

*Análisis de Isótopos Estables
en el Agua Subterránea
Alrededor de la Mina de Calica,
Quintana Roo*





DESCRIPCIÓN BREVE

Se muestran los resultados de agua subterránea, colectada en nueve cenotes y un piezómetro. Los resultados de isotópicos (deuterio y oxígeno) caracterizan aguas de reciente infiltración y disociación evaporada, producto de exposición del acuífero. Se recomiendan acciones de remediación en el acuífero somero de agua dulce para la protección del medio ambiente.

Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA)

Jiutepec, Morelos, agosto 2023



CONTENIDO

| | |
|---|----|
| RESUMEN EJECUTIVO | 9 |
| ANTECEDENTE | 11 |
| OBJETIVO | 13 |
| MARCO TEÓRICO | 15 |
| MÉTODO | 23 |
| <i>Campo</i> | 23 |
| <i>Laboratorio</i> | 25 |
| RESULTADOS | 27 |
| <i>Valores de deuterio (2H) y oxígeno (18O)</i> | 29 |
| COMENTARIOS GENERALES | 31 |
| CONCLUSIONES | 35 |
| BIBLIOGRAFÍA | 37 |

FIGURAS

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 1. | Distribución de la composición isotópica estable de las aguas meteóricas a nivel global. Los valores δD y $\delta^{18}O$ se ajustan a una recta de pendiente ocho y ordenada al origen 10. | 16 |
| Figura 2. | Evolución isotópica de las aguas superficiales y subterráneas en el ciclo hidrológico. | 17 |
| Figura 3. | Evolución de la composición isotópica estable de una muestra de agua original en el medio subterráneo: mezcla entre dos acuíferos, intrusión de agua de mar, mezcla con paleoaguas o con aguas superficiales. | 18 |
| Figura 4. | Red Nacional de Monitoreo de la Composición Isotópica de la Precipitación Pluvial (RENIP) instalada y operada por el IMTA en colaboración con el Servicio Meteorológico Nacional, El Sistema de Aguas de la Ciudad de México y el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA). | 19 |
| Figura 5. | Mapa de la composición isotópica de la precipitación pluvial de la $\delta^{2}H$ Vs. VSMOW (isoscape) del territorio nacional. | 20 |
| Figura 6. | Mapa de la composición isotópica de la precipitación pluvial de la $\delta^{18}O$ Vs. VSMOW (isoscape) del territorio nacional. | 21 |
| Figura 7. | Localización de sitios de muestreo del territorio nacional. | 25 |
| Figura 8. | Histograma conductividad eléctrica en muestras sin destilar. | 27 |
| Figura 9. | Histograma conductividad eléctrica en muestras destiladas. | 28 |

TABLAS

| | | |
|-----------------|---|----|
| Tabla 1. | Relación de cenote, número de identificación y localización geográfica. | 23 |
| Tabla 2. | Mediciones de laboratorio. | 25 |

RESUMEN EJECUTIVO

Debido al aprovechamiento y exportación de roca caliza y sus agregados pétreos, principalmente piedra triturada, arena y grava realizada por Calizas Industriales del Carmen, S.A. de C.V. - CALICA (hoy Sac-Tun) desde 1986, se ha ocasionado en la región de Playa del Carmen, Quintana Roo, una devastación ambiental y graves desequilibrios ecológicos. Se considera importante encontrar bases científicas que fundamenten la evidencia de responsabilidad de la empresa. Este informe complementa el dictamen de impactos ambientales derivados del proyecto de extracción industrial de roca, a través de un estudio isotópico de agua subterránea colectada en nueve cenotes y un piezómetro. La metodología parte de la toma de muestras en puntos estratégicos que describen el patrón de flujo subterráneo antes y después de la mina, hasta un trabajo de laboratorio de isotopía para dos elementos asociados al agua (deuterio y oxígeno), que ayudarán a caracterizar aguas de reciente infiltración y disociación evaporada, producto de exposición del acuífero.

Al describir el entorno hidrogeológico a la zona de mina, se cuenta con evidencia del patrón de flujo preferencial en el acuífero kárstico de Yucatán, en distintas escalas: Regional, dominado por los patrones estructurales que definen las zonas fracturadas con una escala de ~10–100s de kilómetros, como es la falla Holbox; los conductos de disolución, escala de ~1–10s de kilómetros (Bauer-Gottwein, et. al., 2011), y de fracturas y cavidades a escala menor de ~10s de metros. A través de este patrón se pueden determinar los impactos de la explotación minera que varían en distintas escalas: de tipo residual y acumulativo, ya que se incrementan en el tiempo, y de afectación al medio ambiente.

Uno de los problemas de la exposición del nivel freático es que propicia una evaporación mayor y una concentración en las sales (deducción) que en conjunto con el agua marina forman agua de

mayor concentración. La mezcla de aguas propicia la disolución de las rocas calizas y en consecuencia afecta la geomorfología de la zona y la hidrodinámica subterránea en el karst (Hanshaw y Back, 1980; Back et al., 2015). Además, la extracción de material calizo genera cárcavas (o socavones) que modifican las condiciones físicas y químicas del agua subterránea. La mezcla de calcita saturada en el lente de agua dulce y el agua salina del mar, no saturada en calcita, permite que exista un fenómeno que acelera los valores de disolución en la zona de mezcla entre el agua dulce y salina. La conexión entre cuevas profundas y la haloclina confirma la importancia de este proceso (Hanshaw y Back, 1980; Back et al., 2015).

Entre las afectaciones más importantes encontradas está la exposición del nivel freático que favorece la evaporación, afectando la capa de agua dulce superficial que proviene de la recarga del acuífero. La presencia del suelo, el epikarst (zona de alteración superficial de los macizos kársticos, que ejerce un fuerte control sobre la variabilidad espacio-temporal de la recarga y condiciona, por tanto, el funcionamiento hidrogeológico de los acuíferos kársticos. Martos et al., 2013) y la vegetación propician la penetración de las raíces en la capa de calizas, favoreciendo la infiltración de agua de lluvia y en consecuencia la recarga en el acuífero. Es decir, la pérdida de vegetación en la zona de explotación cambió el proceso de recarga. Otras afectaciones son:

- En la escala regional, donde predomina la falla Holbox, la presencia regional de unidades hidrogeológicas de alta conductividad hidráulica, con dirección preferencial, genera un riesgo de contaminación al acuífero de la Península de Yucatán de una mayor magnitud y una velocidad de transporte que afecta mayor área en donde puedan existir aprovechamientos

subterráneos de abastecimiento de agua potable.

- En la mediana escala, que compete a la disolución de cavidades: La modificación del medio fracturado kárstico permite una interacción directa entre al agua dulce y el agua marina, que propicia una disolución de la caliza. La disolución de la caliza modifica la geomorfología del kart.
- La modificación de las características químicas y físicas del agua subterránea en los predios donde se expone el nivel freático, altera las condiciones de las aguas subterráneas, caracterizada por tener estabilidad en sus propiedades físicas y químicas. Al cambiar sus características (temperatura, oxígeno, potencial hidrógeno, concentración de sólidos totales disueltos) se afecta a la biota y al ecosistema y se expone la lente de agua dulce, que abastece de agua a las poblaciones.
- El sistema kárstico interconecta el subsuelo en distintas escalas, propiciando el avance preferencial en una dirección a la misma velocidad que el flujo subterráneo. La presencia de las cárcavas son potencialmente una fuente de entrada para contaminantes que se desplazarían a velocidad del flujo, avanzando rápido y distante.

ANTECEDENTE

Desde los años ochenta la empresa Vulcan Materials Company realiza la extracción de caliza de alta calidad, convirtiéndose en una de las canteras más grandes de América. La explotación industrial de roca caliza, inclusive por debajo del manto freático, ha ocasionado en la región de Playa del Carmen, Quintana Roo, una devastación ambiental y graves desequilibrios ecológicos. Adicionalmente, la localidad Playa del Carmen, presenta un desarrollo acelerado en infraestructura turística, servicios en general e industrial. La demanda de cuartos de hotel asciende a 32,000 habitaciones y una población de 149,900 habitantes, con crecimiento poblacional cercano al 24 por ciento anual (IMTA 2013).

