FONDO MEXICANO
PARA LA CONSERVACIÓN
DE LA NATURALEZA, A.C.
FMCN
INSTITUCIÓN PRIVADA

Proyecto
Comunidades Sostenibles para la Acción Climática en la Península de Yucatán (ACCIÓN Yucatán)

Consultoría: Potencial de mitigación de carbono en actividades relacionadas con carbono azul y cenotes

Nombre de la firma consultora: Resiliencia Azul A.C.

Número de contrato: D-58-5-23-0369 Resiliencia Azul

Número de producto: Producto 3 / total de productos: 4

Fecha de entrega: 18 de septiembre de 2023

Descripción del producto: Informe detallado sobre el potencial de mitigación de los cenotes.

Resumen

El acuífero kárstico de la Península de Yucatán es uno de los sistemas acuíferos kársticos más extensos y espectaculares del planeta. Este sistema acuífero transfronterizo se extiende sobre un área de aproximadamente 165.000 km^2, abarcando los estados mexicanos de Yucatán, Campeche, Quintana Roo y parte de Tabasco.

Cenote[1] es el nombre utilizado para designar cualquier espacio subterráneo que contiene agua y presenta una conexión con el exterior. Los cenotes son complejos sistemas acuáticos generados por la disolución de carbonatos y otros minerales de la roca, por lo que geológicamente también se les llama lagos de disolución (Monroy-Ríos, 2016). Beddows et al. (2007) estimaron que existen más de 7000 cenotes en la Península de Yucatán. Desde el punto de vista trófico, pueden presentar estados desde ultraoligotróficos hasta eutróficos, con base en el tipo de cenote (abierto, semicerrado o cerrado), uso de suelo aledaño, flujo y época hidrológica (Moscoso-Alejo, 2019).

Los cenotes son sistemas de carbono azul ya que capturan CO_2 atmosférico (CO_{2atm}) a través de varios procesos: 1) para la generación de biomasa de productores, 2) para la formación de conchas en organismos calciformes, 3) para la formación de carbonatos disueltos o precipitados. Para los dos primeros procesos existen algunas investigaciones, sin embargo, para Yucatán, el tercer proceso no ha sido investigado y se desconoce su potencial de captura.

El proceso de karstificación, que es un proceso natural donde se lleva a cabo la disolución de rocas carbonatadas por agua con pH con tendencia ácida, es el proceso responsable de la formación de los cenotes, y puede capturar grandes cantidades de CO_2 desde la atmósfera hacia el agua contenida en el cenote y transformarlo en carbono inorgánico disuelto (CID). El CID es la suma de todos los compuestos inorgánicos de carbono como $CO_{2(ac)}$ (CO_2 disuelto), ácido carbónico, bicarbonatos y carbonatos. El proceso de captura de CO_2 y transformación a CID por los cenotes regula el CO_2 atmosférico y tiene como resultado final la formación de precipitados de carbono orgánico fotosintético o de carbono inorgánico contenido en los carbonatos ($CaCO_3$) de organismos calciformes o sedimentos.

Se ha reportado en otras zonas kársticas que este proceso de captura de CO_2 en los cenotes está siendo disminuido debido a la presencia de nitrógeno y azufre proveniente de actividades antropogénicas (denominado karstificación acelerada), pero en Yucatán esto no ha sido determinado.

Por lo anterior se planteó en esta consultoría determinar ambos procesos de los cuales no existe o casi no existe información y que son de gran relevancia en el ciclo de C y en la captura de CO_{2atm}. Los procesos por abordar son: 1) captura de CO_{2atm} por generación de CID y 2) liberación de CO_2 a la atmósfera por karstificación acelerada por compuestos antropogénicos. Esta caracterización es esencial para identificar la cantidad de CO_{2atm} que se está capturando y si esta captura está siendo

[1] La palabra *Cenote* procede de su origen maya "Tso'ono'ot o d'zonot", que significa "caverna con agua".

afectada antropogénicamente, para con ello sugerir medidas para conservar el primer proceso y mitigar el segundo, manteniendo con ello el estado de sistema de carbono azul de los cenotes.

Los resultados muestran que la captura de $CO_{2\ atm}$ va de los 0.06 a los 1,095 KgC con una variación entre cenotes significativa y relacionada principalmente con el tipo de cenote y los procesos biológicos, químicos y físicos dentro de él.

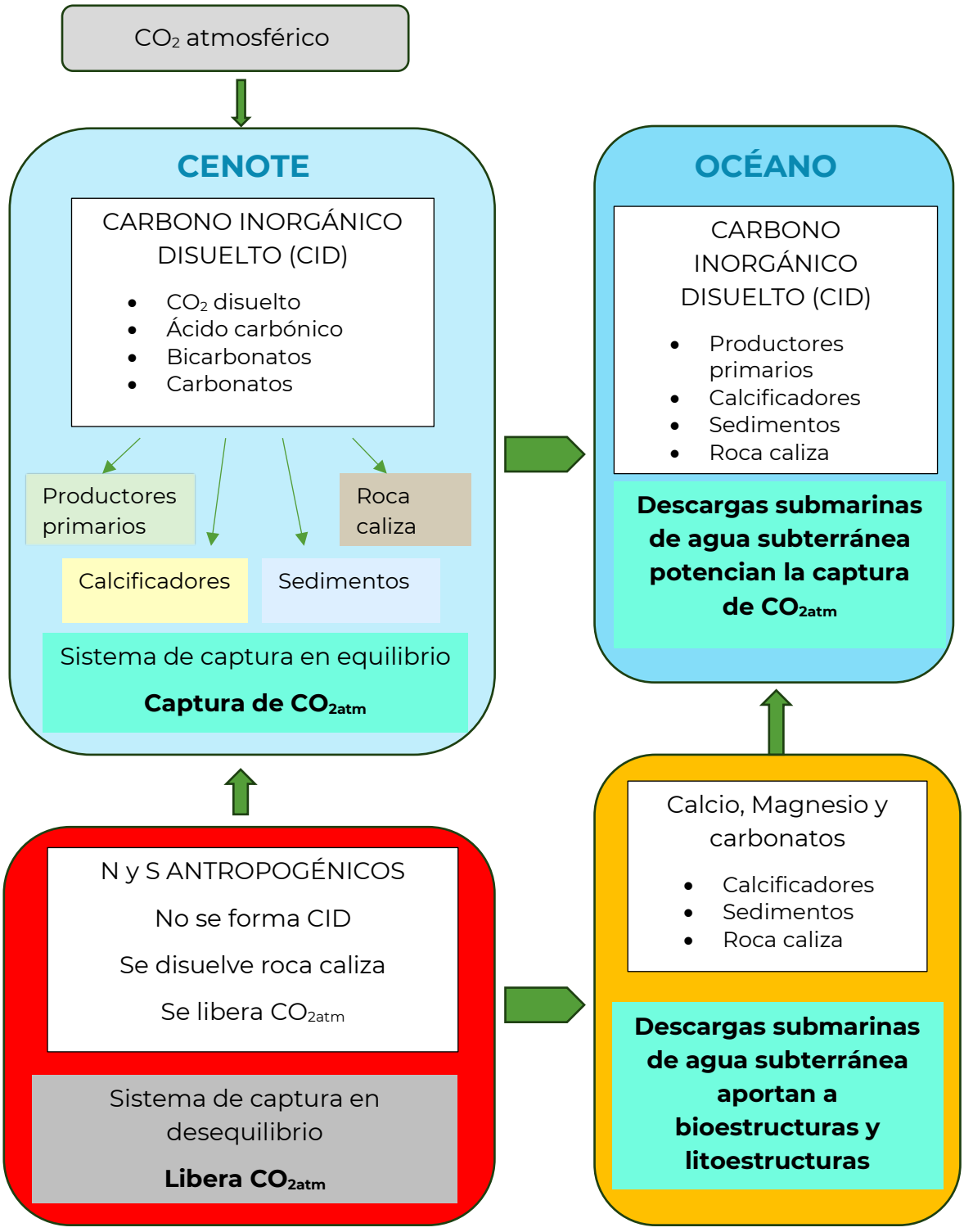
De igual forma se determinó que existe una afectación a la capacidad de captura de CO_2 que va desde un 6.7% hasta un 100%, esto como resultado de la presencia de nitrógeno y azufre antropogénicos, proveniente de la agricultura, ganadería y aguas residuales urbanas en Yucatán las cuales alteran la composición química del agua subterránea kárstica volviéndola más agresiva.

