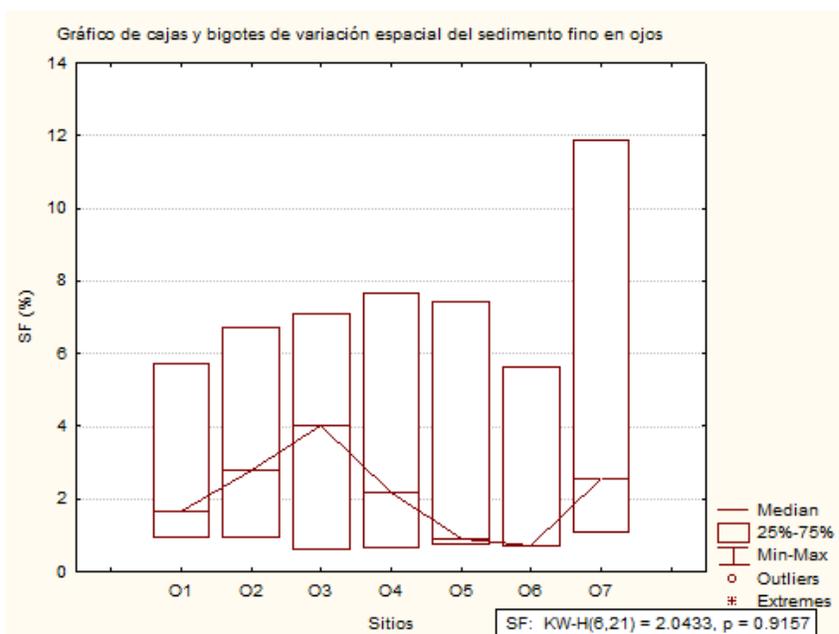


Figura 6. 29. Diferencia estadísticamente significativa espacial de sedimento fino

En temporada de lluvias los valores van de 0.69% a 4.01% con una mediana de 1.08%, en Nortes los valores van de 0.61% a 2.80% con una mediana de 0.76%; mientras que en secas presentaron un rango de 5.6% a 11.88% con una mediana de 7.08% lo que confirma que en secas se registraron mayores porcentajes de sedimento fino en los ojos, que para determinar su influencia en las concentraciones de metales presentes en el sedimento más adelante se realizará un análisis multivariado.

### 6.2.2 Materia orgánica en sedimento.

El porcentaje de materia orgánica no presenta diferencias estadísticamente significativas temporales ( $P=.4089$ ), con valores que van de 1.04% a 9.21% para las 3 temporadas, con medianas muy similares entre sí, lo que indica que hay un acarreo constante de sustancias orgánicas ya sea por lluvias o por descargas de agua subterránea (Herrera-silveira, 2006)

Aunque tampoco se presentan diferencias estadísticamente significativas espaciales ( $P=0.1548$ ) (Figura 6.30), los ojos 1 y 6 presentan los mayores porcentajes de materia orgánica. En el caso del O1 (Figura 6.30, inciso A) al encontrarse en la boca de la laguna de Celestún y el estar en la zona de mezcla favorece el acarreo de materia orgánica; mientras que en el O6 en Nortes y secas (Figura 6.31, inciso B y C), las constantes descargas de agua subterránea y las lluvias favorece la presencia de materia orgánica en sedimentos (Figura 6.30)

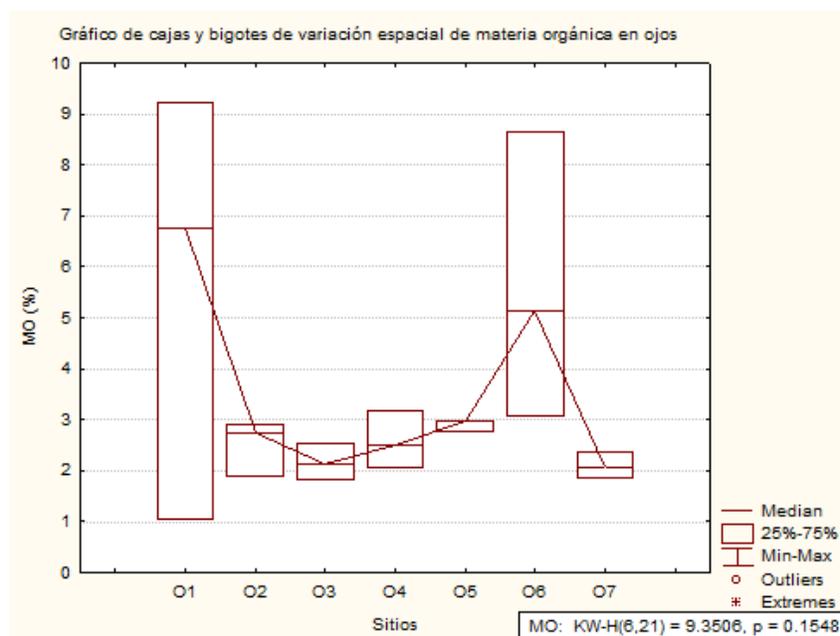


Figura 6. 30. Diferencia estadísticamente significativa espacial de materia orgánica en sedimentos

En lluvias los valores fueron de 1.84 a 9.19%, con una mediana de 2.98% (Figura 6.31, inciso A), en Nortes los valores van de 1.90 a 8.70% con una mediana de 2.74% (Figura 6.30, inciso B), mientras que en secas se obtuvo un rango de 1.04 a 5.12% con una mediana de 2.51% (Figura 6.31, inciso B).

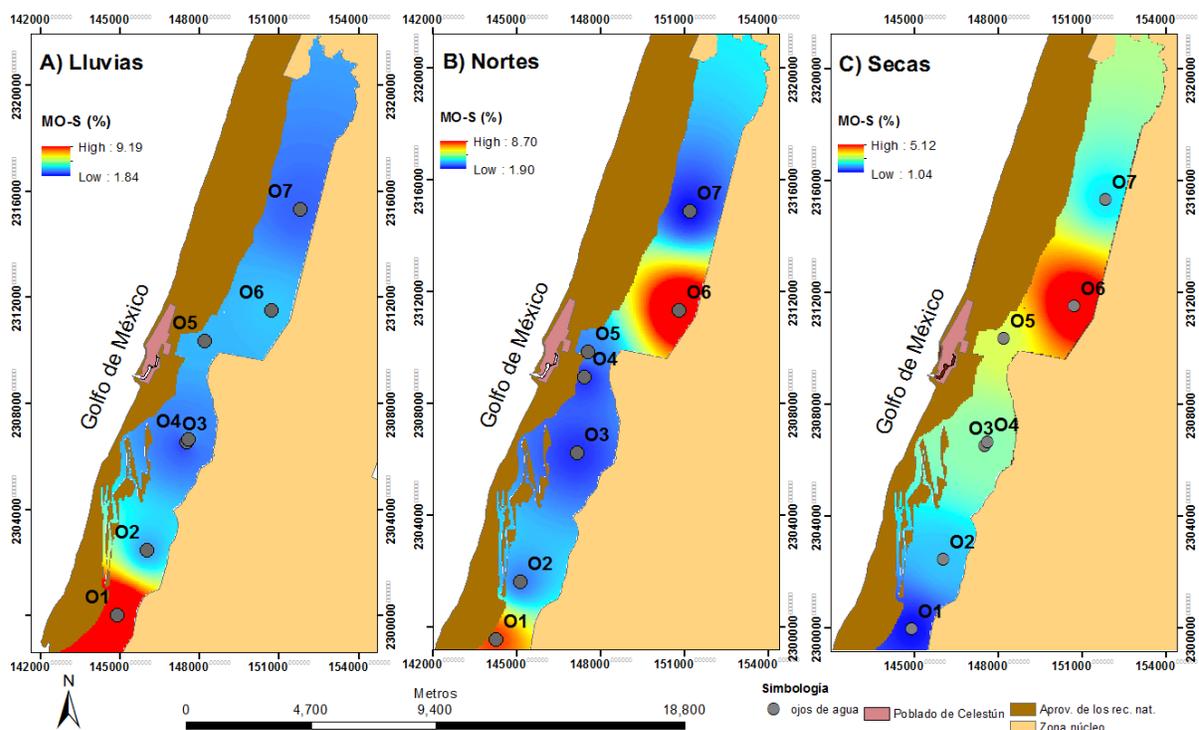


Figura 6. 31. Mapa de variación espacial y temporal de materia orgánica en sedimento (MO-S). A) materia orgánica en sedimento en lluvias, B) materia orgánica en sedimento en Nortes, C) materia orgánica en sedimento en secas.

### 6.3 Metales en agua y sedimento.

En este apartado se presenta los resultados obtenidos de la concentración de metales en agua y sedimento, así como su análisis estadístico, se explicarán también la distribución espacial de las concentraciones importantes reportadas en los ojos y estaciones.

#### 6.3.1 Cadmio.

Se presenta una variación del Cadmio (Cd) en los ojos de agua y en las estaciones, teniendo los valores más altos en los ojos de agua durante la época de secas.

##### 6.3.1.1 Cadmio (Cd) en ojos de agua y estaciones.

Las concentraciones de Cd en ojos y estaciones no presenta diferencias estadísticamente significativas ( $P=0.6475$ ), por lo que el Cd se distribuye de manera similar entre los dos sistemas.

Aunque el Cd en ojos no presentó diferencias estadísticamente significativas espaciales ( $P=0.9252$ ), si presenta diferencias temporales ( $P=0.0013$ ), con valores que van de  $0.322 \mu g L^{-1}$  a  $31.79 \mu g L^{-1}$ , valores para agua subterránea por debajo de lo reportado por Pacheco, *et al.* (2004) y una mediana para las tres temporadas de  $6.67 \mu g L^{-1}$ , siendo menores las concentraciones en lluvias en comparación de las Nortes y secas, y alcanzando sus máximas concentraciones en secas (Figura 6.32).

El aumento de las concentraciones de Cd en secas, podría estar relacionado con las lluvias acumuladas tardías que al infiltrarse al agua subterránea pueden llevar hasta el agua subterránea contaminantes como el Cd.