La geología general se conforma de rocas calizas (formación Carrillo Puerto) susceptibles a procesos de disolución, de forma natural, por lo que la karsificación es característica en estos sistemas donde es generalizada la presencia de fisuras, fracturas, fallas normales orientadas, dolinas, múltiples conductos de disolución, úvalas, poljes, cavernas, cuevas.

Las modificaciones del entorno natural, las condiciones actuales de manejo de las aguas servidas y las actividades derivadas del desarrollo económico alteran de manera significativa los patrones de flujo del agua subterránea, impactando en los primeros metros de profundidad.

La poca o nula cobertura de un suelo caracteriza una pendiente plana y un muy bajo gradiente hidráulico (0.00004 a 0.00008), con dirección del flujo subterráneo hacia la línea de costa y espesor de

la lente de agua dulce (fuente de abastecimiento) de apenas 30 metros sobre la cuña de agua salina (Mateus, 2009).

La explotación de piedra caliza modifica el sistema acuífero en su gradiente hidráulico, permeabilidad, características físicas y químicas del agua subterránea. Las modificaciones afectan el medio ambiente, por lo que es urgente implementar acciones de remediación o suspensión de este tipo de actividad.

En este contexto, el sector ambiental, encabezado por SEMARNAT, realizó un arduo trabajo de campo y de gabinete para evaluar los impactos ambientales que se derivan de la extracción industrial de roca caliza a cargo de la empresa Calizas Industriales del Carmen, S.A. de C.V. (hoy SAC-TUN) en los municipios de Solidaridad y Cozumel, Quintana Roo, que permitió publicar el “Dictamen de impactos ambientales derivados del proyecto de extracción industrial de roca caliza a cargo de la empresa Calica (hoy SAC-TUN) en los municipios de Solidaridad y Cozumel, Quintana Roo” (SEMARNAT, 2023), en el que se documentan las afectaciones al medio ambiente, producto de la explotación indiscriminada de roca caliza.

El presente reporte aporta elementos de hidrogeología que muestran el cambio isotópico producido por la exposición del manto freático y se comentan implicaciones al acuífero Península de Yucatán, comparando los datos con información técnica de artículos científicos, reportes técnicos e información de bases históricas (isótopos).

OBJETIVO

Determinar por medio de un análisis de isótopos estables, si hay conexión regional en el flujo subterráneo alrededor de la mina de Calica y su impacto en el ciclo del agua.

MARCO TEÓRICO

El agua de distintos lugares tiene una firma isotópica o una “huella” única. Esta “huella” permite rastrear el movimiento del agua por todo su ciclo, desde la evaporación, la precipitación y la infiltración, hasta la escorrentía y la evapotranspiración.

Los isótopos estables del hidrógeno y del oxígeno constitutivo de las moléculas de agua son trazadores que permiten estudiar el origen y dinámica de las aguas subterráneas. Existen de manera natural, razón por la cual se denominan isótopos ambientales y tienen la característica de ser totalmente conservativos, es decir, su composición no cambia a través del tiempo bajo las condiciones fisicoquímicas naturales prevalecientes en el medio físico.

La aplicación de isótopos en hidrología es complementaria a los resultados derivados de otras metodologías, tales como geología, geofísica, geoquímica, hidrogeología, etcétera. Permiten precisar los modelos conceptuales de funcionamiento de los acuíferos y obtener conclusiones más confiables. En casos especiales aportan información única sobre la naturaleza de las aguas subterráneas (IAEA, 2005).

En la naturaleza, el hidrógeno está formado por mezclas de sus isótopos ^1H (protio), ^2H (deuterio) y ^3H (tritio), y el oxígeno por ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O . Los isótopos ^1H y ^{16}O son los componentes mayoritarios, de forma que la especie molecular más abundante del agua es la que corresponde a la combinación de $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$. Adicionalmente a esta especie molecular, existen otras especies más pesadas que incorporan átomos de ^2H (también se denota con la letra D) y ^{18}O .

Las proporciones medias de las tres especies moleculares de interés hidrológico en el agua de mar son:

$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$: 997 680 partes por millón
 $^1\text{H}_2\text{H}^{16}\text{O}$: 320 partes por millón
 $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$: 2 000 partes por millón

Con la finalidad de expresar de manera precisa la composición isotópica de cualquier muestra de agua, se definió un patrón de agua que sirve de referencia a los distintos laboratorios dedicados a la medición del contenido isotópico de 57 muestras de agua. Para ello, se preparó el “Patrón Medio de Agua de Mar” conocido como SMOW (por sus siglas en inglés) (Craig, 1961). En la actualidad este patrón ha sido sustituido por el VSMOW (por sus siglas en inglés de Vienna Standard Mean Ocean Water), y es reproducido de manera regular por el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA).

Las variaciones isotópicas para oxígeno o deuterio, con respecto al patrón VSMOW, se expresan como desviaciones en por mil (‰), mediante la expresión:

$$\delta (\text{‰}) = R_{\text{muestra}} - R_{\text{VSMOW}} / R_{\text{VSMOW}} \times 10^3$$

En donde R está definida por la expresión

$$R = \frac{\text{Núm. de moléculas del tipo } ^1\text{H } ^2\text{H } ^{16}\text{O} \text{ (ó } ^1\text{H}_2^{18}\text{O})}{\text{Núm. de moléculas del tipo } ^1\text{H}_2^{16}\text{O}}$$

El valor de la δ puede ser positivo o negativo, dependiendo de que la muestra esté más enriquecida o empobrecida que el VSMOW. Una δ positiva indica mayor concentración en el isótopo pesado que el VSMOW, según corresponda (^{18}O ó ^2H).

La desviación δ en las aguas meteóricas varía entre límites amplios debido a diferentes causas. Una es el fraccionamiento producido durante los cambios de fase, el cual es motivado por la diferencia de presión de vapor de las tres especies moleculares. Si designamos por P a esta presión de vapor, se cumple:

$$P(^1\text{H}_2^{16}\text{O}) > P(^1\text{H}_2^{18}\text{O}) > P(^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O})$$

La presión de vapor determina la velocidad de evaporación o de condensación del agua. Por tanto, las moléculas ligeras ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) que tienen mayor presión de vapor se evaporan más rápido y se condensan más lentamente que las moléculas pesadas, es decir, presentan una tendencia mayor a permanecer en la fase de vapor durante el cambio de fase.

La línea de agua meteórica global (en inglés: Global Meteoric Water Line) es una ecuación definida en 1961, una relación media entre las proporciones de isótopos de hidrógeno y oxígeno en las aguas terrestres naturales. La lluvia a nivel global presenta una composición isotópica lineal que se ajusta a la ecuación:

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

Esta ecuación es válida para todas las aguas meteóricas que se precipitan sobre la superficie de la tierra. La ordenada en el origen de valor 10 se denomina exceso de deuterio (Figura 1).

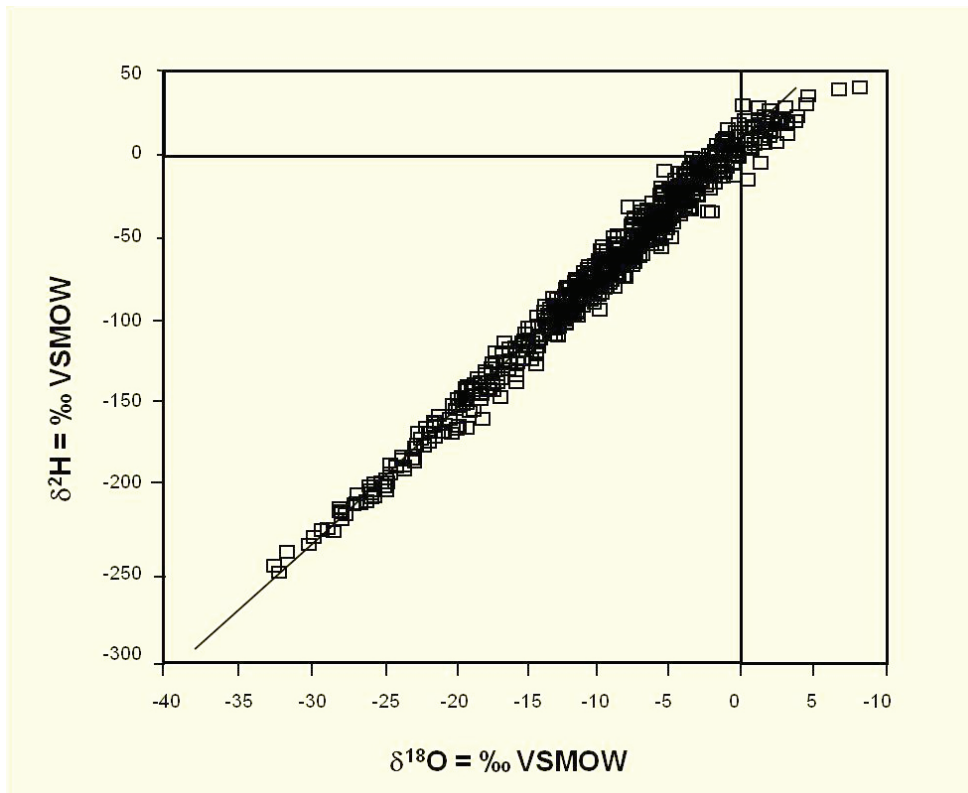


Figura 1. Distribución de la composición isotópica estable de las aguas meteóricas a nivel global. Los valores δD y $\delta^{18}\text{O}$ se ajustan a una recta de pendiente ocho y ordenada al origen 10.