Se realizó un cálculo estrictamente teórico para determinar la cantidad de CO_2 que podrían estar capturando anualmente los 7,000 cenotes en Yucatán, dando un total de 814,655 tC/a. Esta cifra equivale aproximadamente al 0.06% del secuestro global del carbono forestal, aproximadamente el 0.12% del secuestro global del carbono del suelo y correspondiente a aproximadamente 0.012% de la mitigación de las emisiones por la quema de hidrocarburos fósiles, y esto sólo en términos de carbono inorgánico.

Por lo tanto, los cenotes son una pieza clave en la captura de CO_{2atm}, tanto en sitio como en su papel de exportación del CID (y también el carbono orgánico) hacia el mar, donde potencializan la captura de CO_{2atm} por productores primarios, organismos calciformes, sedimentos y en tiempos geológicos en las rocas calizas, pero la capacidad de captura de los cenotes está siendo afectada por ácido sulfúrico y/o el ácido nítrico antropogénicos, por lo que 1) se deben priorizar acciones para su protección como sistemas de carbono azul y 2) se debe incrementar el área de incidencia del proyecto, ya que la mayoría de los cenotes están ubicados por fuera de los 20 Km señalados por ACCIÓN.

Los resultados y acciones recomendadas por la presente consultoría proporcionan elementos para la toma de decisión y la priorización de actividades y estrategias para el proyecto ACCIÓN.

Resumen gráfico



Infografía

FONDO MEXICANO
PARA LA CONSERVACIÓN
DE LA NATURALEZA, A.C.
FMCN
INSTITUCIÓN PRIVADA
@Benjamin Magaña
Los cenotes en Yucatán pueden estar capturando
814,655 tC/a
Que equivalen a:
0.65% del secuestro global de carbono forestal
0.12% del secuestro global de carbono en el suelo
0.012% de la mitigación de emisiones por la quema de combustibles fósiles
LOS CENOTES SON SISTEMAS DE CARBONO AZUL, CONSERVÉMOSLOS.

Tabla de contenido

RESUMEN **1**

Resumen gráfico 3
Infografía 4
Tabla de acrónimos 4

INTRODUCCIÓN **1**

Ciclo del carbono 1
Importancia del karst en el ciclo mundial del carbono 4
Karstificación (disolución de roca caliza) 6
Contexto hidrogeológico de la Península de Yucatán 8
Cenotes 11
Disolución de la roca caliza acelerada antropogénicamente 13
Almacenamiento potencial en sistemas de cenotes 14

OBJETIVOS **17**

General 17
Particular 17

METODOLOGÍA **18**

Muestreo 18

RESULTADOS **20**

DISCUSIÓN **25**

Azufre y nitrógeno antropogénicos 30
Cuantificación de la karstificación acelerada y la disminución de la capacidad de captura de CO_{2ATM} por efecto de ácidos sulfúrico y nítrico antropogénicos 31
Estado de la capacidad de almacén de CO_2 frente a actividades antropogénicas 33
Potencial de mitigación de CO_{2ATM} de los cenotes estudiados 35

RECOMENDACIONES **41**

CONCLUSIONES **43**

PERSPECTIVAS FUTURAS Y RECOMENDACIONES ADICIONALES **44**

REFERENCIAS **45**

Índice de figuras

Figura 1. Esquema del ciclo general del carbono. Elaboración propia. 1

Figura 2. Ciclo del carbono, en amarillo los flujos naturales y en rojo contribuciones humanas en gigatoneladas de carbono al año. Los números blancos indican el carbono almacenado. Tomado de: https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle 2

FIGURA 3. **CICLO LENTO DEL CARBONO.** 3

Figura 4. Ruta general del CO_2 en zonas kársticas. Tomado de: Cao et al. (2018). 4

Figura 5. Modelo conceptual de los procesos biogeoquímicos internos de un cenote que conecta el acuífero local con la costa, tomado de tamalavage et al., (2021). 6

Figura 6. Ecuaciones químicas de la formación y disolución de la roca caliza. (S) sólido, (G) gaseoso y (AC) acuoso. Tomado de: arcega-cabrera et al. 2022. 7

Figura 7. Geología de la península de Yucatán. Tomado de Arcega-Cabrera et al. 2022. 9

Figura 8. Flujo regional general del agua subterránea del acuífero de la Península de Yucatán. Tomado de: Arcega-Cabrera et al. 2022. 9

Figura 9. Conexiones interiores y costeras a través de aguas subterráneas y conductos cársticos (pasadizos de cuevas). Tomado de: Brankovits et al. 2022. 11

Figura 10. El anillo de cenotes y otras zonas de alta densidad de cenotes en la península de Yucatán. Tomado de: Arcega-Cabrera et al., 2022. 13

Figura 11. Secuestro o generación de carbono adicional en ambientes kársticos. Tomado de: Pohlman, 2011. 15

Figura 12. Zona de estudio en la que se observan los lugares de muestreo (puntos negros EA-EF), el modelo digital de elevación (véase la leyenda del mapa) y el flujo general de aguas subterráneas (flechas). elaboración propia. 18

Figura 13. Diagrama de Piper de los seis cenotes seleccionados en Yucatán. 23

Figura 14. Covariación en cenotes de Yucatán. 25

Figura 15. Proporciones equivalentes en cenotes de Yucatán. 26

Figura 16. Co-variación de cationes calcio y magnesio e iones sulfato y nitrato en cenotes de Yucatán. 27

Figura 17. Gráfico de proporciones equivalentes en cenotes de Yucatán. 28

Figura 18. Gráfico de cenotes que muestra la línea global de agua meteórica. 29

Figura 19. Gráfico de los cenotes de Yucatán. 31

Figura 20. Karstificación acelerada (A), disminución de la capacidad de captura de CO2 (B), uso del suelo y principales flujos (flechas) que podrían estar promoviendo la presencia de ácido sulfúrico y nítrico antropogénicos en cenotes (EA-EF) de Yucatán. 33

Figura 21. Análisis de vulnerabilidad a la contaminación del agua subterránea en Yucatán (Modificado de Arcega-Cabrera y Gallegos-Jaimes, 2020). Sitios de muestreo EA-EF (puntos negros). 35

Figura 22. Relación que indica proceso de liberación de CO2ac (disuelto en el agua) a CO2atm (atmosférico). Línea sólida indica la línea de secuestro de CO2atm. Línea punteada es la línea de tendencia generada por los cenotes en este estudio. 36

Índice de Tablas

Tabla 1. Cenotes y cuevas distribuidos por región en la Península de Yucatán. Tomado de Arcega-Cabrera et al. (2022). 11