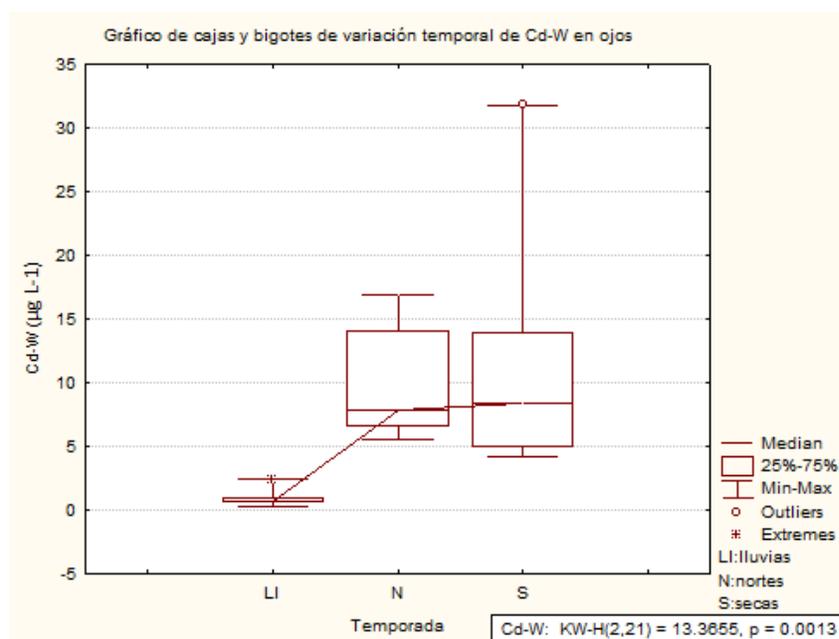


Figura 6. 32. Diferencia estadísticamente significativa temporal de Cd en ojos

El Cd durante la temporada de lluvias osciló en un rango de  $0.32 \mu g L^{-1}$  a  $2.43 \mu g L^{-1}$ , con una mediana de  $0.663 \mu g L^{-1}$  (Figura 6.33, inciso A), concentraciones que no superaron el criterio de calidad para agua subterránea de la NOAA (1999) en SQUIRTS de  $5 \mu g L^{-1}$ . En temporada de Nortes se presentó una variación de  $5.55 \mu g L^{-1}$  a  $16.88 \mu g L^{-1}$ , con una mediana de  $7.80 \mu g L^{-1}$  (Figura 6.33, inciso B), que al compararlos con la normativa el 100% de las muestra supera el límite establecido por la NOAA 1999 para agua subterránea en SQUIRTS. Mientras que en época de secas los valores registrados fueron de  $4.15 \mu g L^{-1}$  a  $31.34 \mu g L^{-1}$ , con una mediana de

8.405  $\mu\text{g L}^{-1}$  y 71% de las muestras superando el criterio establecido para agua subterránea de la NOAA (1999) (Figura 6.33, inciso C).

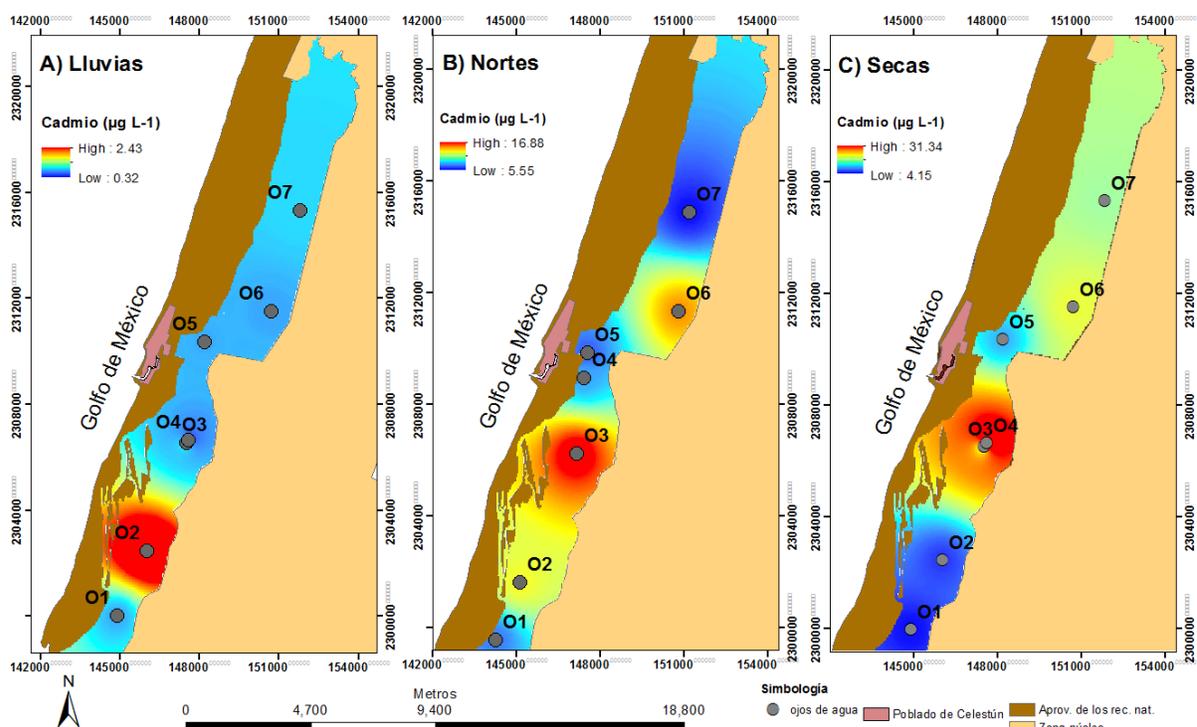


Figura 6. 33. Mapa de variación espacial y temporal del Cd en ojos. A) Cd en Lluvias, B) Cd en Nortes y C) Cd en secas.

En las estaciones las concentraciones de Cd van de 0.44  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 24.7  $\mu\text{g L}^{-1}$  con una mediana para las 3 temporadas de 4.70  $\mu\text{g L}^{-1}$ , superando el criterio de calidad de agua de E.U considerado como efecto crónico por la EPA (1995) de 0.66  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

El Cd en las estaciones no presenta diferencias estadísticamente significativas espaciales ( $P=0.9826$ ), pero si temporales ( $P=0.0002$ ), concentraciones con tendencia a aumentar de lluvia a secas, aunque alcanza las mayores concentraciones en Nortes (Figura 6.34).

En temporada de lluvias los valores van de 0.44  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 1.17  $\mu\text{g L}^{-1}$  con una mediana de 0.704  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 6.35, inciso A), 66% de las muestras superaron el criterio de calidad de agua de E.U considerado como efecto crónico por la EPA; en Nortes se registraron valore de 1.03  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 24.69  $\mu\text{g L}^{-1}$  con una mediana de 5.85  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 6.35, inciso B); mientras que en secas los valores van de 2.99  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 19.69  $\mu\text{g L}^{-1}$  con una mediana de 10.74  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Figura 6.35, inciso C). Tanto en

Nortes como en secas las concentraciones estuvieron por encima del criterio de calidad de agua de E.U considerado como efecto crónico por la EPA.

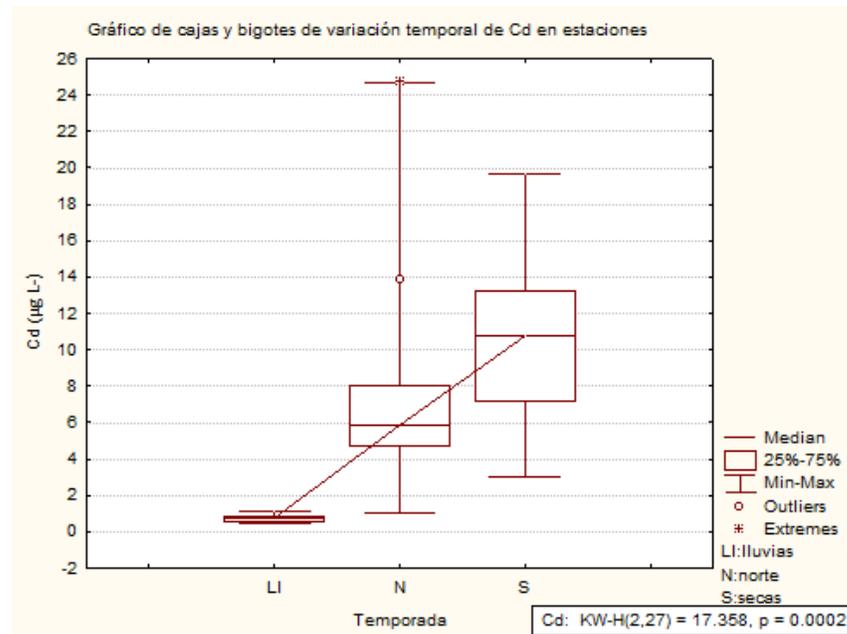


Figura 6. 34. Diferencia estadísticamente significativa temporal de Cd en estaciones

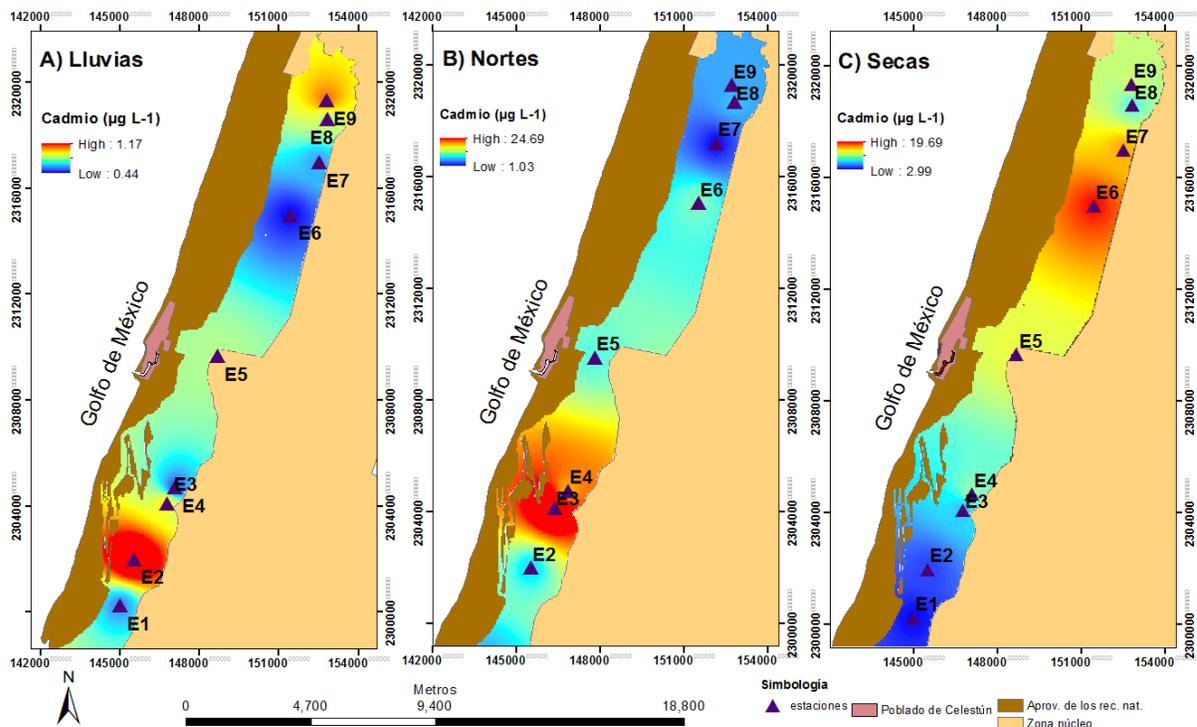


Figura 6. 35. Mapa de variación espacial y temporal del Cd en estaciones. A) Cd en Lluvias, B) Cd en Nortes, C) Cd en secas.