La composición isotópica de la lluvia depende de la génesis que esta experimenta, desde el momento de salir del mar en forma de vapor hasta que se colecta en forma líquida. A medida que la nube avanza va perdiendo agua por condensaciones sucesivas hasta que el frente nuboso pierde su actividad. Puesto que las moléculas pesadas $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$

y $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ condensan de forma preferente, la nube se va empobreciendo en estas dos especies moleculares (Clark, I.D., and Fritz, P., 1997). Esto hace que las precipitaciones tengan valores más negativos a medida que se alejan de la fuente de producción de vapor; es decir, se produce un empobrecimiento de los isótopos pesados (Figura 2).

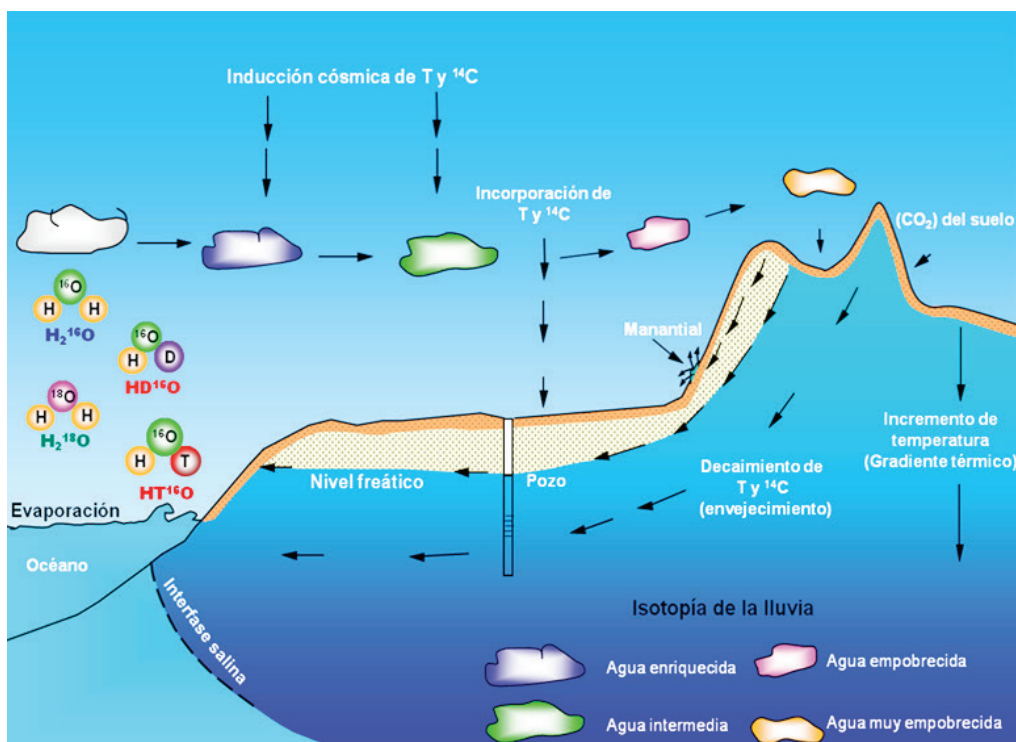


Figura 2. Evolución isotópica de las aguas superficiales y subterráneas en el ciclo hidrológico

Otro factor muy importante que influye en la composición isotópica de las precipitaciones pluviales de zonas montañosas es el llamado efecto de altitud, derivado de la mayor velocidad de difusión de las moléculas ligeras en la atmósfera. Durante el desarrollo vertical de las nubes hay un aumento de la condensación del vapor de agua a medida que disminuye la temperatura. Debido a que las moléculas pesadas condensan de manera preferencial con respecto a las ligeras, se tiene como resultado que las precipitaciones de cotas más elevadas sean más negativas o estén más empobrecidas en isótopos pesados: La $\delta^{18}\text{O}$ varía

entre -0.15 y -0.5 ‰ y la $\delta^2\text{H}$ entre -1 y -4 ‰ por cada 100 metros de diferencia de altitud.

Otro fenómeno que cambia la composición isotópica original de un tipo de agua es el denominado efecto de evaporación. Cuando el agua experimenta procesos de evaporación intensa, sus deltas de deuterio y oxígeno 18 evolucionan a lo largo de una línea de evaporación de coeficiente angular menor al de la línea meteórica mundial (GMWL por sus siglas en inglés). Típicamente, esta situación se presenta cuando el agua es almacenada en una presa o cuando se aplica mediante riego en agricultura.

Al estar sometida a evaporación intensa, el agua registra un fraccionamiento isotópico de su composición original (González Hita L. y L. F. Sánchez, 1992). Al haber recarga proveniente de

un embalse, infiltración de retornos de riego o interacción con efluentes de agua residual que han sufrido evaporación intensa, se genera una mezcla de agua con un sello isotópico característico del proceso resultante en el acuífero (Figura 3).

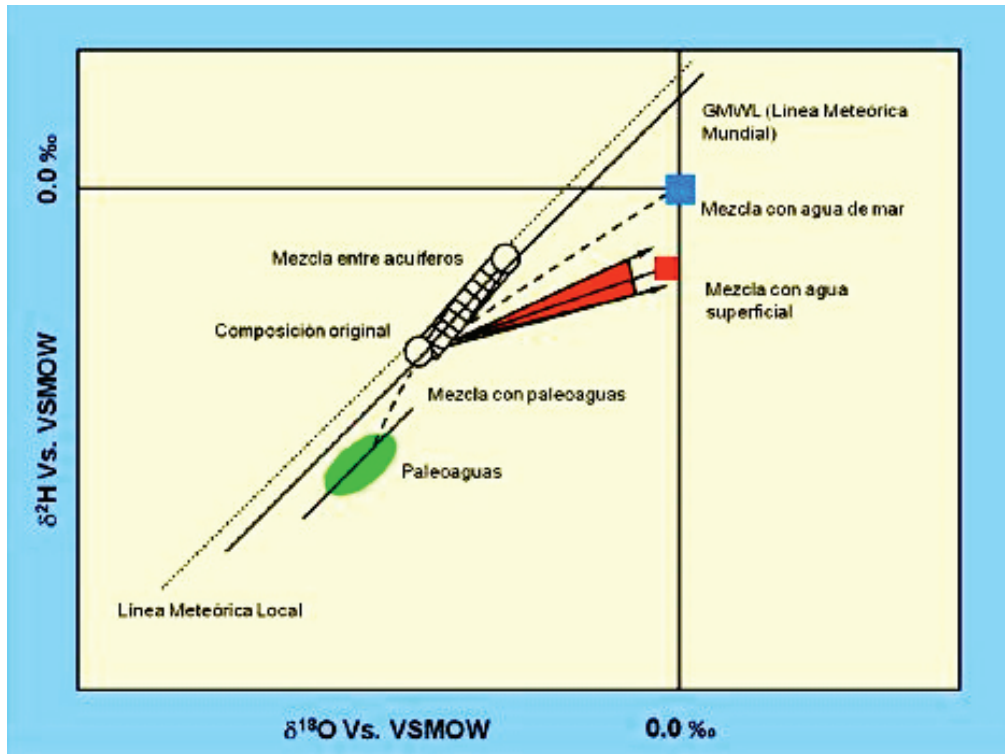


Figura 3. Evolución de la composición isotópica estable de una muestra de agua original en el medio subterráneo: mezcla entre dos acuíferos, intrusión de agua de mar, mezcla con paleoaguas o con aguas superficiales.