Tabla 2. Resultados de todas las variables medidas (fisicoquímicas, químicas e isotópicas) en los 6 cenotes seleccionados en Yucatán. 20

Tabla 3. Cálculo del balance de la cantidad (kg) de co2 secuestrado por karstificación natural (co2in) y el co2 liberado a la atmósfera (co2out) por karstificación acelerada antropogénicamente. 36

Tabla 4. Cálculo de la cantidad probable de co2 capturado anualmente para cada cenote en estudio. 37

Tabla de acrónimos

Acrónimo	Significado
(AC)	Acuoso
(G)	Gaseoso
(S)	Sólido
AC	Anillo de cenotes
Alk	Alcalinidad
CA	Carbono azul
CID	Carbono inorgánico disuelto
COD	Carbono orgánico disuelto
CONABIO	Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad
COP	Carbono orgánico particulado
DAS	Descargas submarinas de aguas subterráneas
FMCN	Fondo Mexicano para la Conservación de la Naturaleza
GEI	Gases de efecto invernadero
H	Dureza
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático
MAiMA	Laboratorio de Isótopos Estables y Mineralogía en Barcelona, España
MO	Materia orgánica
MOP	Materia orgánica en particulada
NASA	Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio
NICB	Balance de carga inorgánica normalizado = $(TZ^+ - TZ^-)/(TZ^+ + TZ^-) * 100\%$, donde TZ^+ y TZ^- son carga catiónica y aniónica, respectivamente
ppmv	Partes por millón en volumen
SEDUMA	Secretaría de Desarrollo Urbano y Medio Ambiente de Yucatán
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
T	Temperatura
TDS	Sólidos totales disueltos

Nomenclatura

Ca^{2+}	Calcio
Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, SO_4^{2-}, Cl^-	Iones mayores, calcio, magnesio, potasio, sodio, sulfato y cloruro
$CaCO_3$	Carbonato de calcio
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono
$CO_{2(ac)}$	Dióxido de carbono disuelto
CO_{2atm}	Dióxido de carbono atmosférico
CO_{2in}	Dióxido de carbono capturado por disolución de la roca caliza
CO_{2out}	Dióxido de carbono liberado
HCO_{3-}	Bicarbonato
KgC	Kilogramos de carbono
mg/L	Miligramos por litro
Mg^{2+}	Magnesio
N	Nitrógeno
NO_3	Nitrato

NO_3, NO_2, NH_4, PO_4^{3-}, SiO_4	Nutrientes, nitrato, nitrito, amonio, fosfato, silicato
S	Azufre
SO_4^{2-}	Sulfato
TonC/a	Toneladas de carbono por año
TZ^+ TZ^-	Carga catiónica y aniónica, respectivamente
δC^{13}_{DIC} (‰)	Delta de carbono 13 del carbono inorgánico disuelto
δN^{15}_{NO3} (‰)	Delta de nitrógeno 15 de nitrato
δO^{18}_{NO3} (‰)	Delta de oxígeno 18 de nitrato
δ^{11} B (‰)	Delta de boro 11
δ^{18} O(‰)	Delta de oxígeno 18
δ^2 H(‰)	Delta de deuterio

Breve descripción del documento (prólogo?)

El presente documento está dividido en secciones que tienen la intención de llevar al lector de manera lógica desde los conceptos básicos del sistema kárstico y los cenotes, pasando por los procesos a través de los cuáles se lleva a cabo la captura de CO2 atmosférico y la forma en cómo esta captura pudiera estar siendo afectada por las actividades humanas.

Lo anterior se presenta dado que la información sobre los sistemas kársticos y los cenotes es escasa en casi todos los aspectos relacionados con la captura de CO2atm, y nula para la región en el aspecto de afectaciones a esta capacidad de captura.

Por ello, el lector encontrará en los resultados la información que la presente consultoría tuvo que generar para poder aproximar la cantidad de carbono que los cenotes pueden estar almacenando a partir de la captura del CO2 atm, y de igual manera, a través de todos los parámetros medidos, la influencia que las actividades antropogénicas están teniendo en dicha capacidad.

Finalmente se muestra una serie de conclusiones y recomendaciones derivadas de los resultados obtenidos y se enfatizan dos situaciones relevantes: 1) los cenotes son sin duda alguna sistemas de carbono azul, con una influencia más allá de lo local, contribuyendo en gran medida a través de sus procesos internos de captura de CO2 atm a la capacidad de captura del mar ; 2) la información disponible respecto a la capacidad de captura de CO2 atm por los sistemas kársticos, especialmente por los cenotes en Yucatán es en extremo escasa, por lo que es necesario generarla y con ella determinar de manera precisa su contribución a la mitigación del cambio climático, la cual, tras esta breve consultoría, queda claro que es muy relevante.

No podemos manejar y aprovechar adecuadamente aquello que no conocemos, y no podemos conocer algo que no estudiamos.

Introducción

Ciclo del carbono

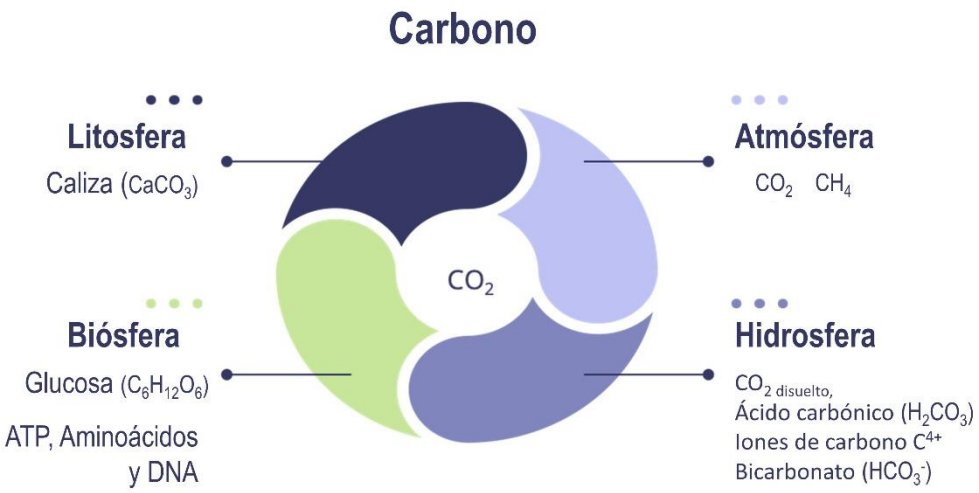


FIGURA 1. ESQUEMA DEL CICLO GENERAL DEL CARBONO. ELABORACIÓN PROPIA.

El ciclo del carbono (Figura 1) es complejo y abarca los procesos, formas y flujos inorgánicos/orgánicos del carbono dentro de las cuatro esferas principales de la Tierra (litosfera, atmósfera, biósfera e hidrósfera). Dado que nuestro planeta y su atmósfera conforman un sistema cerrado, la cantidad de carbono en este sistema presenta un equilibrio dinámico. En la Tierra, la mayor parte del carbono se almacena en las profundidades oceánicas, dentro de las rocas (principalmente rocas carbonatadas o reservas de hidrocarburos) y sedimentos (Figura 2). El resto del carbono de la Tierra se intercambia entre el océano, la atmósfera y organismos vivos.