Al encontrar concentraciones de Cd ligeramente mayores en ojos, es un indicador que el Cd aportado por los ojos de agua a la laguna de Celestún, se mezclan con el agua de mar, formando cloruros de Cd cuando están presentes altas concentraciones de cloruro, como es el caso de los estuarios de baja profundidad como Celestún permitiendo la permanencia del Cd en la laguna de Celestún, haciendo que el Cd sea más móvil y quedando potencialmente biodisponible, lo que explicaría la poca variación del Cd entre ambos sistemas (Jiann & Ho, 2014)

### 6.3.1.2 Cadmio en sedimentos.

El Cd en sedimentos no presentó diferencia significativas espaciales ( $P=0.5161$ ), pero si temporales ( $P=0.0136$ ), con valores de  $0.045 \mu g g^{-1}$  a  $0.328 \mu g g^{-1}$  (Figura 6.36) con una mediana de  $0.132 \mu g g^{-1}$  para las 3 temporadas, valores por debajo de lo reportado en estudios previos para Cd en sedimentos en la laguna de Celestún por Zúñiga (2015) y donde el 96 % de las muestras se encuentra dentro del límite para Cd en sedimento considerado como nivel común en ambientes acuáticos por la NOAA (1999) en SQUIRTS de  $0.1 \mu g g^{-1}$  a  $0.3 \mu g g^{-1}$ .

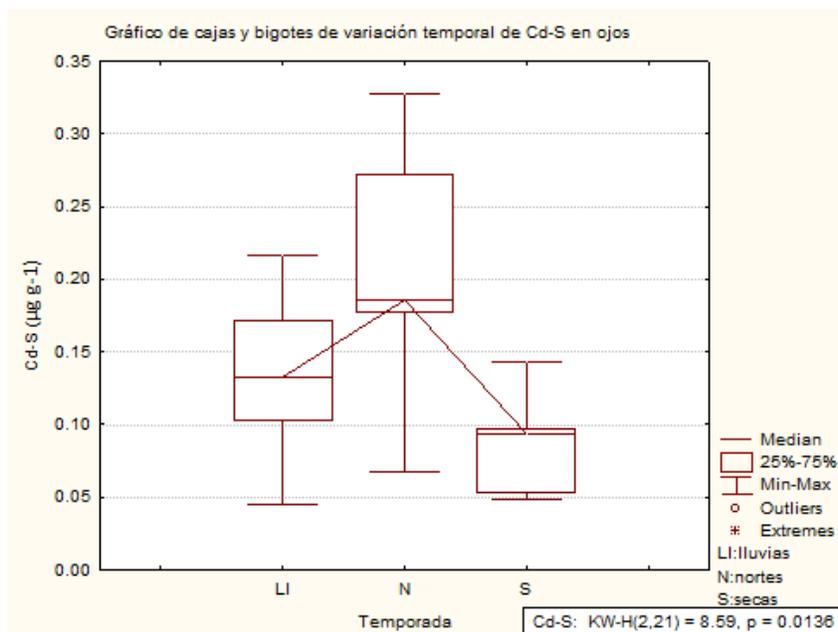


Figura 6. 36. Diferencia estadísticamente significativa temporal del Cd en sedimentos.

En lluvias los valores fueron de  $0.048 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $0.217 \mu\text{g g}^{-1}$  con una mediana de  $0.13 \mu\text{g g}^{-1}$  (6.37, inciso A), en Nortes los valores van de  $0.067 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $0.32 \mu\text{g g}^{-1}$  con una mediana de  $0.18 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 6.37, inciso B); mientras que en secas van de  $0.049 \mu\text{g g}^{-1}$  a  $0.142 \mu\text{g g}^{-1}$  con una mediana de  $0.092 \mu\text{g g}^{-1}$  (Figura 6.37, inciso C).

El O2 (figura 6.37, inciso A), O3 y O4 (Figura 6.37, inciso C) reportan los máximos valores de Cd en sedimentos coincidiendo con los sitios con valores más altos de Cd en ojos (Figura 6.33, inciso A y C), lo que indicaría que el Cd estaría siendo movilizado del sedimento por las descargas de agua hacia la laguna. El único sitio que supera los niveles comunes de Cd en sedimento para ambientes acuáticos por la NOAA (1999) en SQUIRTS es el O2 (Figura 6.37, inciso B), que no coincide con el máximo valor de Cd en ojos (Figura 6.33, inciso B), que tiene relación directa con la variación de los TDS del agua de los ojos ( $r^2 = 0.2433$ ) (Figura 6.38) y relación inversa con los sedimentos finos ( $r^2 = 0.3104$ ) (Figura 6.39).

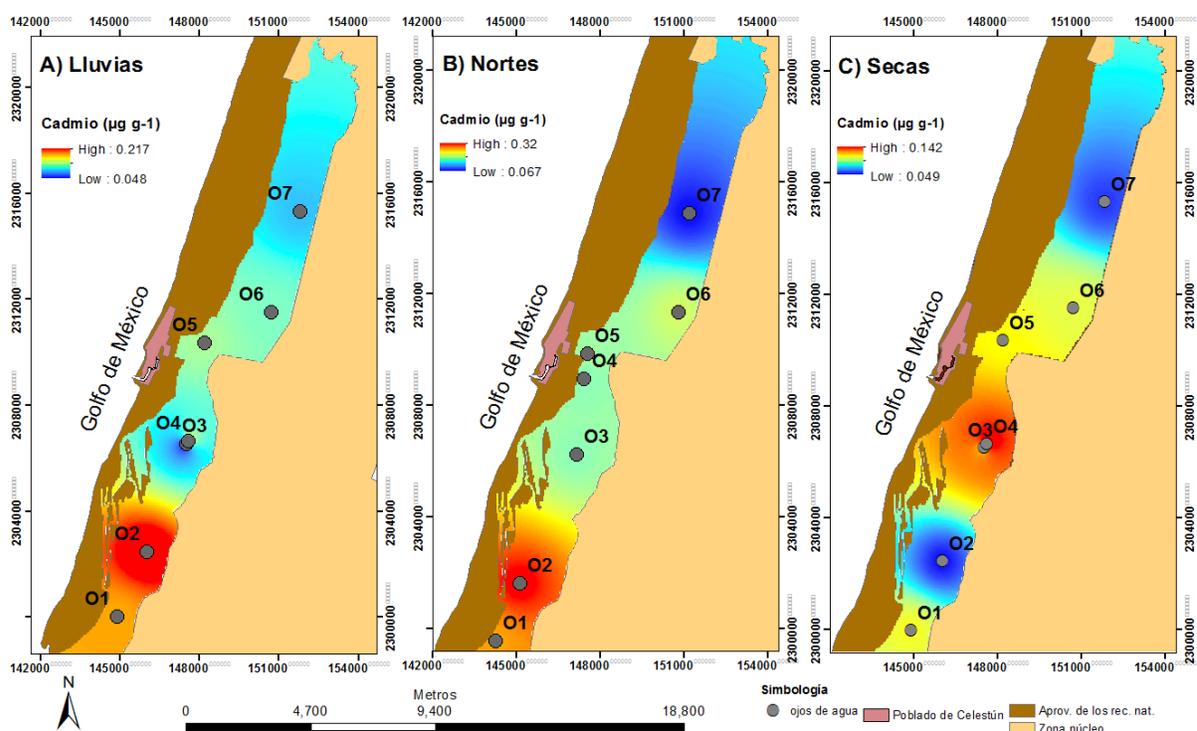


Figura 6. 37. Mapa de distribución espacial y temporal del Cd en sedimentos. A) Cd en sedimentos en lluvias, B) Cadmio en sedimentos en Nortes, C) Cd en sedimentos en secas.

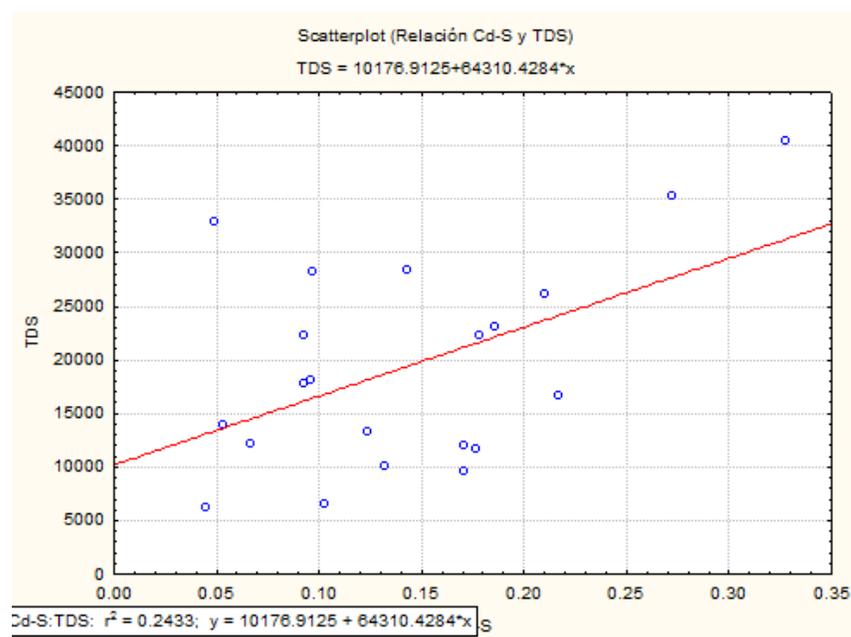


Figura 6. 38. Relación directa del Cd en sedimentos con los TDS

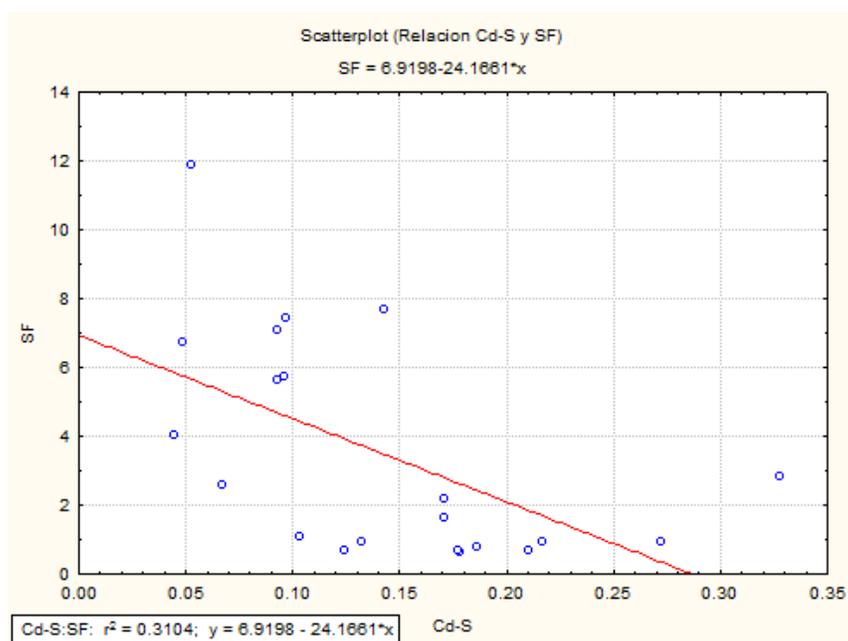


Figura 6. 39. Relación inversa del Cd en sedimentos con el sedimento fino

### 6.3.2 Vanadio.

Se presenta una variación del Vanadio (V) en los ojos de agua y en las estaciones, teniendo los valores más altos en los ojos de agua durante la época de secas.