El registro de los efectos antes mencionados permite establecer el origen y la dinámica del agua subterránea, particularmente identificar zonas de recarga efectiva y procesos de mezcla entre aguas de diferente origen en los acuíferos.

Los isótopos constitutivos de las moléculas de agua permiten estudiar los diferentes componentes del ciclo hidrológico a nivel global. Tradicionalmente, se ha monitoreado la composición isotópica de la precipitación pluvial en una red operada por el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA) en cooperación con la Organización Meteorológica

Mundial (WMO) desde 1953, en alrededor de 515 estaciones distribuidas en todo el mundo. México participó en esta red de monitoreo global de isótopos en la precipitación (GNIP) con dos estaciones localizadas, una en Veracruz (-96.13°, 19.2°, 16 msnm) y otra en Chihuahua (-106.07°, 28.63°, 1423 msnm), durante el periodo 1962-1988.

Para interpretar la información isotópica de muestras de agua natural, el IMTA opera la Red Nacional de Monitoreo de la Composición Isotópica de la Precipitación Pluvial (RENIP). La Red está integrada por 28 estaciones distribuidas en las 15 provincias

fisiográficas que integran el territorio nacional (Figura 4). Desde su instalación en 2018, la Red ha permitido integrar bases de datos y construir mapas isotópicos (isoscapes) de cobertura nacional que

sirven de información base para el entendimiento de las aguas atmosféricas, superficiales y subterráneas, contribuyendo a su aprovechamiento, protección y gestión sustentables (Figura 5 y Figura 6).

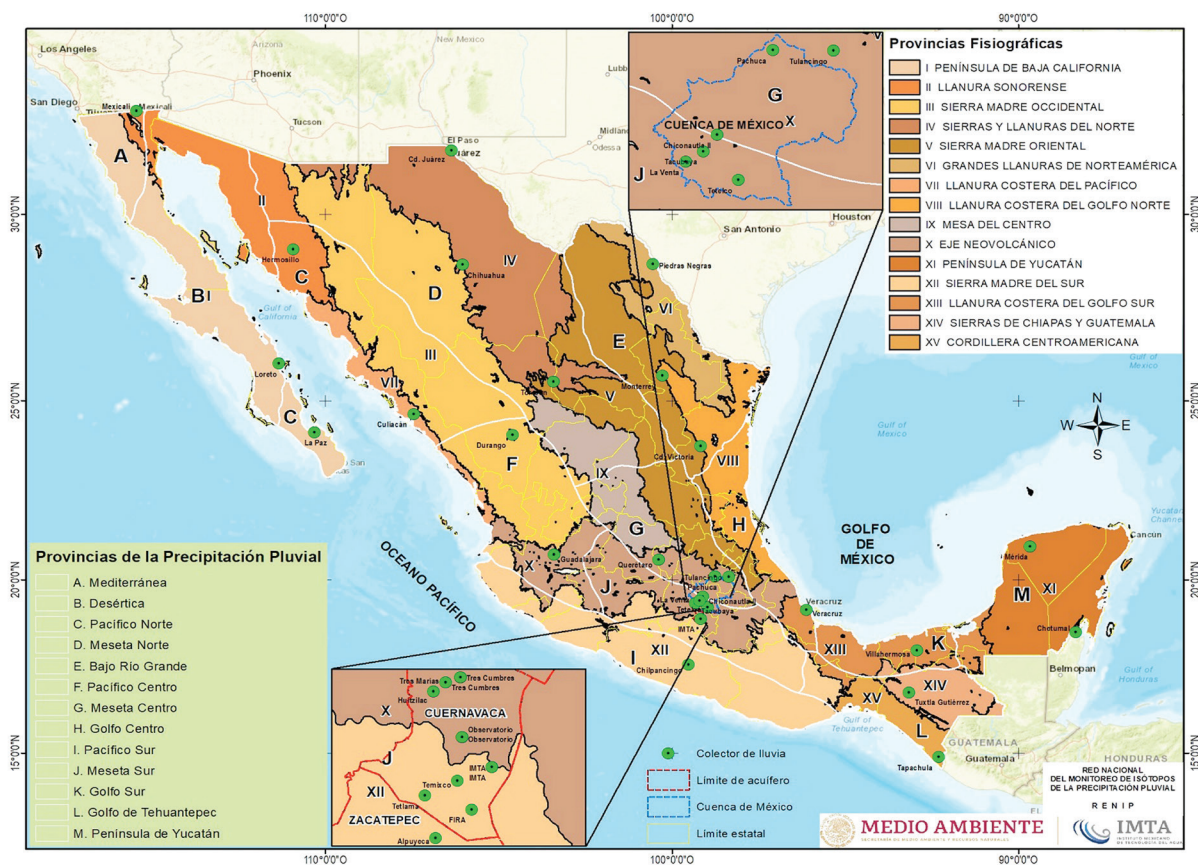


Figura 4. Red Nacional de Monitoreo de la Composición Isotópica de la Precipitación Pluvial (RENIP) instalada y operada por el IMTA en colaboración con el Servicio Meteorológico Nacional, el Sistema de Aguas de la Ciudad de México y el Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA)

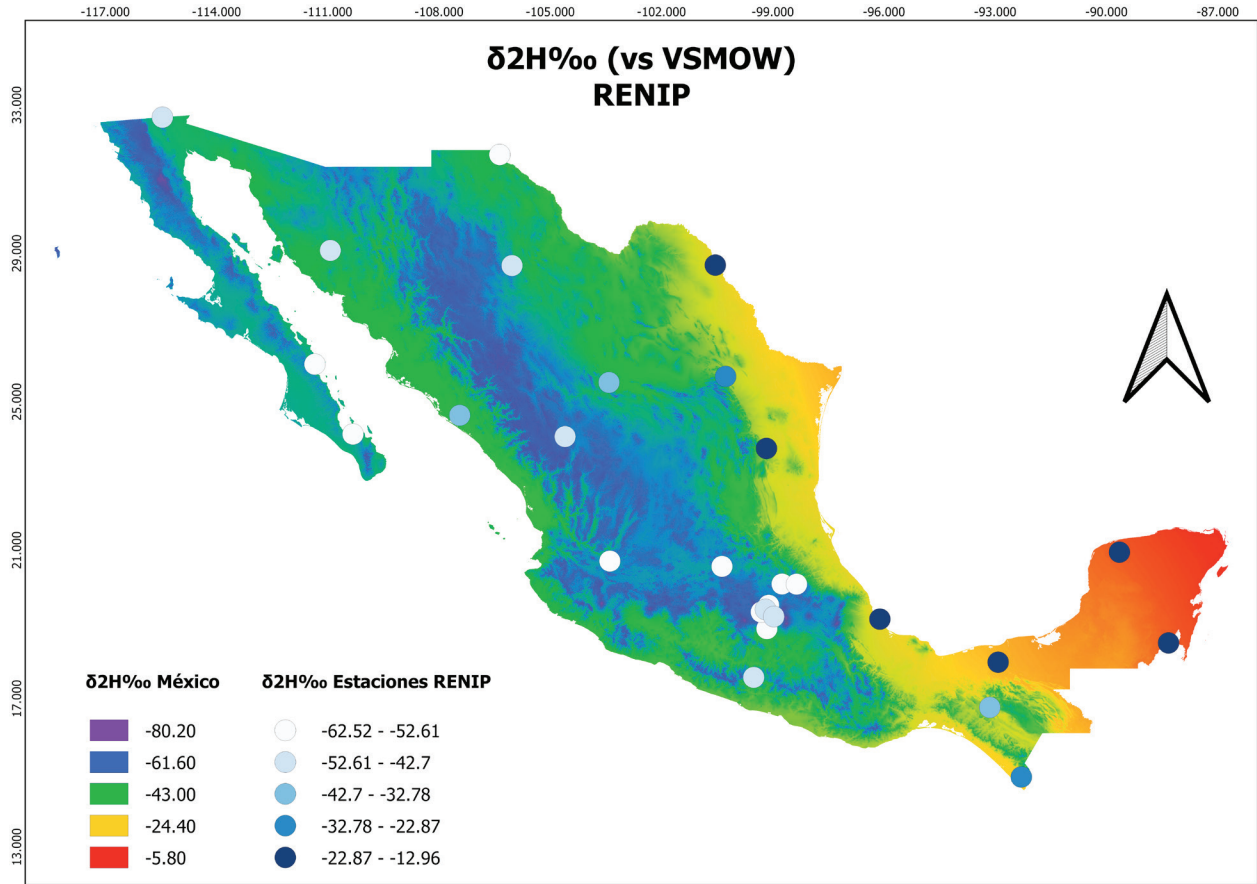


Figura 5. Mapa de la composición isotópica de la precipitación pluvial de la $\delta^2\text{H}$ Vs. VSMOW (isoscapes) del territorio nacional