El movimiento del carbono de la atmósfera a la litosfera (es decir las rocas) comienza con la lluvia. El carbono atmosférico (como CO_2) se combina con la humedad atmosférica para formar ácido carbónico que precipita y disuelve las rocas y libera los elementos presentes en ellas como calcio, magnesio, potasio o sodio, además de CO_2 (Bufe et al., 2021).

En términos generales, esto puede promover que la alcalinidad (capacidad del agua para neutralizar ácidos) de los sistemas acuáticos genere partículas inorgánicas ricas en carbono que pueden precipitar, o proporcionar los elementos necesarios para que los calcificadores biogénicos produzcan conchas.

El movimiento del carbono dentro de la biosfera se centra en la producción de biomasa por parte de los productores primarios (terrestres: plantas/árboles, acuáticos: fitoplancton) para ser utilizada

dentro de las redes tróficas y descompuesta posteriormente por acción microbiana. Con el tiempo, esta biomasa puede almacenarse en los sedimentos ricos en carbono (y, finalmente, litificarse en rocas) o liberarse en forma de gases en diversos ecosistemas.

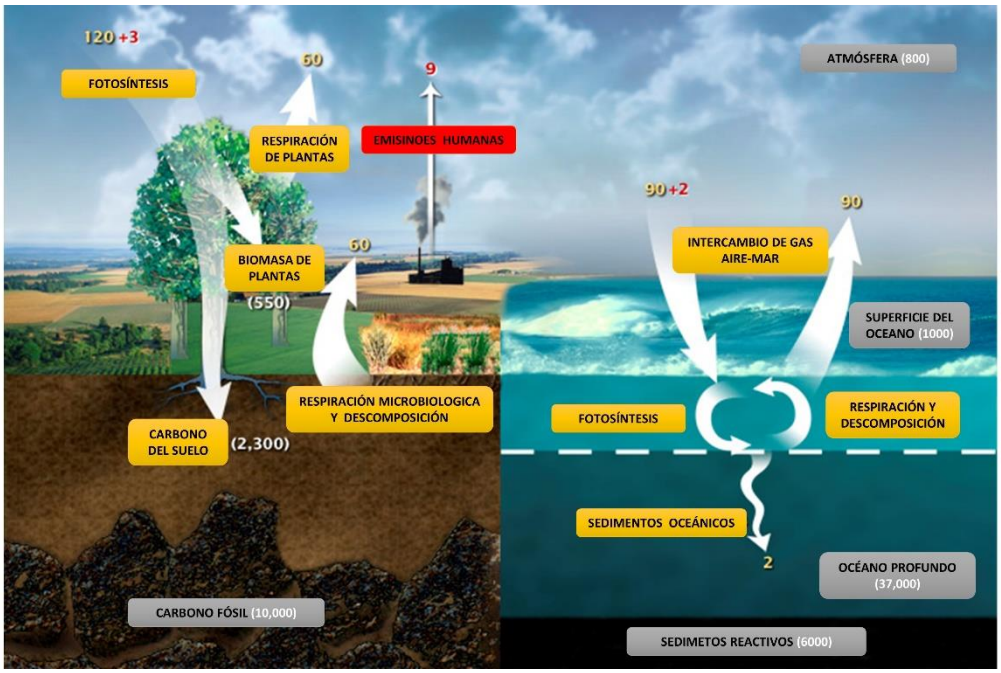


FIGURA 2. CICLO DEL CARBONO, EN AMARILLO LOS FLUJOS NATURALES Y EN ROJO CONTRIBUCIONES HUMANAS EN GIGATONELADAS DE CARBONO AL AÑO. LOS NÚMEROS BLANCOS INDICAN EL CARBONO ALMACENADO. TOMADO DE: HTTPS://EARTHOBSERVATORY.NASA.GOV/FEATURES/CARBONCYCLE

El ciclo del carbono consta de dos fases: una rápida y otra lenta. La rápida incluye el movimiento del carbono entre la tierra, la atmósfera y los océanos (Figura 2), que puede medirse en un periodo de vida, y en líneas generales abarca el movimiento del carbono a través de la biosfera. Según el observatorio de la Tierra de la NASA, cada año se mueven por el ciclo rápido del carbono entre 10^{15} y 10^{17} gramos (entre 1.000 y 100.000 millones de toneladas métricas). En cambio, el intercambio de carbono entre la atmósfera, la litosfera y los océanos se considera el ciclo lento del carbono, que tarda entre 100 y 200 millones de años y movilizando entre 10^{13} y 10^{14} (observatorio terrestre de la NASA). El ciclo lento del carbono desempeña un papel fundamental en la regulación de la temperatura de la Tierra, funcionando como un termostato (Hilton, 2023), lo que significa que, durante periodos de tiempo más cortos, la temperatura de la Tierra puede variar (por ejemplo, oscilaciones entre épocas glaciales secas y frías y periodos interglaciares más cálidos y húmedos). Algunas partes del ciclo del carbono pueden incluso amplificar estos cambios de temperatura a corto plazo.

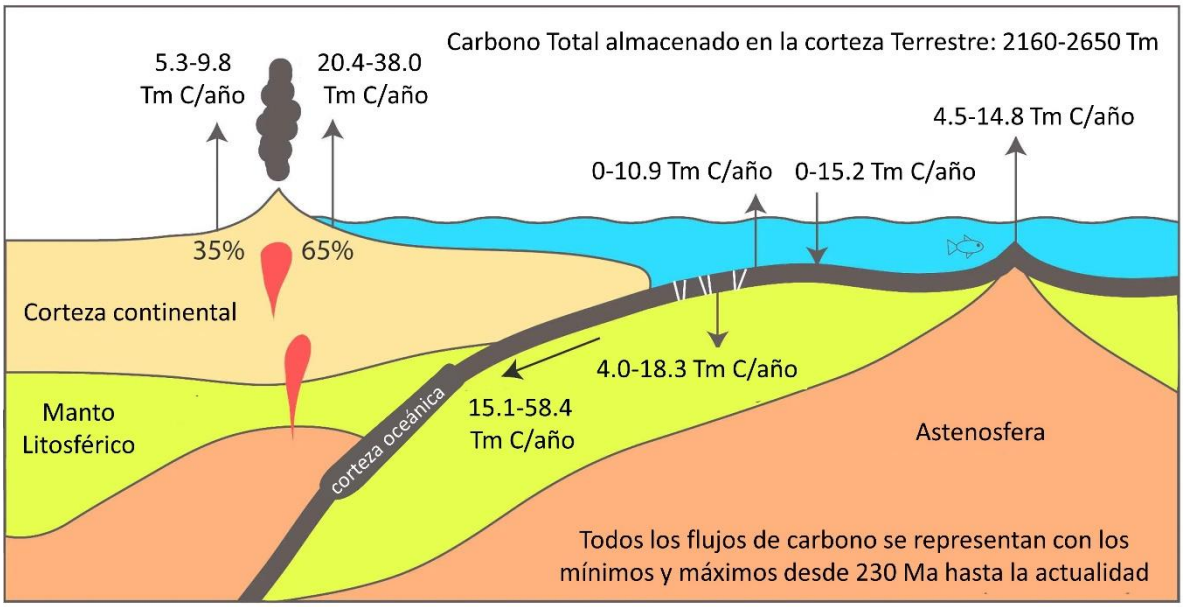


FIGURA 3. **CICLO LENTO DEL CARBONO.**
TOMADO DE: HTTPS://WWW.SYDNEY.EDU.AU/NEWS-OPINION/NEWS/2018/02/15/HOW-SEAFLOOR-WEATHERING-DRIVES-THE-SLOW-CARBON-CYCLE.HTML SIDNEY UNIVERSITY WEBSITE 2018.