### 6.3.1.1 Vanadio (V) en ojos de agua y estaciones.

Las concentraciones de Vanadio entre lo reportado en los ojos y las estaciones no presenta diferencias estadísticamente significativas ( $P=0.4863$ ), por lo que el Vanadio se encontró distribuido en ambos sistemas de manera similar.

En los ojos las concentraciones de V no presentan diferencias temporales estadísticamente significativas ( $P=0.8717$ ), ni espaciales ( $P=0.0593$ ) (Figura 6.40). Los valores reportados van de  $0.678 \mu g L^{-1}$  a  $32.41 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $7.407 \mu g L^{-1}$  y el valor máximo se registró en el O4 con una mediana de  $25 \mu g L^{-1}$ , que se ubica frente al poblado de Celestún.

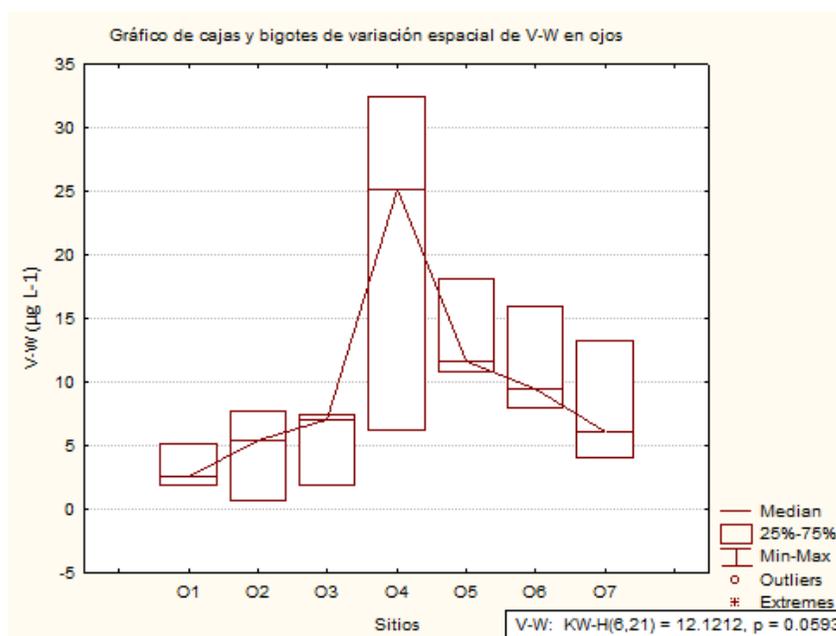


Figura 6. 40. Diferencia espacial estadísticamente significativa del Vanadio en ojos.

En temporada de lluvias se registraron valores e  $0.67 \mu g L^{-1}$  a  $18.07 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $7.407 \mu g L^{-1}$ , presentándose las mayores concentraciones en el O5 (Figura 6.41, inciso A); en Nortes los valores oscilan de  $1.88 \mu g L^{-1}$  a  $33.40 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $6.089 \mu g L^{-1}$ , siendo el O4 el máximo valor para esta temporada, ubicado frente al poblado (Figura 6.41, inciso B); mientras que en secas los valores van de  $2.61 \mu g L^{-1}$  a  $24.84 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $7.672 \mu g L^{-1}$ , presentándose los máximos valores en el O4 (Figura 6.41, inciso C).

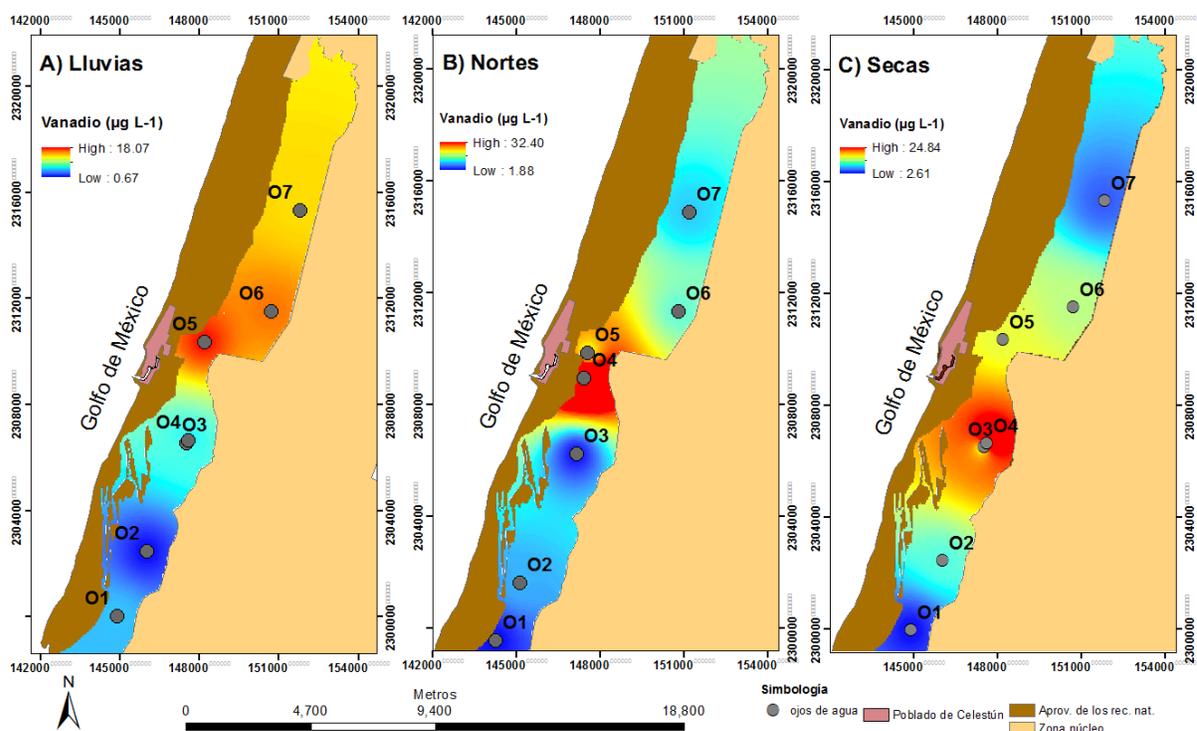


Figura 6. 41. Mapa de variación espacial y temporal del V en ojos de agua. A) Vanadio en lluvias, B) Vanadio en Nortes, C) Vanadio en secas.

Debido a los vacíos en la normativa tanto nacionales como internacionales, no se tienen límites máximos permisibles de vanadio en aguas subterráneas, ambientes acuáticos o estuarios, por lo que no se tienen parámetros de referencia que permitan establecer el nivel de contaminación del V en el agua subterránea y la laguna.

Sin embargo se puede utilizar como parámetro los niveles de concentración en aguas subterráneas de Argentina, siendo de  $0.1$  a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ , por lo que las concentraciones obtenidas se encuentran por arriba de este límite. Al compararlos con la norma de calidad ambiental y descarga de efluentes recurso agua de la FAO, que establece límites máximos permisibles para la interpretación de calidad de aguas, siendo un máximo de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  para V, entonces las concentraciones de V en la laguna de Celestún, se encuentran por debajo de este límite.

Se sabe que el comportamiento del V en agua subterránea se encuentra relacionado con el ORP y puede variar de forma en un rango muy amplio de ORP, así como también puede estar influenciado por su interacción por las partículas y la materia

orgánica, ya que puede ser removido del agua por adsorción en las partículas con superficies minerales (Telfeyan, *et al.*, 2015). En este estudio el vanadio no presenta relación con el ORP ( $r^2 = 0.0032$ ) y tampoco con la materia orgánica ( $r^2 = 0.0294$ ), pero la presencia de V en ojos cercanos al poblado es un indicador de efluentes de aguas residuales, que llevan consigo el acarreo de petrogénicos.

A pesar de que el vanadio es tóxico en cantidades altas, también se sabe que el vanadio ejerce un papel bioquímico importante en la calcificación (Galindo, *et al.* 1999).

En las estaciones no se presentan diferencias estadísticamente significativas temporales ( $P=0.1241$ ), ni espaciales ( $P=0.9643$ ), aunque en la variación temporal se presentan las máximas concentraciones de vanadio (Figura 6.42) en secas. Los valores van de  $1.53 \mu g L^{-1}$  a  $41.93$  con una mediana de  $6.52 \mu g L^{-1}$ . Al compararlos con la norma de calidad ambiental y descarga de efluentes recurso agua de la FAO, que establece límites máximos permisibles para la interpretación de calidad de aguas, siendo un máximo de  $100 \mu g L^{-1}$  para V, entonces las concentraciones de V en la laguna de Celestún, se encuentran debajo de este límite.

En lluvias los valores van de  $1.53 \mu g L^{-1}$  a  $10.34 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $4.016 \mu g L^{-1}$ , siendo la E6 la que presenta los máximos valores de V en lluvias (Figura 6.43, inciso A); en Nortes se registraron valores de  $2.77 \mu g L^{-1}$  a  $17.78 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $4.212 \mu g L^{-1}$ , registrándose en el E5 los máximo valores reportando en Nortes, que se encuentra influenciado por la concentraciones de V en el O4 y O5 (Figura 6.41, inciso b); mientras que en secas se registraron valores de  $5.72 \mu g L^{-1}$  a  $41.92 \mu g L^{-1}$  con una mediana de  $8.004 \mu g L^{-1}$ , donde el E1 tienen los máximos valores de V (Figura 6.41, inciso C)

El incremento de las concentraciones de V en el E5 tiene relación con la liberación de este de los sedimentos y particular suspendidas, incrementado por la actividad biológica proveniente de las escorrentías y precipitaciones.