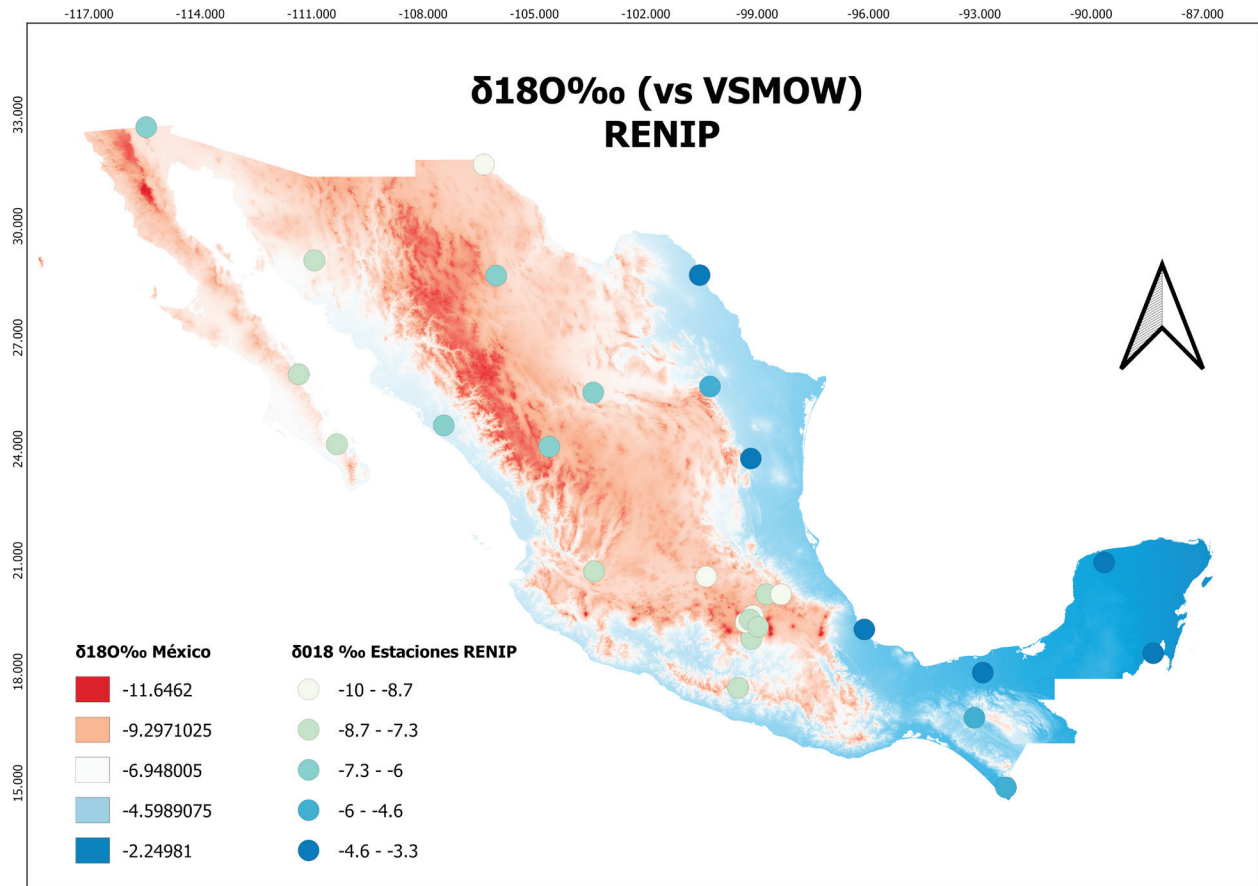


Figura 6. Mapa de la composición isotópica de la precipitación pluvial de la $\delta^{18}\text{O}$ Vs. VSMOW (isoscapes) del territorio nacional

MÉTODO

Campo

En campo se realizó inspección de cenotes o aprovechamientos subterráneos en 10 sitios seleccionados, tomando en cuenta: Acceso en caminos, facilidad en el muestreo, permiso de

los propietarios, profundidad y cercanía al predio Cálica (Tabla 1). La descripción se detalla en las fichas de campo, que se anexan en el reporte.

Tabla 1. Relación de cenote, número de identificación y localización geográfica.

| No. | ID | NOMBRE | TIPO | LUGAR | FECHA | X | Y |
|-----|-----|----------------------|------------|------------------|------------|------------|-----------|
| 1 | S1 | COATI | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | -87.190600 | 20.606000 |
| 2 | S2 | EL CONSUELO (985) | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | -87.203300 | 20.598900 |
| 3 | S3 | LA ARDILLA | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | -87.186700 | 20.620300 |
| 4 | S4 | EL RANCHERO | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | -87.136400 | 20.628100 |
| 5 | S5 | EL VENADO | PIEZÓMETRO | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | -87.163700 | 20.559400 |
| 6 | S6 | LAS ANTENAS | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 14/07/2023 | -87.125800 | 20.602400 |
| 7 | S7 | LOS PÁJAROS | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | -87.136793 | 20.710650 |
| 8 | S8 | LOS BÚHOS | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | -87.097713 | 20.690689 |
| 9 | S9 | SAC POL (MARAVILLAS) | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | -87.136000 | 20.616700 |
| 10 | S10 | PUNTA VENADO | LAGUNA | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | -87.157484 | 20.548419 |

La colecta de muestras se realizó usando una botella colectora (Fotografía 1) que permitió tomar la muestra de agua por debajo del nivel estático, a una profundidad de 2 a 3 m, lo que garantiza que la muestra no ha presentado evaporación y es representativa de agua subterránea, y no del agua de superficie.

La colecta se realiza en botellas plásticas, estériles, rotuladas, selladas con contratapa y almacenadas en una hielera para conservarlas a una temperatura de entre 3 a 4 grados, garantizando que la muestra no se modifique por evaporación.



Fotografía 1. Muestreo con botella, Izquierda: Preparando botella colectora. Derecha: Muestreo a una profundidad de 2-3 m por debajo del espejo del agua, cenote La Ardila.

En la Figura 6, se muestra la distribución de los cenotes y piezómetro seleccionados

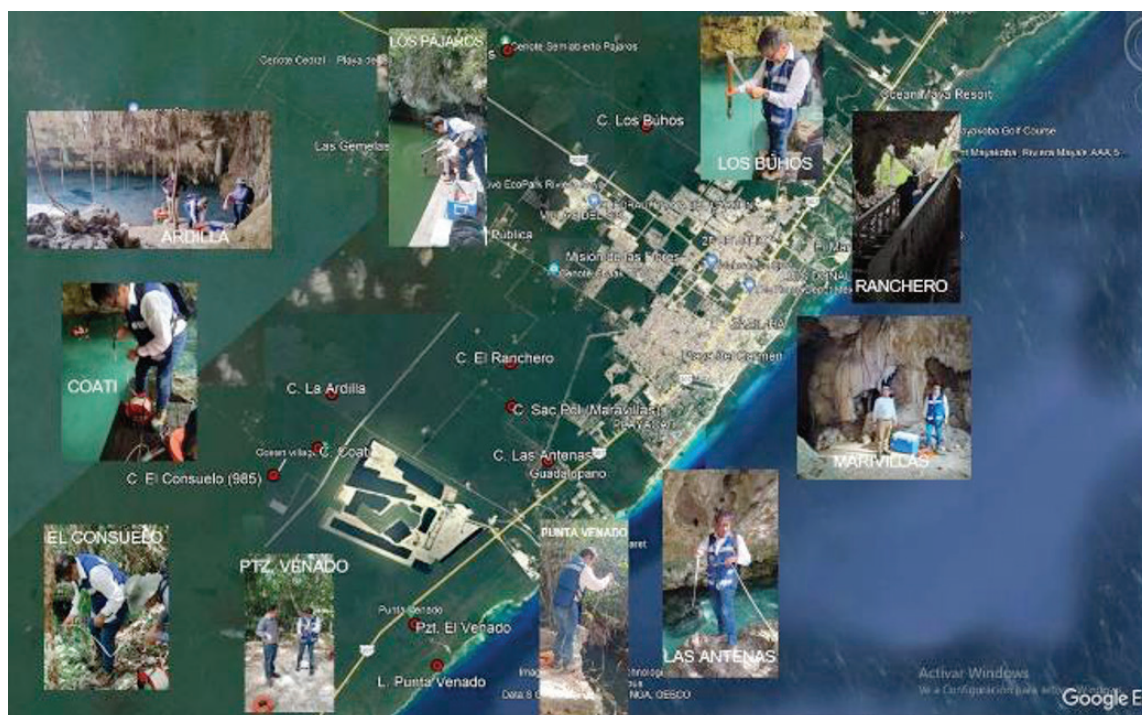


Figura 7. Localización de sitios de muestreo del territorio nacional.