El carbono orgánico capturado y almacenado en los ecosistemas marinos (incluidos los estuarios, las turberas costeras, los manglares y las praderas marinas) se denomina carbono azul (CA) y es parte integral del ciclo global del carbono. Estos recursos tienen beneficios económicos, de conservación y de mitigación a los efectos del cambio climático. Las evaluaciones de las reservas de carbono se centran generalmente en los ecosistemas de manglares, humedales y praderas marinas, generando como resultado de estas evaluaciones atlas y análisis globales que empiezan a estar a disposición del público (por ejemplo, https://serc.si.edu/coastalcarbon/data). La forma en que estos valiosos ecosistemas producen, transforman y almacenan el carbono tiene un impacto directo en la cantidad total de gases de efecto invernadero (GEI) que atrapan el calor, como el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4) y que se libera a la atmósfera. Es importante comprender la oportunidad que tienen los sistemas de CA para las futuras estrategias de mitigación de las emisiones globales de carbono, aunque los almacenes de carbono para los sistemas de CA son difíciles de calcular, ya que hay pocos datos sobre el flujo de GEI y de los balances captura/fuente en dichos sistemas (Macreadie et al., 2019).

Ahora bien, en este sentido, la información a nivel mundial de GEI y balances de carbono en zonas kársticas es escasa, y a nivel regional se han llevado a cabo sólo unos pocos estudios que aportan más en el sentido de la eutroficación en cenotes y el carbono orgánico que dicha biomasa representa, sin embargo no se ha llevado a cabo un estudio respecto al carbono que el cenote captura en forma inorgánica, a pesar de que es un componente relevante del ciclo y en otras zonas kárstica se realiza este tipo de estudios para aportar al cálculo del balance regional y hacerlo más exacto, en los cenotes de Yucatán, esta información se desconoce.

Importancia del karst en el ciclo mundial del carbono

El carbono almacenado en las rocas carbonatadas alcanza 61×10^{15} t (Falkowski et al., 2000), lo que se conoce como la mayor reserva de carbono, y representa el 99,55% del carbono total del planeta. En cuanto al carbono orgánico fósil, se calcula que la proporción de carbono orgánico particulado presente en las rocas de esquisto y carbonato, el petróleo y el carbón es de 16000: 32:1 respectivamente (Golubic et al., 1978). Aunque se ha investigado intensamente sobre el ciclo del carbono y el cambio climático, las zonas kársticas no han sido estudiadas a fondo. Las rocas carbonatadas, son rocas solubles que al disolverse capturan el CO_2 atmosférico/suelo ingresándolo al agua, siendo un proceso reversible de disolución y deposición. Sin embargo, el agua kárstica rica en carbono también puede estimular la fotosíntesis de las plantas acuáticas que no lo "devolverán" fácilmente a la atmósfera una vez que hayan adquirido esta fuente de carbono (Wu ZB et al., 2011). Por lo tanto, la estimación del flujo de captura de carbono resultante de la disolución de carbonatos en las zonas kársticas es esencial para mejorar la comprensión actual del ciclo global del carbono y el cambio climático (Xie et al., 2021).

Dentro del informe AR5 del IPCC (2014) se menciona que la disolución de la roca caliza (la roca principal dentro de las zonas kársticas) es reconocida como uno de los métodos técnicos para eliminar el CO_2 atmosférico (Pu et al., 2015).En general, el proceso del ciclo del carbono en una cuenca kárstica (Figura 4) consta principalmente de tres partes: i) las rocas carbonatadas se disuelven y transfieren el CO_2 atmosférico/suelo al agua y producen carbono inorgánico, ii) el carbono inorgánico sigue la misma ruta que el flujo de agua, y iii) el carbono inorgánico se convierte en carbono orgánico con la fotosíntesis de las plantas acuáticas, y una parte de ese carbono orgánico puede depositarse en los lechos de los ríos/lagos/embalses mezclándose con los sedimentos.

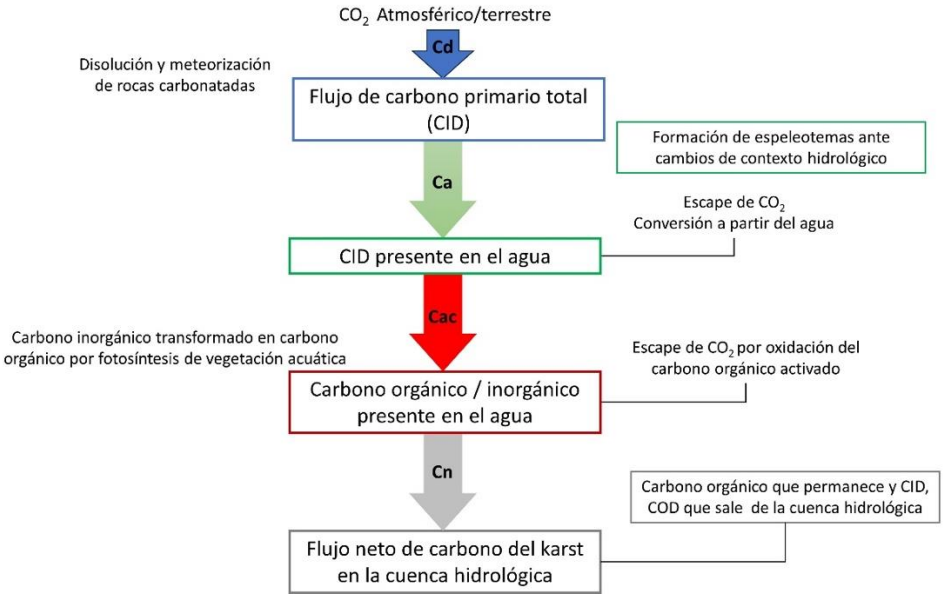


FIGURA 4. RUTA GENERAL DEL CO_2 EN ZONAS KÁRSTICAS. TOMADO DE: CAO ET AL. (2018).

Pero ¿qué importancia tiene este efecto de secuestro de carbono kárstico? Según Cao et al., (2018) se estima que el flujo de carbono derivado de la disolución de rocas carbonatadas sería de 0,53 a 0,58 PgC/a. Este valor equivale al 31,18% al 34,41% del secuestro global de carbono forestal y al 66,25% al 73,12% del flujo de carbono del suelo. Esto equivale a entre el 22,08% y el 24,17% del carbono que falta en el ciclo global del C (2,5 PgC/a), así como entre el 7,5% y el 8,3% de las emisiones de combustibles fósiles quemados en todo el mundo (7,0 PgC/a) (Lal, 2008). Por lo tanto, el efecto de secuestro del carbono kárstico es de gran relevancia.

Además, entre los sistemas costeros que no han sido analizados a fondo en lo que respecta a su pertinencia como sistemas de carbono azul (por ejemplo, si son fuente o almacén de carbono) son los cenotes. Los cenotes son formaciones geológicas presentes en las costas kársticas (hechas de carbonado de calcio principalmente), las cuales representan aproximadamente el 25% de las costas de todo el mundo (Ford y Williams, 2013). Por ejemplo, solo en Yucatán hay más de 7000 cenotes (Beddows et al., 2007).