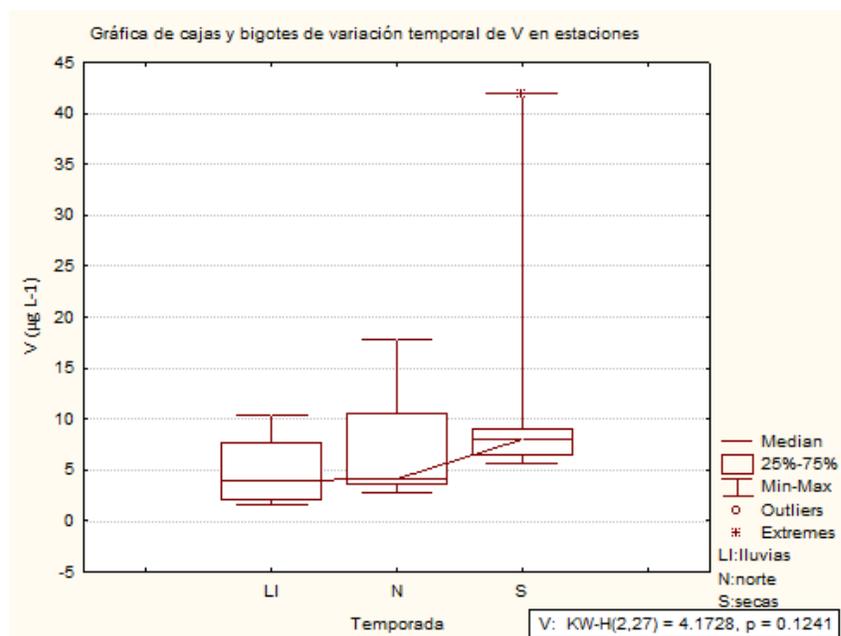


Figura 6. 42. Diferencia temporal estadísticamente significativa del vanadio en estaciones.

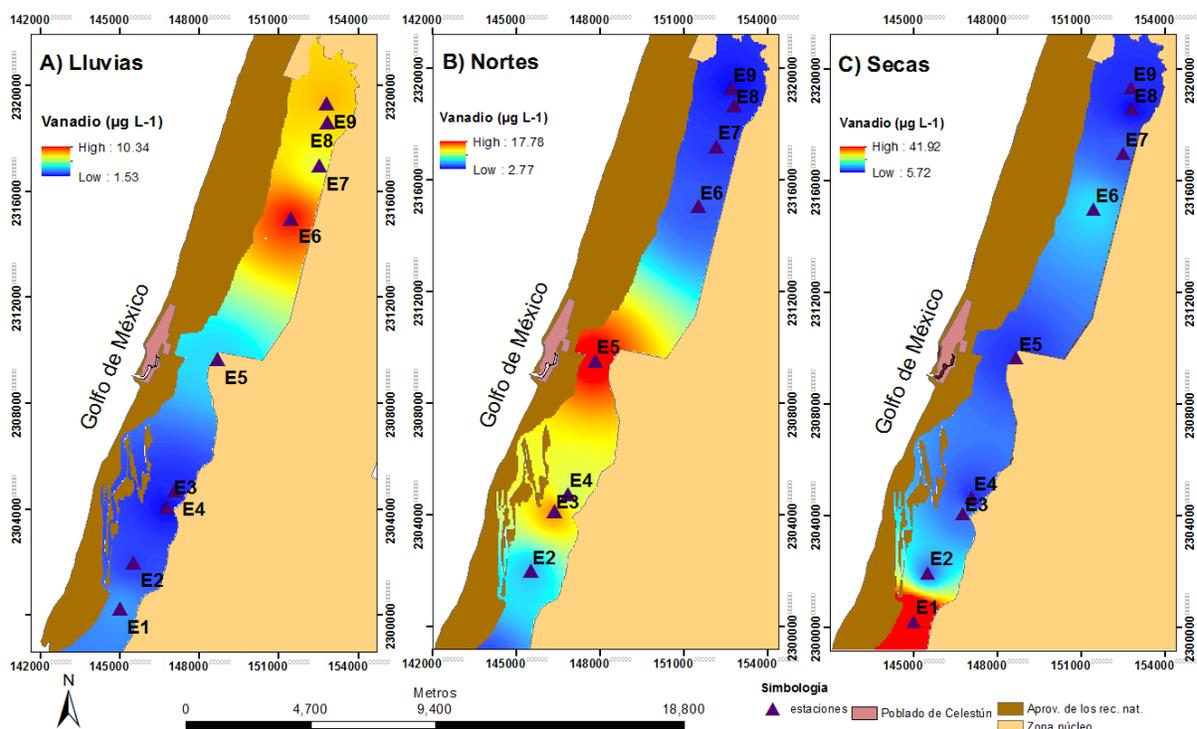


Figura 6. 43. Mapa de variación espacial y temporal de vanadio en estaciones. A) vanadio en lluvias, B) vanadio en Nortes, C) vanadio en secas.

### 6.3.2.3 Vanadio en sedimentos.

En los sedimentos el vanadio presenta diferencias estadísticamente significativas temporales ( $P=0.0089$ ), pero espaciales ( $P=0.5656$ ). Las concentraciones de V en sedimentos oscilan entre  $1.45 \mu g g^{-1}$  a  $42.20 \mu g g^{-1}$ , con una mediana de se presentan los máximos valores en secas,  $4.05 \mu g g^{-1}$ , registrándose el máximo valor en secas. Entre las medianas se observa una tendencia de mayor a menor de lluvias a Nortes y siendo prácticamente igual de Nortes a secas, con un máximo valor en secas reportado en el O6 (Figura 6.45, inciso C). Sin embargo estos valores no pueden ser comparados con algún estudio o normativa debido a que el vanadio ha sido poco investigado para sedimentos.

Los valores reportados en lluvias van de  $6.36 \mu g g^{-1}$  a  $13.44 \mu g g^{-1}$  con una mediana de  $7.66 \mu g g^{-1}$ , registrándose el máximo valor en el O1 (Figura 6.45, inciso A); en Nortes se registraron valores de  $1.44 \mu g g^{-1}$  a  $4.53 \mu g g^{-1}$  con una mediana de  $2.97 \mu g g^{-1}$ , registrándose el máximo valor en el O6 (Figura 6.45, inciso B); mientras que en secas los valores van de  $2.79 \mu g g^{-1}$  a  $42.19 \mu g g^{-1}$ , con una mediana de  $3.27 \mu g g^{-1}$ , siendo el O6 el que tiene las máxima concentraciones de vanadio en sedimentos.

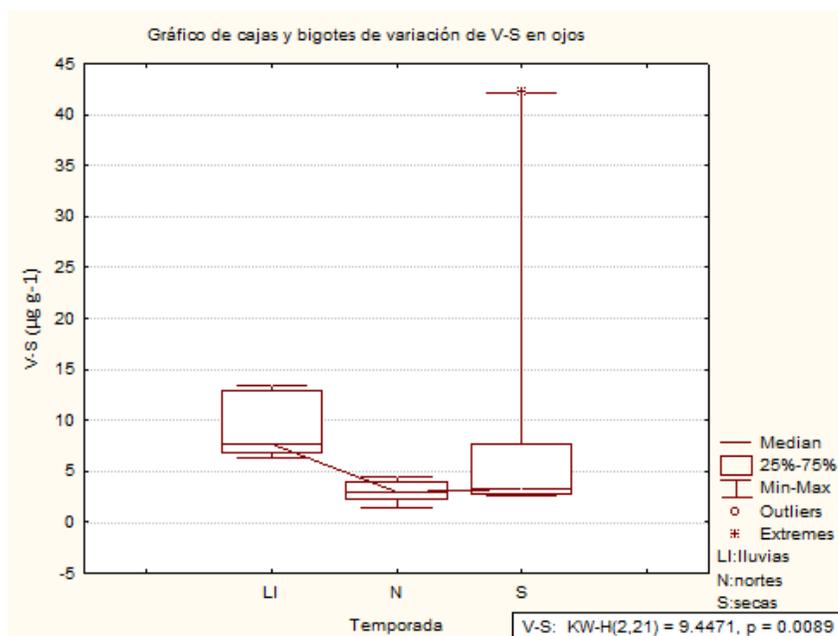


Figura 6. 44. Diferencia temporal estadísticamente significativa del vanadio en sedimentos.

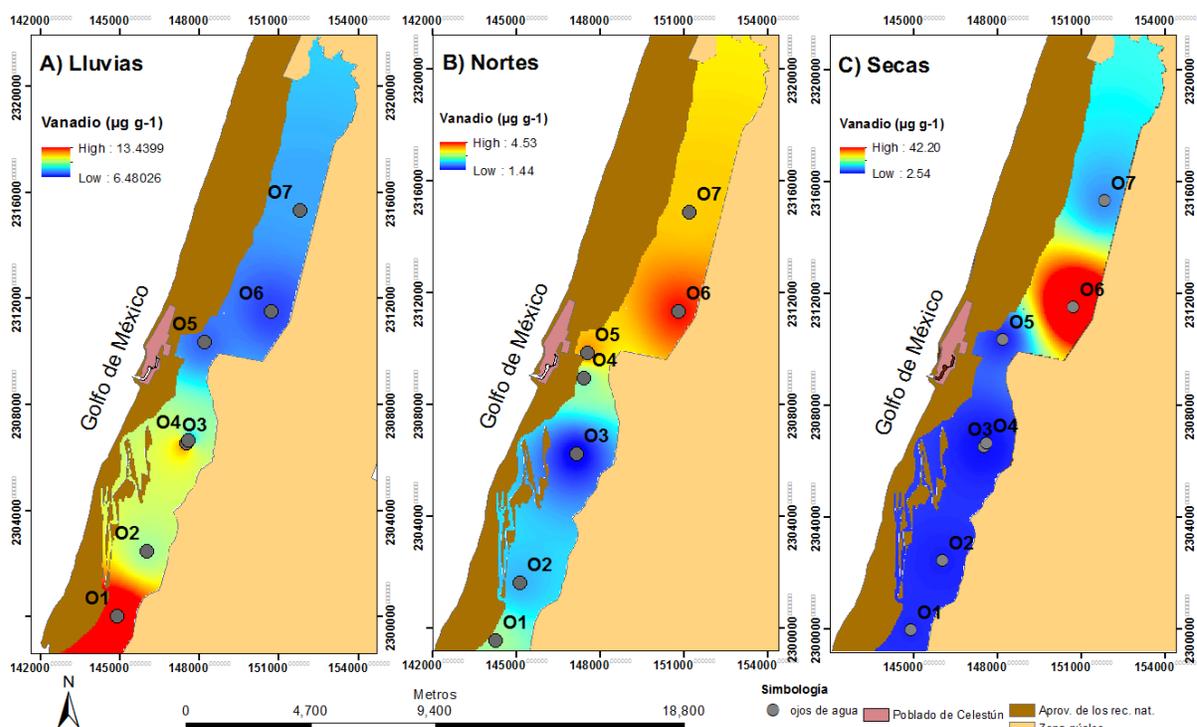


Figura 6. 45. Mapa de variación espacial y temporal del vanadio en sedimentos. A) V en sedimentos en lluvias, B) V en sedimentos en Nortes, C) V en sedimentos en secas.