Laboratorio

Las muestras se registraron en el laboratorio de isótopos del IMTA, en donde se midió la conductividad eléctrica (Tabla 2), con la finalidad de seleccionar aquellas con contenido alto de sales y pasar a un proceso de destilación, con el obje-

tivo de reducir esta concentración, sin alterar la muestra en los isótopos estables. El procedimiento es necesario para no dañar los sensores del analizador láser Los Gatos Research LWIA-45EP (Fotografía 2).

Tabla 2. Mediciones de laboratorio

| No. | ID | NOMBRE | TIPO | LUGAR | FECHA | T (°C) | pH | CE |
|-----|----|-------------------|------------|------------------|------------|--------|------|------------|
| 1 | S1 | COATI | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | 28.0 | 7.23 | 2.5 mS/cm |
| 2 | S2 | EL CONSUELO (985) | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | 27.5 | 7.35 | 2.75 mS/cm |
| 3 | S3 | LA ARDILLA | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | 27.6 | 7.24 | 2.03 mS/cm |
| 4 | S4 | EL RANCHERO | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | 28.0 | 7.17 | 1825 uS/cm |
| 5 | S5 | EL VENADO | PIEZÓMETRO | PLAYA DEL CARMEN | 13/07/2023 | 27.6 | 7.30 | 2.92 mS/cm |



| No. | ID | NOMBRE | TIPO | LUGAR | FECHA | T (°C) | pH | CE |
|-----|-----|----------------------|--------|------------------|------------|--------|------|------------|
| 6 | S6 | LAS ANTENAS | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 14/07/2023 | 27.1 | 7.18 | 2.62 mS/cm |
| 7 | S7 | LOS PÁJAROS | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | 27.2 | 7.13 | 2.26 mS/cm |
| 8 | S8 | LOS BÚHOS | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | 27.4 | 7.11 | 3.36 mS/cm |
| 9 | S9 | SAC POL (MARAVILLAS) | CENOTE | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | 27.4 | 7.46 | 1722 uS/cm |
| 10 | S10 | PUNTA VENADO | LAGUNA | PLAYA DEL CARMEN | 15/07/2023 | 27.5 | 7.10 | 9.13 mS/cm |



Fotografía 2. Toma de parámetros en laboratorio. Izquierda: lectura del potencial hidrogeno (pH). Derecha: Sistema de destilación.

RESULTADOS

Los resultados del muestreo se orientan a identificar los esquemas de flujo de agua existentes en la zona aledaña al predio de Cálica, Quintana Roo, complementando los resultados con información histórica de pozos establecidos en Playa del Carmen y zonas aledañas que incluye información de pozos de agua potable de la zona de captación, cenotes, efluentes de agua residual de las plantas de tratamiento.

La finalidad del muestreo actual y la integración de datos históricos es comprobar si las composiciones de isótopos estables de H y O presentaban rasgos distintivos que pudieran identificar y caracterizar los diferentes tipos de agua de la zona.

El muestreo histórico presentó la particularidad de utilizar isótopos estables por el hecho de que en el proceso de tratamiento de las aguas residuales las aguas se someten por varias horas a aireación en tanques de almacenamiento, provocando evaporación intensa del agua y, consecuentemente, fraccionamiento isotópico, dando como resultado el enriquecimiento en isótopos pesados del agua residual.

La comparación es solamente utilizada como referencia del tipo de composiciones isotópicas en la zona. La interpretación de los datos actuales, toma en cuenta un comportamiento regional en el acuífero.

El histograma (Figura 7) muestra el valor de la conductividad eléctrica (CE) antes de ser destiladas.



Figura 8. Histograma conductividad eléctrica en muestras sin destilar.

Como parámetros de referencia se indica: La conductividad eléctrica para uso doméstico debe ser de: 400 a 800 $\mu\text{S}/\text{cm}$, por arriba de 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, no es apta para consumo humano y el promedio para una muestra de agua de mar es $\approx 52 \text{ mS}/\text{cm}$.

En la Figura 8, se muestra las conductividades eléctricas destiladas. En lo general, cenote Los Búhos y Punta Venado, son las que mayor CE; punta venado, es una Laguna marina y los Búhos, se encuentra a 7.6 km, en línea recta a la costa. El resto de los cenotes, el agua sobrepasa la concentración permitida para consumo humano.

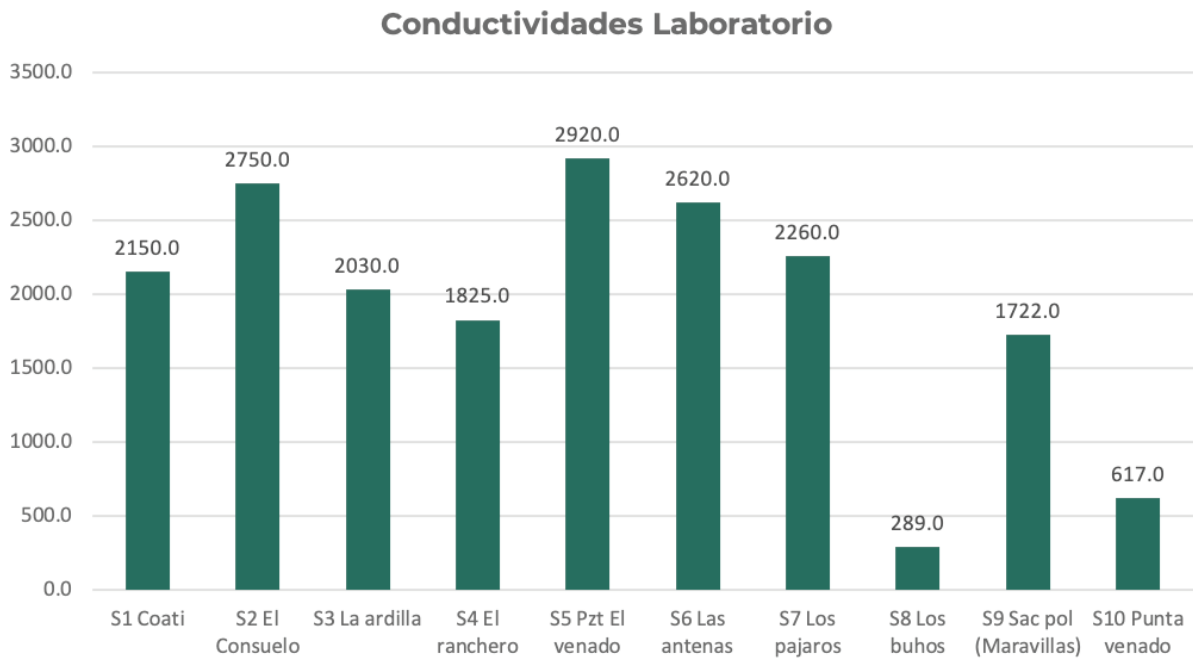


Figura 9. Histograma conductividad eléctrica en muestras destiladas.

Valores de deuterio (2H) y oxígeno (18O)

Tomando como base datos históricos de deuterio y oxígeno en el área de Playa del Carmen en el estado de Quintana Roo.