Las plataformas kársticas pueden estar llenas de conductos/fisuras/grietas/cuevas que conectan el mar con el acuífero local de agua dulce. Esto es relevante en términos de trasporte de elementos y sustancias hacia el mar adyacente, a este respecto se ha descubierto que en los sistemas de cuevas dentro de las plataformas kársticas, la dinámica del CH_4 (Brankovits et al., 2017; Brankovits y Pohlman, 2020), el ciclo de los metales traza (Gonneea et al., 2014; McNeill-Jewer et al., 2019) y los aportes de carbono orgánico/fósforo (Pain et al., 2020) influyen en la calidad de agua de las descargas submarinas de aguas subterráneas, lo que podría afectar a las reacciones biogeoquímicas costeras - regionales - globales. Por ejemplo, el muestreo de alta resolución dentro de una cueva de Yucatán descubrió que el 98% del metano se consumía dentro del acuífero kárstico subterráneo antes de su descarga en el océano costero, lo que sugiere que estos sistemas desempeñan un papel en el ciclo global del carbono como almacén de metano (Brankovits y Pohlman, 2020).

Pero el agua no es el único reservorio de elementos y compuestos, entre ellos todos aquellos asociados al carbono orgánico e inorgánico, también los sedimentos de los cenotes juegan un papel relevante especialmente en pueden almacenarse grandes cantidades de sedimentos en la base de los cenotes. El carbono de estos sedimentos procede de la erosión del carbonato anterior (inorgánico), del carbono producido a través de la producción primaria acuática (*in situ,* orgánico) o del flujo procedente del área adyacente (orgánico) (Figura 5). La calidad y cantidad del carbono almacenado en los cenotes depende de muchos factores (tamaño/tipo del cenote, clima, interacciones con el ecosistema, vegetación/actividades circundantes), pero no se conoce en su totalidad. El ciclo del carbono dentro de estos sistemas no está totalmente delimitado, pero ofrece muchas oportunidades para explorar su función como posible fuente o almacén (adicional) de carbono marino.

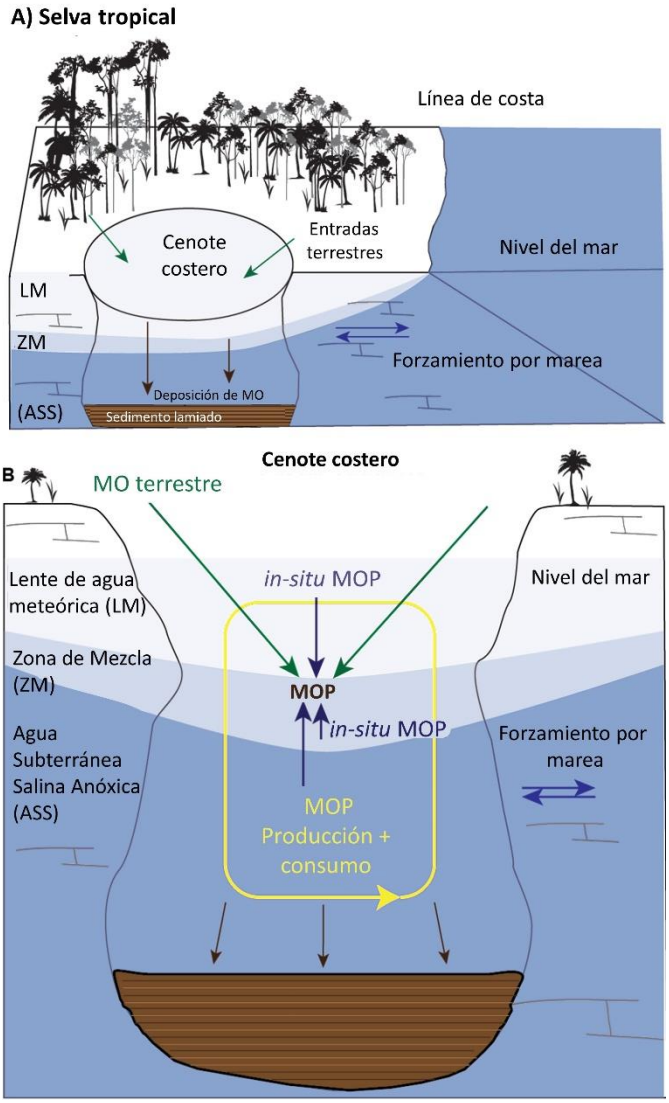


FIGURA 5. MODELO CONCEPTUAL DE LOS PROCESOS BIOGEOQUÍMICOS INTERNOS DE UN CENOTE QUE CONECTA EL ACUÍFERO LOCAL CON LA COSTA, TOMADO DE TAMALAVAGE ET AL., (2021).

Karstificación (disolución de roca caliza)

La karstificación es el proceso en el que las rocas carbonatados son expuestas a la superficie terrestre debido a movimientos tectónicos y/o fluctuaciones del nivel del mar, y una vez expuestas son disueltas por el agua atmosférica mediante una serie de reacciones químicas (Figura 6**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

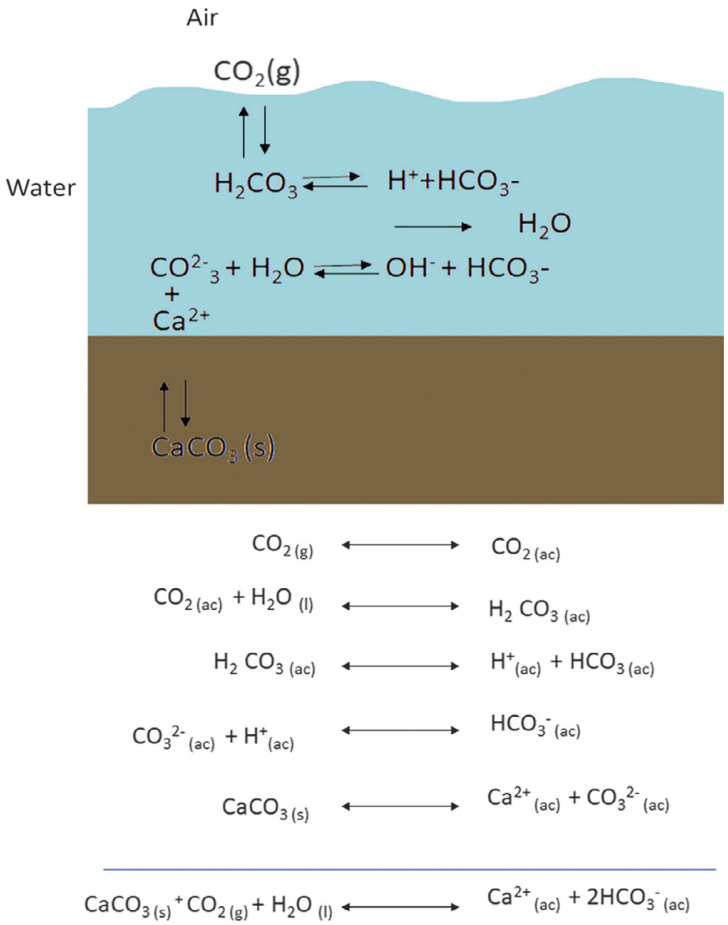


FIGURA 6. ECUACIONES QUÍMICAS DE LA FORMACIÓN Y DISOLUCIÓN DE LA ROCA CALIZA. (S) SÓLIDO, (G) GASEOSO Y (AC) ACUOSO. TOMADO DE: ARCEGA-CABRERA ET AL. 2022.

Este proceso es responsable de la formación de estalactitas, estalagmitas, columnas, etc. por acumulación de material disuelto procedente de la roca carbonatada antecedente (madre). La desgasificación también está implicada en la formación de estas estructuras ya que el agua se filtra a través de las rocas y entra en el ambiente de la cueva provocando una liberación de CO_2 del agua que resulta en la precipitación de carbonato cálcico. Este proceso no ocurre en cuevas inundadas (Arcega-Cabrera et al., 2022).