### 6.3 Análisis multivariado.

El análisis multivariado, permitirá profundizar en los procesos ambientales que afectan a la permanencia en la columna de agua, sedimentación o variación de metales en la laguna. Debido a que son dos sistemas, ojos de agua y estaciones, se llevará a cabo de manera individual.

#### 6.3.1 Análisis multivariado en ojos.

El análisis de factores de los ojos de agua, explica para las 3 temporadas en el factor 1, que la presencia de Cd en sedimento tiene una relación inversa con el oxígeno disuelto, el pH, el potencial de óxido reducción y el sedimento fino; mientras que el factor 2 explica una que la conductividad y los TDS son los parámetros que controlan la presencia del Cd en el agua subterránea (Tabla 6.1)

Debido a que el agua subterránea presenta intrusión salina y a la disolución de la roca carbonatada, la conductividad y los sólidos totales disueltos son altos,

subterránea por lo que el Cd puede estar, en aguas ricas en oxígeno e incluso en aguas anóxicas, convirtiéndose en formas más complejas, dificultado su remoción del agua (Giann & Ho, 2014).

Por su parte el vanadio no parece tener relación con algún parámetro, ya que como se menciona en la literatura, hasta ahora se desconocen con exactitud los parámetros que pueden influenciar al V.

| Variable   | Factor 1  | Factor 2  |
|------------|-----------|-----------|
| T          | -0.300290 | 0.547817  |
| C          | 0.341615  | 0.749737  |
| OD         | 0.730245  | 0.537460  |
| pH         | 0.730353  | 0.462343  |
| ORP        | 0.714941  | 0.055716  |
| TDS        | -0.024108 | 0.896153  |
| MO         | -0.557267 | 0.052401  |
| Cd-W       | 0.255063  | 0.766543  |
| V-W        | 0.163449  | -0.077190 |
| Cd-S       | -0.779386 | 0.529669  |
| V-S        | 0.091475  | -0.339347 |
| SF         | 0.856888  | 0.181160  |
| Expl. Var  | 3.576208  | 3.052474  |
| Prop. Totl | 0.298017  | 0.254373  |

Tabla 6. 1. Análisis de factores de ojos agua.

### 6.3.2 Análisis multivariado de agua en estaciones.

De manera general el análisis multivariado de las estaciones para las tres temporadas indica en el factor 1 que los parámetros con mayor influencia son la salinidad, el ORP y los TDS; mientras que el factor 2 explica que el pH está asociado al oxígeno disuelto, pero que la influencia de estos parámetros en el Cd y el V es baja (Tabla 6.5).

| Variable | Factor 1  | Factor 2  |
|----------|-----------|-----------|
| T        | -0.649842 | -0.575192 |
| pH       | -0.296825 | 0.757830  |
| S        | 0.874226  | -0.257854 |

|           |          |           |
|-----------|----------|-----------|
| OD        | 0.116809 | 0.932745  |
| ORP       | 0.750363 | 0.471372  |
| TDS       | 0.715229 | -0.094760 |
| Cd-W      | 0.127368 | 0.520731  |
| V-W       | 0.543205 | 0.171719  |
| Expl. Var | 2.674207 | 2.373472  |
| Prop.Totl | 0.334276 | 0.296684  |

Tabla 6. 2. Análisis factorial del agua en estaciones

Por tanto la presencia del Cd y del Vanadio en el agua de la laguna no está completamente explicada por los parámetros físico-químicos durante este ciclo hidrológico.

#### 6.4 Modelo advectivo-dispersivo.

Para determinar desde que distancia podría llegar a la laguna una concentración de Cd conocida se realizó un modelo advectivo-dispersivo unidimensional, basado en un estudios anteriores bajo la hipótesis de que el medio el carst es homogéneo, isotrópico y saturado, por tanto, haciendo válida la Ley de Darcy.

Este modelo se planteó bajo la idea de que el flujo del acuífero cárstico de la península de Yucatán va desde la sierrita de Ticul, llega al anillo de cenotes y se dispersa hacia Celestún y Dzilam de bravo y en las concentraciones se toma como referencia las concentraciones de Cd reportadas por Pacheco, *et al.* (2007).

Para fines del desarrollo de este modelo se considera como fuente más cercana a de contaminación de Cd al municipio de Chocholá con  $C_o = 45 \mu g L^{-1}$  (Tabla 6.3), llega a la laguna de Celestún en un tiempo (x), recorriendo una distancia de 56.90 km; se plantean dos escenarios: una inyección continua y otra instantánea.

| Variable    | dato   | conversión  | Unidades                |
|-------------|--|-------------|-------------------------|
| $C_0$ de Cd | $45 \mu\text{g L}^{-1}$                      |             |                         |
| $v_x$       | $2.2094 \text{E}^{-05} \text{ m/s}$          | 1.90891288  | m/día                   |
| $D_x$       | $4.5554 \text{E}^{-07} \text{ m}^2/\text{s}$ | 0.039358313 | $\text{m}^2/\text{día}$ |

Tabla 6. 3. Datos a utilizar en el modelo advectivo-dispersivo.

Las fórmulas utilizadas son:

- Para inyección continua

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} * \operatorname{erfc} \left( \frac{x - v_x * t}{2 * \sqrt{D_x * t}} \right)$$

De donde se obtienen que para que el Cd desde chocholá llegue a la laguna de Celestún con una concentración similar a  $45 \mu\text{g L}^{-1}$ , deberá tener una inyección continua durante al menos 80 años (Figura 6.46). Si llegara a tener una inyección continua por menos tiempo, entonces recorrería una menor distancia y bajaría la concentración a 0 de manera inmediata diluyéndose el contaminante.

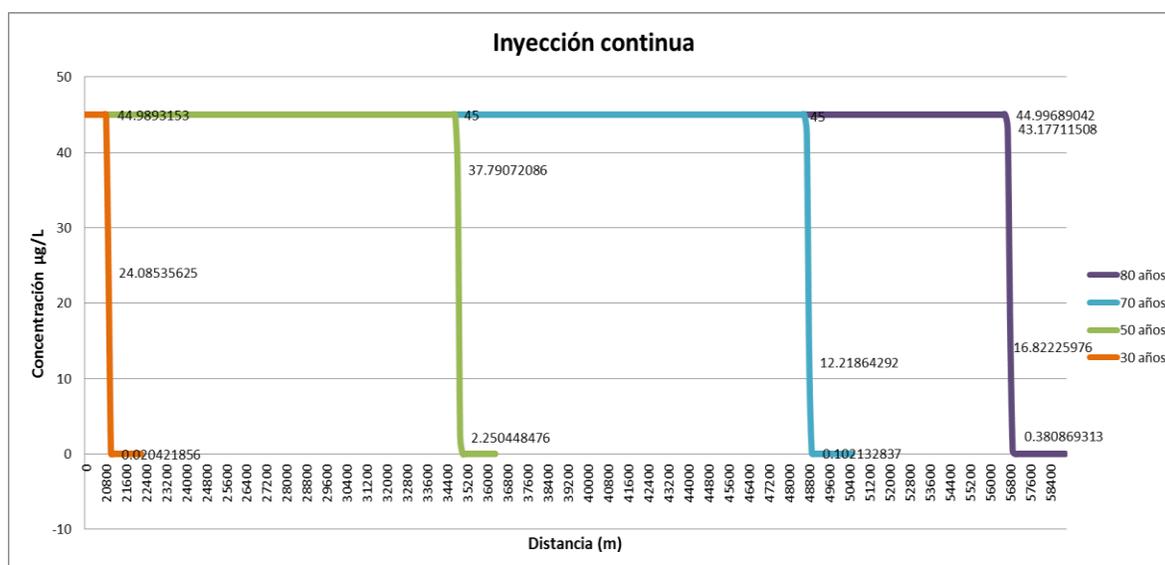


Figura 6. 46. Curva del concentraciones del Cd en la distancia y tiempo

- inyección instantánea.

Se usó la siguiente fórmula:

$$C(x, t) = \frac{C_0 * l}{\sqrt{2 * \pi * D_x * t}} * \exp \left[ -\frac{(x + v_x * t - x_0)^2}{4 * D_x * t} \right]$$

En este modelo al ser una inyección instantánea y por las condiciones del medio cárstico la concentración del contaminante se perdería al recorrer unos pocos metros de distancia (Figura 6.47).

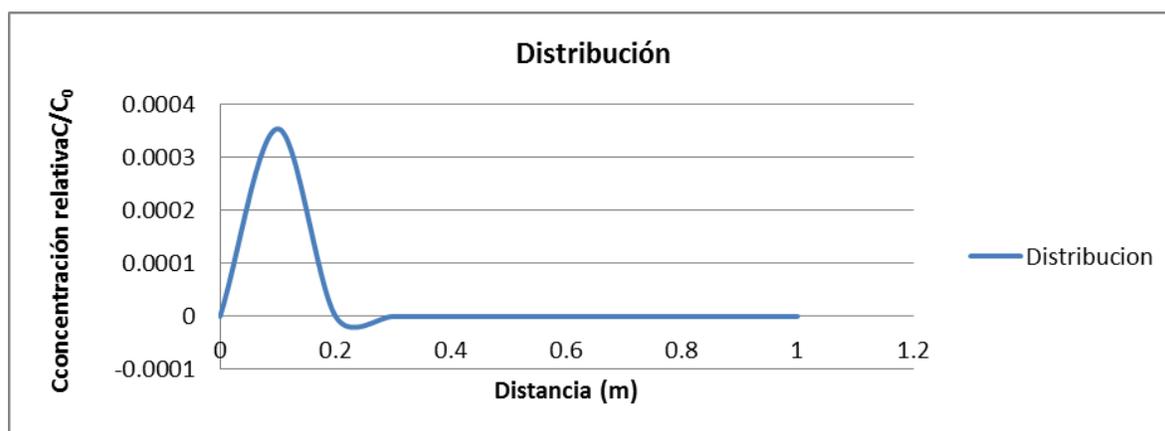


Figura 6. 47. Distribución de un contaminante en un escenario de inyección continua.

En estos modelos se considera al medio cárstico en condiciones homogéneas, sin embargo con base a la literatura se tienen diferentes conductividades hidráulicas en el acuífero de la península de Yucatán (Perry, *et al.* 1995), lo que puede acelerar el proceso de advectivo-dispersivo de un contaminante o puede retardarlo.

### 6.5 Modelo para determinación de aportación del agua subterránea a la Laguna de Celestún.

Con base a modelos trilineares donde se determina la aportación del agua subterránea y del agua superficial , se desarrolla un modelo que infiere el porcentaje de aportación del agua subterránea a la zona de mezcla, donde la concentración final es el promedio de las concentraciones registradas en los ojos de agua y se busca determinar la proporción de aportación de agua subterránea a la zona de mezcla, tratando de llegar a una concentración de  $C_d$  para agua subterránea en la península

de Yucatán conocida, por lo que se utilizará la reportada por (Pacheco, *et al.* 2004) de  $45 \mu g L^{-1}$ .