En la figura se muestra el contenido de 2D y 18° del muestreo en cenotes, representados por los triángulos de color amarillo. Se observan dos líneas diagonales. La línea continua de color negro representa la línea meteórica mundial (LMM); los puntos que se grafican próximos representan aguas meteóricas que se precipitan sobre la superficie de la tierra. La línea continua, color rojo, es local (LLM), calculada con datos de referencia de la estación isotópica de Mérida, Yucatán. Los triángulos, de color amarillo, ubicados en las inmediaciones de la línea, representan aguas meteóricas de reciente

infiltración que ingresan al acuífero y guardan esta marca isotópica. Los cenotes ubicados aguas arriba, corresponden al agua meteórica, así como cenotes ubicados en zonas no alteradas, establecidos en la selva. Aguas abajo se registran el piezómetro El Venado y la Laguna Punta Venado, ambos se alejan de la LLM. Proyectando una línea recta, en ángulo que intercepte la LLM, se observa un alineamiento característico de un fenómeno que cambia la composición isotópica original de agua que denota un proceso de evaporación, que indica su evolución. Este proceso sucede en la zona de minado (Calica) donde se expone al manto freático en los embalses generados por la mina. Al estar sometida a evaporación intensa, el agua registra un fraccionamiento isotópico de su composición original.

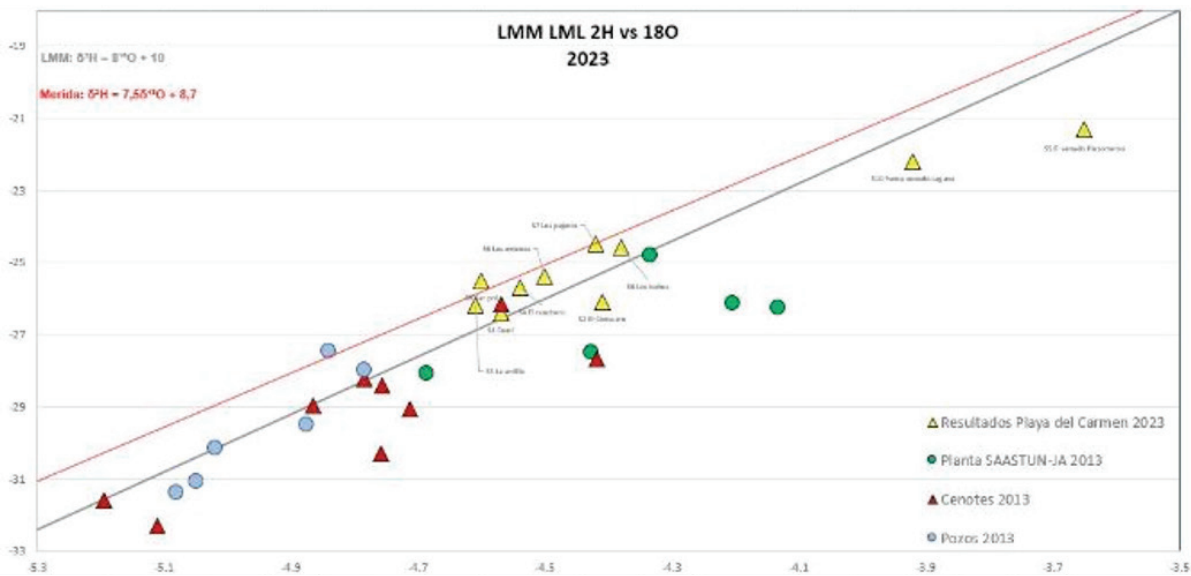


Figura 10. Diagrama de dispersión 2H vs 18°, cenotes y puntos históricos en Playa del Carmen, Quintana Roo.

COMENTARIOS GENERALES

Se destacan las limitaciones de acceso para entrar en la zona de la mina, acción que facilitaría la toma de muestras con la cual complementar el entorno, sin embargo, adaptando la técnica al entorno; los elementos que se analizan (isótopos) son conservativos y permiten identificar el sello del agua subterránea.

Describiendo el entorno hidrogeológico en la zona de mina, se cuenta con evidencia del patrón de flujo preferencial en el acuífero kárstico de Yucatán, en distintas escalas: Regional, dominado por los patrones estructurales que definen las zonas fracturadas con una escala de ~10-100s de kilómetros, como es la falla Holbox; los conductos de disolución, escala de ~1-10s de kilómetros (Bauer-Gottwein, et. al., 2011), y de fracturas y cavidades a escala menor de ~10s de metros.

Tomando en cuenta lo anterior, los impactos de la explotación minera son variados y de distintas escalas: de tipo residuales, acumulativos, ya que se incrementan en el tiempo, y de afectación al medio ambiente, sin presentar medidas que lo mitiguen para prevenir.

La exposición del nivel freático favorece la evaporación, afectando la capa de agua dulce superficial que proviene de la recarga del acuífero. La presencia del suelo, el epikarst (Martos et al., 2013; zona de alteración superficial de los macizos kársticos, que ejerce un fuerte control sobre la variabilidad espacio-temporal de la recarga y condiciona, por tanto, el funcionamiento hidrogeológico de los acuíferos kársticos) y la vegetación que propicia la penetración de las raíces en la capa de calizas, favorece la infiltración de agua de lluvia y en consecuencia la recarga del acuífero. La pérdida de vegetación en la zona de explotación cambió el proceso de recarga.

La exposición del nivel freático propicia una evaporación mayor y una concentración en las sales (deducción), que en conjunto con el agua mariana forman agua de mayor concentración. La mezcla de aguas propicia la disolución de las rocas calizas y en consecuencia afecta la geomorfología de la zona y la hidrodinámica subterránea en el karst (Hanshaw y Back, 1980; Moor et al., 192).

Tener un tajío abierto es una fuente directa de contaminación que permite la entrada de elementos ajenos al sistema subterráneo, y un acceso en las corrientes dominantes que avanzan con mayor velocidad (Perry et al., 1989). Pueden distribuir, en una mayor área, los contaminantes en áreas naturalmente libres de contaminantes.

El mayor impacto se ubica en los predios El Corchalito y La Rosita. Sin duda, la afectación en la zona costera se refleja en los volúmenes de descarga de agua subterránea en el frente de playa, que modifica el ecosistema de la laguna, ubicado entre la cara de la playa y el arrecife. Disminuir el volumen de descarga de agua dulce en el sistema marino afecta la biota, por lo que es importante la implementación de medidas de mitigación, acción que nunca se llevó a cabo en el programa ambiental, componente agua, con el que se diera seguimiento a los cambios y se implementaran acciones para mitigarlos.

El dictamen de impactos ambientales derivados del proyecto de extracción industrial de roca caliza a cargo de la empresa Calica (hoy SAC-TUN) en los municipios de Solidaridad y Cozumel, Quintana Roo, describe la situación actual que presentan los predios El Corchalito y La Rosita. El caso de agua subterránea se plantea en ausencia de un material de roca fracturado, porque se propicia un cambio

de gradiente hidráulico a una pendiente plana, lo que modifica la condición inicial en el acuífero. Así también, eliminar el material rocoso fracturado (elimina la conductividad hidráulica del medio), amplía la distribución de las equipotenciales, lo que modifica la velocidad (Ley de Darcy). Pasar de un medio libre a un medio rocoso fracturado, modifica nuevamente el gradiente y la velocidad de filtración.

Las cárcavas generadas por la extracción de material calizo modificaron las condiciones físicas y químicas del agua subterránea. La mezcla de caliza saturada en la lente de agua dulce y el agua salina del mar, no saturada en caliza, permite la existencia de un fenómeno que acelera los valores de disolución en la zona de mezcla entre el agua dulce y salina. La conexión entre cuevas profundas y la haloclina confirma la importancia de este proceso (Hanshaw y Back, 1980; Back et al., 2015).

En una escala distinta, los conductos de disolución permiten una condición no establecida que favorece la disolución de las rocas caliza y, por ende, el karst. Posiblemente se debilita la estructura kárstica favoreciendo el derrumbe en la zona. En la escala de fracturas y cavidades. La disolución permite el crecimiento de cavidades, debilita la roca caliza aledaña ya que forma oquedades que modifican la conductividad hidráulica inicial.

Exponer el manto freático afecta el ecosistema propiciando un cambio en la calidad química del agua dulce. La pérdida de la selva modifica el patrón de infiltración y recarga, favorece la evaporación de las cárcavas modificando las propiedades físicas y químicas del agua subterránea; las alteraciones impactan directamente al ecosistema aguas abajo, que incluye laguna costera (El venado).