El ácido carbónico existe en el medio natural y puede disolver las rocas carbonatadas siguiendo la reacción de la siguiente ecuación (Yuan, 1997; Jiang y Yuan, 1999).:

$$CaxMg1_{-x}\,CO_3 + H_2\,O + CO_2 \rightarrow xCa^{2+} + (1 - x)\,Mg^{2+} + 2HCO_3 - (0 \leq x \leq 1)$$

En términos generales, la mitad del HCO_3^- procede del carbonato y la otra mitad del CO_2 atmosférico o del suelo. Por lo tanto, la disolución del carbonato por el ácido carbónico capta CO_2 de la atmósfera o del suelo convirtiendo el CO_2 en HCO_3^-. En las aguas subterráneas kársticas, el HCO_3^- es generalmente el anión disuelto dominante originado por la disolución del carbonato por el ácido carbónico (Xie et al., 2021).

La hipótesis convencional del ciclo del carbono (Berner y Kothavala, 2001; Wallmann, 2001) asume que el CO_2 atmosférico consumido por la disolución de carbonatos se liberará de nuevo a la atmósfera durante la precipitación de minerales carbonatados, por lo que no puede considerarse un almacén neto de CO_2 atmosférico a escala de tiempo geológico (Xie et al. 2021), por ello los procesos kársticos regionales deben evaluarse más a fondo, ya que la disolución de las rocas desempeña un papel importante en el ciclo global del carbono y, por tanto, puede influir significativamente en el cambio climático global (Bluth y Kump, 1994; Gislason et al., 1996; Louvat y All`egre, 1997).

Contexto hidrogeológico de la Península de Yucatán

El acuífero kárstico de la Península de Yucatán es uno de los sistemas acuíferos kársticos más extensos y espectaculares del planeta. Este sistema acuífero transfronterizo abarca un área de aproximadamente 165.000 km^2. Se ubica en los estados mexicanos de Yucatán, Campeche, Quintana Roo y partes de Tabasco, además del norte de Belice y el departamento guatemalteco de El Petén (Bauer-Gottwein et al., 2011).

La geología de la Península de Yucatán (Figura 7**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) consiste en depósitos de caliza kárstica que son altamente permeables. El agua de lluvia se filtra rápidamente a través de la roca porosa hasta el nivel freático (Smart et al., 2006). De acuerdo con Villasuso-Pino et al. (2011), este sistema kárstico está marcado por una porosidad dual, lo que resulta en dos tipos de flujo, uno a través de los poros de la roca y el otro a través de grietas, fracturas y conductos de solución.

La geología de los sistemas kársticos se caracteriza por un lecho rocoso calcáreo que normalmente se ha erosionado hasta un estado que permite el flujo canalizado de las aguas subterráneas y el colapso de la superficie terrestre formando dolinas, cuevas, cenotes, almacenes y manantiales, con fluctuaciones del nivel freático y en ausencia de cuerpos de agua superficial (Figura 7**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Las características regionales son el resultado de la tectónica, el tipo de roca y los patrones de sedimentación, erosión y precipitaciones (Eugene Perry et al., 2002, Bauer-Gottwein et al., 2011).

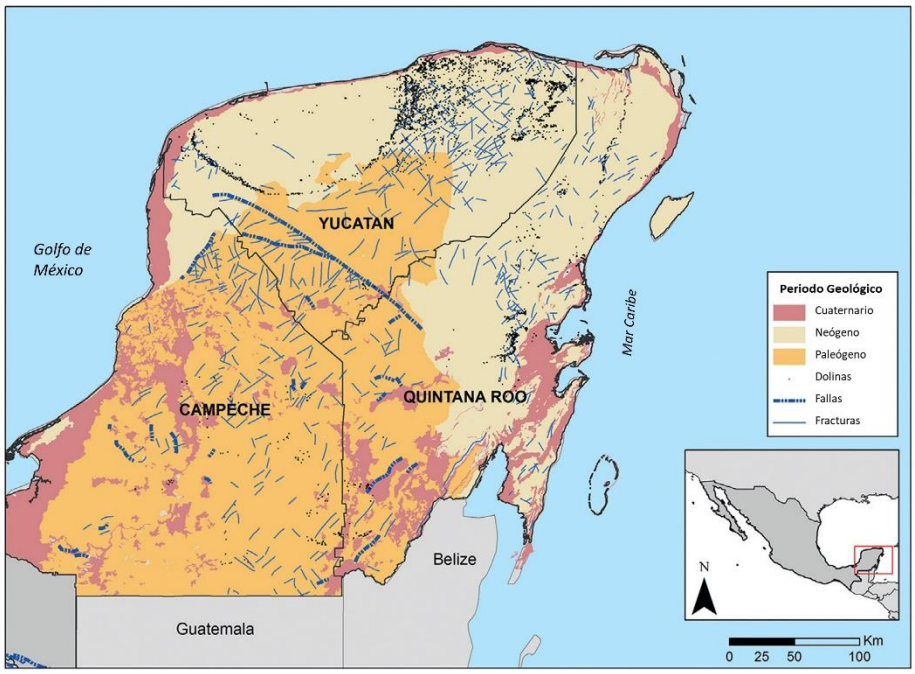


FIGURA 7. GEOLOGÍA DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. TOMADO DE ARCEGA-CABRERA ET AL. 2022.

El agua subterránea de la Península circula desde el sur hacia la costa, donde descarga en Celestún en el extremo noroeste del anillo de cenotes, y Dzilam de Bravo en el extremo noreste del anillo de cenotes (Figura 8**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

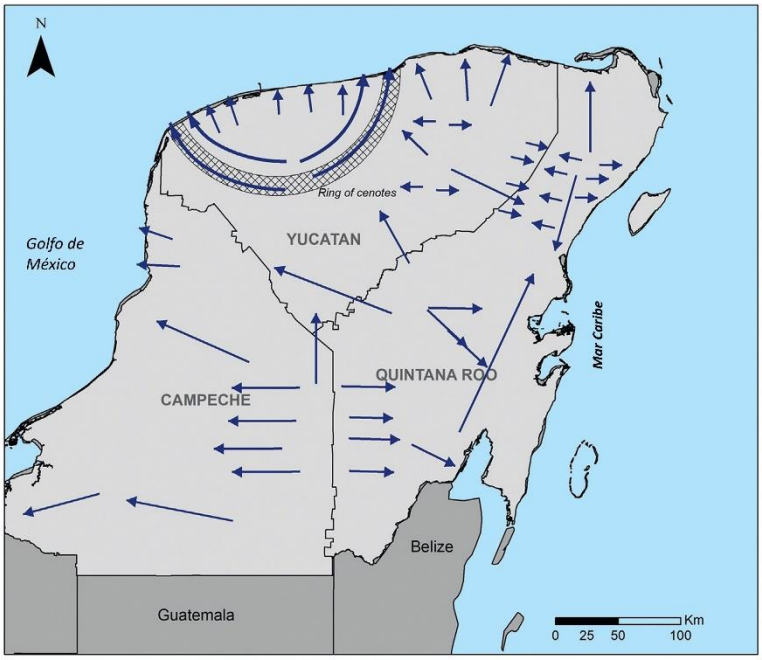


FIGURA 8. FLUJO REGIONAL GENERAL DEL AGUA SUBTERRÁNEA DEL ACUÍFERO DE LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. TOMADO DE: ARCEGA-CABRERA ET AL. 2022.