El modelo arroja que teniendo  $7.58 \mu g L^{-1}$  de Cd en la zona de mezcla, el agua subterránea aporta entre un 96% y 97% del contaminante tomando en cuenta que la concentración inicial fue de  $45 \mu g L^{-1}$ . En el caso del vanadio no se tienen concentraciones conocidas de este metal en agua subterránea, sin embargo se toma de referencia al Cd, así para que tener un concentración de  $9.56 45 \mu g L^{-1}$  en la zona de mezcla, deberá haber una aportación del agua subterránea entre el 96 % y 97 %

| Proporción | Vanadio    | Cadmio     |
|------------|------------|------------|
| 0          | 9.56219048 | 7.58728571 |
| 0.1        | 9.75823942 | 7.72799206 |
| 0.2        | 10.0033006 | 7.903875   |
| 0.3        | 10.3183793 | 8.1300102  |
| 0.4        | 10.7384841 | 8.43152381 |
| 0.5        | 11.326631  | 8.85364286 |
| 0.6        | 12.2088512 | 9.48682143 |
| 0.7        | 13.6792183 | 10.542119  |
| 0.8        | 16.6199524 | 12.6527143 |
| 0.9        | 25.4421548 | 18.9845    |
| 0.91       | 27.4026442 | 20.3915635 |
| 0.92       | 29.853256  | 22.1503929 |
| 0.93       | 33.0040425 | 24.4117449 |
| 0.94       | 37.2050913 | 27.426881  |
| 0.95       | 43.0865595 | 31.6480714 |
| 0.96       | 51.9087619 | 37.9798571 |
| 0.97       | 66.6124325 | 48.5328333 |

Figura 6. 48. Proporción de aportación del agua subterránea a la zona de mezcla

## VII. DISCUSIÓN

Las mayores concentraciones de Cd se reportaron en secas tanto en ojos como en estaciones y cuando el Cd fue aportado por los ojos de agua a la laguna, este sedimentó poco durante este ciclo hidrológico por lo que el Cd se incorporó a la columna de agua de la laguna, durante la mezcla estuarina, haciendo que el Cd adsorbido sobre las partículas sea parcialmente desorbido y remobilizándolo al formar cloruros de Cd, haciendo que sea móvil y potencialmente biodisponible para los organismos acuáticos (Jiann & Ho, 2014), lo que explicaría las bajas concentraciones en el sedimento.

Sin embargo el Cd puede variar en la formación de sus complejos, tanto en agua subterránea como en la laguna debido a que se presentan bajas concentraciones de oxígeno y puede transformarse en formas más complejas. (Jiann & Ho, 2014). Aunque las condiciones anóxicas se presentan en lluvias cuando el Cd tiene baja concentraciones tanto en la laguna como en el agua subterránea, lo que no representa contaminación ambiental durante la temporada de lluvias del ciclo hidrológico estudiado.

Sin embargo durante Nortes y secas las concentraciones de Cd para agua subterránea supera los límites permisibles de la NOAA (1995), los criterios de calidad de agua de la EPA (1995) tanto para efecto agua como crónico. La presencia del Cd está relacionado con la infiltración de aguas residuales al acuífero o por escorrentía del agua superficial de la laguna.

El vanadio ha sido poco estudiado en agua subterránea o en estuarios, sin embargo no presenta relación con el ORP en el análisis multivariado como en estudios previos realizados por Telfeyan, *et al.* (2015). Se sabe que el vanadio no tiene una estricta tendencia de mezcla conservadora, pero muestra efectos pequeños de adsorción y desorción en el sedimento a lo largo de los transectos de salinidad Telfeyan *et al.* (2015), lo cual se ve reflejado en el análisis multivariado al presentarse una relación no tan significativa pero inversa del vanadio en sedimento con el Cd en agua, la conductividad y los TDS.

Aunque en el análisis multivariado de los ojos de agua o de las estaciones, no se encontró relación de los parámetros físico-químicos con el vanadio que sean significativas.

Durante la realización de esta investigación se encontraron pocos parámetros o lineamientos con respecto a límites permisibles sobre el vanadio, por lo que las concentraciones registradas para este ciclo hidrológico se compararon con algunos estudios, sin embargo los límites permisibles no era específicamente para agua subterránea, estuarios o ambientes acuáticos, lo que dificulta establecer si son concentraciones contaminantes, tóxicas o si se encuentran en rangos óptimos. La presencia del vanadio en el agua subterránea se encuentra relacionada con los derivados petrogénicos que se infiltran al acuífero y en agua superficial por las escorrentías de las lanchas que recorren la laguna de Celestún con fines turísticos.

Los ojos de agua presentan mayores concentraciones de metales tanto en Cd como en V, por lo que el modelo de aportación confirma que gran parte de los metales proviene del agua subterránea y en menor grado del agua superficial, lo que confirmaría porque son ligeramente mayores las concentraciones en agua subterránea que en las estaciones, donde los metales contaminantes parecen venir del flujo local del agua subterránea.

## VIII. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

La anterior discusión permiten concluir que:

1. La variación de los parámetros físico-químicos y geoquímicos explica el comportamiento del Cd una vez que es incorporado por el agua subterránea y su permanencia en la laguna.
2. La variación de los parámetros físico-químicos y geoquímicos no explica el comportamiento del vanadio en aguas subterráneas y la laguna, por lo que se recomienda utilizar otros parámetros u otros estudios que permitan determinar con mayor exactitud los parámetros que influyan en este.
3. El Cadmio se encuentra ampliamente estudiado en Yucatán ante la falta de un drenaje eficiente en las zonas rurales y urbanas, asociando al Cd a procesos tales como la infiltración de aguas negras almacenadas en fosas sépticas o el manejo deficiente de desechos domésticos, sin embargo no se ha logrado evitar que dicha contaminación llegue hasta las zonas costeras, causando afectaciones de graves a crónicas en el medio ambiente.
4. Se encontró poca información referente al comportamiento del Vanadio en zonas costeras y estuarios en la bibliografía, por lo que se recomienda realizar estudios de mayor profundidad para determinar el comportamiento de este metal, plantear medidas de remediación o atenuación de sus posibles afectaciones a los servicios que presta la Laguna de Celestún.
5. En cuanto al modelo advectivo-dispersivo, resulta difícil tener certeza ante los valores obtenidos, debido a que el medio cárstico de la península no es homogéneo y las concentraciones de Cd y V no llegarían con las mismas concentraciones a diferentes puntos de descarga de agua subterránea.
6. El modelo de aportación de agua subterránea permite determinar la influencia del agua subterránea a la laguna de Celestún.

## IX. REFERENCIAS

### Bibliografía

- Alvarez-Borrego, S. (2007). Generalidades del CO<sub>2</sub> en el océano y en la atmósfera. En B. Hernández de la Torre, & G. Gaxiola Castro, *Carbono en ecosistemas acuáticos de México* (pág. 12). Ensenada: Instituto Nacional de Ecología-SEMARNAT.
- Arcega Cabrera, F., Garza Pérez, R., Noreña Barroso, E., & Ocegüera Vargas, I. (2014). Impacts of geochemical and environmental factor on seasonal variation of heavy metals in a coastal lagoon Yucatan, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 58-65.
- Arcega-Cabrera, F., Velázquez-Tavera, N., Fargher, L., Derrien, M., & Noreña-Barroso, E. (2014). Fecal sterols, seasonal variability, and probable sources along the ring of cenotes, Yucatan, Mexico. *Journal of contaminant hydrology* 168, 41-49.
- Bauer-Gottwein, P., Gondwee, B., Charvet, G., Marín, L., Rebolledo Vieyra, M., & Gonzalo Merediz, A. (2011). REVIEW: THE YUCATAN PENINSULA KARST AQUIFER, MEXICO. *Hydrogeology journal*, 507-524.
- Beck, A. J. (2007). Importance of geochemical transformations in determining submarine groundwater discharge-derived trace metal and nutrient fluxes. *Appl. geochem.* 22, 477-490.
- Beck, A. J., & Cochran, M. A. (2013). Controls on solid-solution partitioning of radium in saturated marine sand. *Mar. chem.*
- Bone, S. E., Charette, M. A., Lamborg, C. H., & Gonner, M. E. (2007). Has submarine groundwater discharge been overlooked as a source of mercury to coastal waters *Environmental science technology* 41, 3090-3095.
- Bratton, J.F. (2010). The three scales of submarine groundwater flow and discharge across passive continental margins. "Journal of Geology", (118) 565-575.

- Buchman MF (2008). NOAA Screening Quick Reference Tables. Office of "Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration". NOAA OR&R Report 08-1.
- Burnett W.C., Bokuniewicz H., Huettel M., Moore W.S., Taniguchi M. (2003). Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. "Biogeochemistry", 66, 3-33.
- Burnett W.C., Aggarwal P.K., Aureli A., Bokuniewicz H., Cable J.E., Charette M.A., Kontar E. (2006). Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. "Science of the Total Environment", 367(2-3), 498-543.
- Byers S., Mills E., Stewart P. (1978). A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method. Hydrobiología. 58, 43-47.
- Cabrera Sansores, A., Beltrán Chin, R., Pacheco Ávila, J., Frías Tuyín, J., & Ramírez Herrera, J. (2000). Calidad del agua subterránea en un campo experimental hortícola en el estado de Yucatán. *Congreso Nacional de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales* (págs. 1-12). Morelia: FEMISCA.
- Cabrera Sansores, A., Pacheco Ávila, J., Cuevas Sosa, E., Ramírez, J., Comas, M., & Cámara, A. (2002). Hidrogeoquímica del agua que subyace a la JAPAY I, en Mérida, Yucatán, México. *Ingeniería 6-3*, 29-40.
- Capurro, L. (2003). Un gran ecosistema costero: La península de Yucatán. *Avance y perspectiva*, 69-75.
- Cardona Benavides, Antonio. (1990). Caracterización físico-químico y origen de los sólidos totales disueltos en el agua subterránea del valle de san luis potosí; su relación con el sistema de flujo. Tesis de maestría. Universidad autónoma de Nuevo León.
- Day Jr., J. W., Hall, C. A., Kemp, M., & Yáñez-Arancibia, A. (1989). *Estuarine ecology*. New York: John Wiley & sons.
- Derrien M., Arcega-Cabrera F., Velázquez N., Kantún C., Capella 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.

ECOTOX (1996). Thresholds for water, sediment and soil at the environment.

EPA. U.S. (1996). Microwave assisted acid digestion of Siliceous and organically based matrices. United States "Environmental Protection Agency". Disponible en: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf>. Recuperado el 24 de Enero de 2017.

ET&C (2002). Predicting amphipod toxicity from sediment chemistry using logistic regression models. "Environmental toxicology & Chemistry", 21(9), 1993-2005.