Como hipótesis se plantea: las cárcavas reducen el gasto de descarga en la zona costera, favoreciendo la entrada de agua marina y el incremento de salinidad, afectando el ecosistema marino.

Las afectaciones son:

- En la escala regional, donde predomina la falla Holbox, la presencia de unidades hidrogeológicas de alta conductividad hidráulica, con dirección preferencial implica un riesgo de contaminación al acuífero de la península de Yucatán de una mayor magnitud y una velocidad de transporte que afecte mayor área, en donde puedan existir aprovechamientos subterráneos de abastecimiento de agua potable.
- En la mediana escala, que compete a la disolución de cavidades: La modificación del medio fracturado kárstico permite una interacción directa entre el agua dulce y el agua marina, que propicia una disolución de la caliza. La disolución de la caliza modifica la geomorfología del karst.
- La modificación de las características químicas y físicas del agua subterránea (temperatura, oxígeno, potencial hidrógeno, concentración de sólidos totales disueltos), en los predios donde se expone el nivel freático, altera su estabilidad hidrogeoquímica. Así, se afecta a la biota, al ecosistema, y se expone la calidad de agua dulce, que abastece de agua a las poblaciones. Vale la pena enfatizar que la naturaleza es resiliente; sin duda la vida se adapta, pero siempre a una condición distinta a la que existía antes de la explotación de la caliza y la exposición del nivel freático.
- En la escala de cientos de metros: La deforestación modificó el patrón de infiltración y recarga de forma local, afectando la cantidad y la calidad del agua subterránea.
- La geomorfología del karst se caracteriza por mantener interconexión, aunque puede tener un componente heterogéneo (se destruye en todas direcciones). En la península de Yucatán tiene una dirección preferencial regional que condiciona el sistema de fallas donde el flujo de agua subterránea mantiene el mayor

componente de velocidad. Los componentes laterales del sistema kárstico presentan menor interconexión y velocidad. En algunos casos el flujo subterráneo es bajo o puede estancarse (Murray y Stanton, 2002; Thrailkill, et al. 1983).

- El sistema kárstico interconecta el subsuelo en distintas escalas, propiciando el avance preferencial en una dirección a la misma velocidad que el flujo subterráneo. La presencia de las cárcavas son potencialmente una fuente de entrada para contaminantes que se desplazarían a velocidad del flujo, avanzando rápido y distante.

CONCLUSIONES

Se comprueba la hipótesis del flujo regional planteada en el dictamen de Calica presentado por la SEMARNAT.

El análisis de isótopos estables demuestra que toda el agua de los cenotes en la zona (agua subterránea), tiene una íntima relación con la lluvia (interacción flujo superficial y subterráneo). Son aguas recientes y tienen niveles freáticos someros.

La diferencia en composición isotópica mostrada en los dos cenotes aguas abajo del predio de Calica comprueba el impacto de la mina en los flujos regionales.

La separación de estos puntos de la línea meteórica local es señal de la exposición tan grande del agua del acuífero a la evaporación (intensificada a través de los estanques de Calica). Esto genera un proceso de cambio en la composición isotópica.

Al exponer el agua subterránea, se propicia que la evaporación modifique sus condiciones. La mezcla de calcita saturada en el lente de agua dulce y el agua salina del mar, no saturada en calcita, permite la presencia de un fenómeno que acelera los valores de disolución en la zona de mezcla entre el agua dulce y salina. La conexión entre cuevas profundas y la haloclina confirma la importancia de este proceso.

BIBLIOGRAFÍA

- Back W. and Paloc Henri (1992), "Coastal karst formed by ground water discharge, Yucatan, Mexico, International Association of Hydrogeologists, Hydrogeology of selected karst regions., Vol. 13, pp 461-467.
- Bauer-Gottwein, Peter; Gondwe, Bibi R. N.: Charvet, Guillaume; Marín, Luis E.; Rebolledo-Vieyra, Mario; Merediz-Alonso, Gonzalo. 2011. Review: The Yucatán Peninsula karst aquifer, Mexico. *Hydrogeology Journal*. DOI 10.1007/s10040-010-0699-5
- Bentos, 2007. Informe Técnico, Metodologías utilizadas en estudios de dispersión: Elección del mejor trazador químico, ITP.DISP-0407, 2007, pp 21.
- Back w.; Hanshaw B.B.; Herman, J.S y Van Driel, J.N. 2015. Differential dissolution of a Pleistocene reef in the ground-water mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. *Geology*, July 21. 137-140 p.
- Clark, I.D., and Fritz P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, N.Y., U.S.A., 63-108 y 287-290.
- Craig, H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water, *Science*, 133: 1833-1834.
- González-Hita L. y L.F. Sánchez, 1992: Las técnicas isotópicas, una herramienta eficaz para el diagnóstico y evaluación de las aguas subterráneas, *Ingeniería Hidráulica en México*, Vol. VII, Núm. 1, II Epoca, pp 64-85.
- González-Hita L. y F. Lara 1998 "Interacción de las aguas subterráneas con la laguna de Nichupté, Q. Roo, IMTA Informe interno.
- Hanshaw B.B. y William Back. 1980. Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution. *Geology*. V. 8, p. 222-224.
- IAEA, 2005. *Isotopes in the water cycle*. Springer, Past, present and future of a developing science. Springer, The Netherlands. 381p.
- IMTA, 2013, Caracterización de los esquemas de flujo que siguen los efluentes inyectados en pozos de absorción y diagnóstico de la calidad del agua en cenotes afectados de la quinta avenida, así como las descargas de aguas residuales de las plantas de tratamiento de la ciudad de Playa del Carmen, Q. Roo. Reporte IMTA. Clave de Proyecto TH1314.3. inédito.
- Martos Rosillo, Sergio; Carlos Gata Maya; Antonio Pedrera Parías; Juan Antonio Luque Espinar; Eulogio Pardo Igúzquiza; Pedro Agustín Rebolledo Ardila; Carolina Guardiola Albert; Juan José Durán Valsero. 2013. Análisis de la variabilidad del espesor del epikarst en la Sierra de las Nieves (Málaga, SE de España) mediante sísmica de refracción. *Geogaceta*, ISSN 0213-683X, N°. 54, 2013, págs. 103-106. Consultado en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4524178>
- Mateus, 2009. Informe técnico sobre los estudios para el diseño y construcción de 2 pozos de descarga para la PTAR de la CAPA en Playa del Carmen, Quintana Roo, febrero de 2009.
- Moor Yolanda, H. Stoessell, K. Ronald, H. Easley Dale "Fresh-Water/Sea-Water relationship within a ground water flow system, Northeastern Coast of the Yucatan Peninsula" Vol. 30, No. 3, *Ground Water*, May-June 1992.

Murray E. Close, Greg J. Stanton, Liping Pang "Use of Rodamine WT with XAD-7 resin for determining groundwater flow paths, Hydrogeology Journal (2002) 10: 368-376.

Perry Eugene; Jennifer Swift; Jose Gamboa; Andrew Reeve; Robert Sanborn; Luis Marin; Miguel Villasuso. 1989. Geologic and environmental aspects of surface cementation, north coast, Yucatan, Mexico. January; Geology 17(9): 818-821.

SEMARNAT. 2023. Dictamen de impactos ambientales derivados del proyecto de extracción industrial de roca caliza a cargo de la empresa Calica (hoy SAC-TUN) en los municipios de Solidaridad y Cozumel, Quintana Roo. SEMARNAT. Consultado en: <https://www.gob.mx/semarnat/documentos/dictamen-de-impactos-ambientales>

Thraikill J., Byrd P., Sullivan S., Spangler L., Taylor C., (1983) Studies in dye tracing and karst hydrogeology, Kentucky Water Resources Research Institute Report No. 140, Kentucky Water Resources Research Institute, 97 pp.

El contenido del documento

Análisis de Isótopos Estables en el Agua Subterránea

Alrededor de la Mina de Calica, Quintana Roo

es responsabilidad del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua,
el diseño editorial estuvo a cargo de la
Coordinación General de Comunicación Social de la Semarnat.



MEDIO AMBIENTE

SECRETARÍA DE MEDIO AMBIENTE Y RECURSOS NATURALES



IMTA

INSTITUTO MEXICANO
DE TECNOLOGÍA DEL AGUA