Fernández, R., Baquero, J. C., Lorca, D., & Verdejo, J. (2003). Acuíferos kársticos costeros, introducción a su conocimiento. *Memoria de TIAC'03 tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos*. (págs. 3-30). España: instituto geológico y minero de España y diputación provincial de Alicante.

Galindo G., Sainato C., Dapeña C., & Fernández Turiel J., Gimeno D., Pomposiello M., Panarello H. (2007). Surface and groundwater quality in the northeastern region of Buenos Aires province, Argentina. *Journal of south american earth sciences* 23 (4), 336-345

Galindo G., Herrero M., Flores M., & Fernández Turiel, J. (1999). Correlación de metales trazas en aguas subterráneas someras en la cuenca del río salado, provincia de Buenos Aires, Argentina. Buenos Aires, Argentina. *Hidrología subterránea*, 251-26.

Georgiou A., Dörflinger G. (2002). Assessment of groundwater resources of Cyprus. Reassessment of the Island's Water Resources and Demand Project. Nicosia, Cyprus: Water Development Department, Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Gonnea, M. E., Mulligan, A., & Charette, M. A. (2013). Seasonal cycles in radium and barium within a subterranean estuary: implications for groundwater derived chemical fluxes to surface waters. *Geochimistry et cosmochemistry acta*.

- Guo, Tingzong DeLaune R. D., Patrick W. H. (1997). The Influence of Sediment Redox Chemistry on Chemically Active Forms of Arsenic, Cadmium, Chromium, and Zinc in Estuarine Sediment."Environment International" 23(3), 305-316.
- Herrera-Silveira, J. A. (1994). Spatial heterogeneity and seasonal patterns in a tropical coastal lagoon. *Journal of coastal research*, 738-746.
- Herrera-Silveira, J. A. (1994b). Nutrients from underground discharges in a coastal lagoon Celestún, Yucatán, México. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 25, 1398-1401.
- Herrera-silveira, J. A. (2006). Lagunas costeras de Yucatán (SE, México): Investigación, diagnóstico y manejo. *Ecotrópicos* 19 (2), 94-108.
- Herrera-Silveira, J. A., & Comin, F. A. (1995). Nutrient fluxes in a tropical coastal lagoon. *Ophelia* 42, 127-146.
- Herrera-Silveira, J. A., & Morales-Ojeda Sara. (S/F). Lagunas costeras. *Biodiversidad y desarrollo humano en Yucatán*, 24-26.
- Herrera-silveira, J. A., Comin, F. A., Aranda-Cicerol, N., Troccoli, L., & Capurro, L. (2004). Coastal water quality assesment in the Yucatan Peninsula: management implications. *Ocean & coastal management* 47, 625-639.
- Herrera-Silveira, J. A., Ramírez R., J., & Zaldívar, A. (1998). Overview and characterization of the hydrology and primary producer communities of selected coastal lagoons of Yucatán, México. *Aquatic ecosystem health & management* 1:3-4, 353-372.
- Jiann, K.-T., & Ho, P. (2014). Cadmium mixing behavior en Estuaries: Redox controls on removal and mobilizarion. *Terr. Atmos. Ocean, Sciencie.* Vol.25, 655-664.
- Keller, B. D., & Causey, B. D. (2005). Linkages between the Florida keys national marine sancturary and the south Florida ecosystem restoration initiative. *Ocean & coastal management* 48, 869-900.
- Kjerfve, B. (1994). Coastal Lagoons. *Elsevier*, 1-8.

- Knoppers, B., & Moreira, P. F. (1988). The short term effect of physical processes upon nutrients, primary production and sedimentation in the sub-tropical lagoon of Guarapina, Brazil. *Acta limnologica brasiliensia* 2, 405-430.
- Langston W.J. (1990). Toxic effects of metals and the incidence of metal pollution in marine ecosystems. En: Furness RW, Rainbow PS (eds) Heavy metals in the marine environment. CRC Press Inc., Boca Raton, 101–122
- Leal Ascencio, M. T. (2008). *Evaluación de la afectación de la calidad del agua en cuerpos de aguas superficiales y subterráneos por efecto de la variabilidad y el cambio climático y su impacto en la biodiversidad, agricultura, salud, turismo e industria*. Instituto mexicano de tecnología del agua.
- Lohn, P., Guimaraes, R., & Bucich, N. (2000). Evaluación hidrogeoquímica y de la contaminación químico-biológica de la cuenca el carrizal-zona norte-provincia de mendoza, república argentina. *Joint world congress on groundwater*, 1-23
- Mansfeldt, Tim. (2004). Redox Potential of Bulk Soil and Soil Solution Concentration of Nitrate, Manganese, Iron, and Sulfate in Two Gleysols." *J. Plant Nutr. Soil Sci. Journal of Plant Nutrition and Soil Science*" 167(1), 7-16.
- Marín L. E., Pacheco Ávila, J. G., & Méndez Ramos, R. (2004). *Hidrogeología de la Península de Yucatán*.
- Marín L.E., Perry E.C., (1994). The hydrogeology and contamination potential of northwestern Yucatan, Mexico. "*Geofísica Internacional*" 33, 619-623.
- Montluçon D, Sanudo-Wilhelmy (2001). Influence of net groundwater discharge on the chemical composition of a coastal environment: Flanders Bay, Long Island, New York. "*Environ Sci Technol*". 35, 480-486.
- Moore, W. (1999). The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. "*Marine Chemistry*", 65, 111-125.
- Moore, W. S. (2010). The effect of submarine groundwater discharge on the ocean. *Ann. rev. mar. sci.* 2, 59-88.

- Moore, W. S., Blanton, J. O., & Joye, S. B. (2006). Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge and nutrient fluxes to Okatee estuary, South Carolina. *geophysical restoration oceans*.
- NOAA (1999). Report screening quick reference tables of National Oceanic Atmospheric Administration. Seattle, WA. Coastal protection and Restoration Division.
- NOM-127-SSA1-1994, Norma Oficial Mexicana. Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Olesnavage, K. (2012). *The desing and testing of a procedure to locate fresh submarine groundwater discharge in Cyprus*. Massachusetts: Massachusetts Institute of Technology.
- Olmsted I. & Durán R. (1993). Problemas Ecológicos de la Península de Yucatán. *Conservación de los recursos naturales y desarrollo sustentable*. 46-51.
- Pacheco Ávila, J., Cabrera Sansores, A., & Pérez Ceballos, R. (2004). Diagnóstico de la calidad del agua subterránea en lo sistemas municipales de abastecimiento en el Estado de Yucatán, México. *Ingeniería 8-2*, 165-179.
- Pacheco Ávila, J., Cabrera Sansores, A., & Pérez Ceballos, R. (2007). La calidad del gua subterránea en el estado de Yucatán, México. En M. Á. Sánchez Monedero, & D. D. Cabañas Vargas, *Importancia del binomio "Suelo-Materia Orgánica" en el desarrollo sostenible* (págs. 201-223). Mérida: Tipografía San Francisco, S.A.
- Batllori Eduardo. (2016). Condiciones actuales del agua subterránea en la península de Yucatán. En Universidad autónoma de Yucatán, centro de investigaciones Hideyo Noguchi, unidad de ciencias sociales, fundación gonzalo rio & consejo de la cuenca de la Península de Yucatán, *el manejo del agua subterránea a través del tiempo en la península de Yucatán* (págs. 201-261). Yucatán.

- Páez-Osuna F. (2005). Efectos de los metales. En "Golfo de México Contaminación e impacto ambiental: Diagnóstico y tendencias". Vázquez-Botello A., et al (Autores del libro). México, D.F. UNAM.
- Pérez-Ceballos, R., Pacheco Ávila, J., Euán-Ávila, J. I., & Hernández-Arana, H. (2012). Quality regionalization based on water chemistry and physicochemical traits in the "Ring of cenotes", Yucatan, Mexico. *Journal of cave and karst studies*. vol. 74, 90-102.
- Perry, E., Marin, L., McClain, J., & Veazque, G. (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., Paytan, A., Pedersen, B., & Velazquez-Olivan, G. (2009). Groundwater geochemistry of the Yucatan peninsula, Mexico: constraints on stratigraphy and hydrogeology. *Journal of hydrology* 367, 27-40.
- Pulido Bosch, A. (2014). *Nociones de hidrología para ambientólogos*. Almería: Universidad de almería.
- Rodríguez J., Altamirano M. (2006). Vanadio: Contaminación, metabolismo y genotoxicidad. "Contaminación ambiental", 22 (4), 173-189.
- Sánchez San Román, J. (2012). *hidrologia.usal*. Recuperado el 12 de 01 de 2018, de hidrologia.usal: [http://hidrologia.usal.es/temas/Evolucion\\_geoquimica.pdf](http://hidrologia.usal.es/temas/Evolucion_geoquimica.pdf)
- Sánchez, J. A., Pacheco, J. G., Carrillo, L., & González, R. A. (2016). Calidad del agua subterránea: acuífero sur de Quintana Roo, México. *Tecnología y ciencias del agua* 7(4), 75-96.
- Santos, I. R. (2011). Uranium and barium cycling in a salt wedge subterranean estuary: the influence of tidal pumping. *Chem. geol.* 287, 114-123.
- Shaw, T. J., Moore, W. S., Kloepfer, J., & Sochaski, M. A. (1998). The flux of barium to the coastal water of the southeastern USA: The importance of submarine groundwater discharge. *Geochimica et cosmochimica acta*. 62, 3047-3054.

- Sophocleous, M. (2002). Interacciones between groundwater and surface water: the state of the science. *Hydrogeology journal* 12, 52-67.
- Telfeyan, K., Johannesson, K., Mohajerin, J., & Palmore, D. (2015). Vanadium geochemistry along groundwater flow paths in contrasting aquifers o the United States: Carrizo sand (Texa) and oasis valley (Nevada) aquifers. *Chemical geology* 410, 63-78.
- Tello de M. L. (2014). Variación anual de As y metales en sedimentos de Ría Lagartos, Yucatán. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de México.
- Trejo T., Duran R., Olmsted I. (1993) Manglares de la Península de Yucatán. *Biodiversidad Marina y Costera de México*. 660–672.
- Valdespino, J. (2005). Determinación de Metales Pesados en Thalassia Testudinum en dos zonas de la Península de Yucatán. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma de México.
- Ward, W. C., Wedie, A. E., & Back, W. (1985). *Geology and hydrogeology of the Yucatan and quaternary geology of north-eastern Yucatan Peninsula*. New Orleans: The new orleans geological society.
- Winter, T. C. (1995). Recent advances in understanding the interaction of groundwater an surface water. *Revies of geophysics*, 985-994.
- Zúñiga O.A. (2015). Influencia de las variables físicoquímicas y geoquímicas en la concentración de metales en sedimentos y agua de la laguna de Celestún, Yucatán. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de México.