El flujo de aguas subterráneas conecta hidrológicamente toda la península proporcionando agua dulce desde el interior hasta la zona costera (ver Figura 10 como ejemplo), que es de gran relevancia para los sistemas costeros. El agua dulce fluye subterráneamente hacia la costa a través de la descarga submarina de aguas subterráneas (DAS), y dicha DAS de los sistemas kársticos puede representar el 12% de la descarga global al océano (Beck et al., 2013). La mezcla del agua dulce meteórica y el mar proximal puede crear condiciones biogeoquímicas y de karstificación que influyen en el ciclo del carbono costero y en el funcionamiento de los ecosistemas (Brankovits et al., 2020). La variabilidad de la tasa y la estacionalidad de la mezcla puede verse modificada por los cambios medioambientales locales (por ejemplo, la variabilidad de las precipitaciones, los fenómenos extremos y el desarrollo antropogénico).

En general, los cenotes costeros de los sistemas kársticos reciben la influencia de las mareas y están abiertos desde el punto de vista hidrográfico (Beddows et al., 2007). Sin embargo, pueden ser relativamente estáticos en términos de flujo físico del agua (Yao et al., 2020), lo que permite una buena preservación de los archivos sedimentarios. La columna de agua de los cenotes está generalmente estratificada por salinidad en tres capas de agua: una lente superior de agua dulce a ligeramente salobre, una zona de mezcla de transición y una capa basal de agua subterránea salina (Beddows et al., 2007; van Hengstum et al., 2016; van Hengstum et al., 2018; van Hengstum et al., 2020).

Diversas investigaciones se han enfocado en estudiar los constituyentes elementales disueltos y/o la comunidad microbiana, revelando cambios bruscos de potencial redox, quimiosíntesis y cambios complejos en el ensamble microbiano que varían en relación con la mezcla y estratificación de la capa de agua (Humphreys, 1999; Socki et al., 2002; Seymour et al., 2007; González et al., 2011; Haas et al., 2018; Ritter et al., 2019; Björnerås et al., 2020; Yao et al., 2020). Además, en un cenote inundado dentro del Mar de China Meridional (Yongle Blue Hole), se encontró que el carbono orgánico en la masa de agua estratificada más profunda tenía >6,800 años y el carbono inorgánico >8,270 años (Yao et al. 2020), lo que implica que tales sistemas pueden ciclar y almacenar carbono durante largos períodos de tiempo, de ahí su importancia como sistemas de carbono azul.

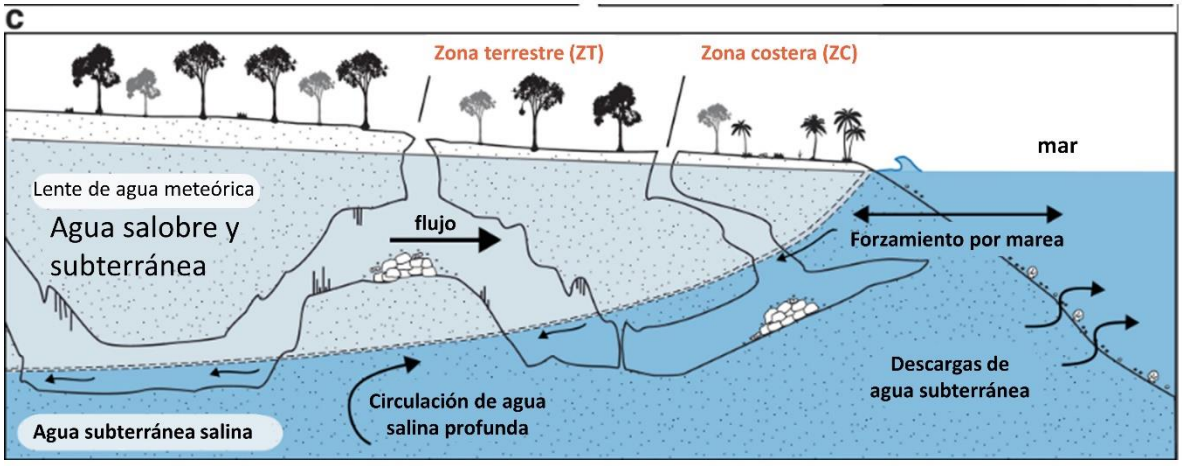


FIGURA 9. CONEXIONES INTERIORES Y COSTERAS A TRAVÉS DE AGUAS SUBTERRÁNEAS Y CONDUCTOS CÁRSTICOS (PASADIZOS DE CUEVAS). TOMADO DE: BRANKOVITS ET AL. 2022.

Cenotes

El término cenote es de origen maya "Tso'ono'ot o d'zonot", que significa "caverna con agua". Actualmente el término cenote se utiliza para designar cualquier espacio subterráneo con agua y conexión con el exterior. Los cenotes son sistemas acuáticos complejos generados por la disolución de carbonatos y otros minerales de la roca, por lo que geológicamente también se les denomina lagos de disolución (Monroy-Ríos, 2016). Beddows et al. (2007) estiman que existen más de 7000 cenotes en la península (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). Los cenotes son importantes para la conservación de los recursos, el clima y el turismo local. El inventario de cenotes se realiza mediante una combinación de expediciones científicas, investigación de datos satelitales (Google Earth) y buzos de cuevas (por ejemplo, Quintana Roo Speleological Survey), pero aún queda por explorar la mayor parte.

TABLA 1. CENOTES Y CUEVAS DISTRIBUIDOS POR REGIÓN EN LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. TOMADO DE ARCEGA-CABRERA ET AL. (2022).

REGIÓN	TOTAL	ABIERTO	SEMIABIERTO	CERRADO	CUEVA
REGIÓN I: OCCIDENTAL	261	139	13	93	16
REGIÓN II: NOROESTE	340	88	59	183	10
REGIÓN III: CENTRO	352	121	85	125	21
REGIÓN IV: COSTA CENTRAL	144	87	24	30	3
REGIÓN V: NORESTE	464	285	53	107	19
REGIÓN VI: ESTE	553	260	89	170	34
REGIÓN VII: SUR	127	34	19	26	48

	2241	**1014**	**342**	**734**	**151**

Los cenotes son los rasgos geológicos representativos de la llanura yucateca. Son formaciones desarrolladas a partir de procesos de disolución, colapso y formación dentro de roca caliza, influenciados por factores como el clima, la temperatura, el tiempo, la vegetación circundante, la acción de la lluvia y el flujo de agua subterránea. La disolución de la roca es una mezcla de tres factores principales: el agua de lluvia acidificada tanto por el dióxido de carbono (CO_2) del aire (Figura 6**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), la descomposición de la materia orgánica del suelo, que a su vez, al mezclarse con el agua salada aumenta su poder corrosivo, y por último, la descomposición biológica donde algunas bacterias descomponen la materia orgánica produciendo ácido sulfhídrico (Beddows & Blanchon, 2007; Eyre et al., 2014), que al entrar en contacto con las capas superficiales que contienen un poco de oxígeno disuelto, transforma el ácido sulfhídrico a ácido sulfúrico (H_2SO_4), que es un ácido fuerte con un gran efecto corrosivo sobre la roca caliza.

Los cenotes más jóvenes (denominados lóticos) están interconectados con el agua subterránea a través de fracturas y grietas de disolución, mientras que en los cenotes más antiguos (denominados lénticos) el agua podría estar estancada debido a la sedimentación y al bloqueo de esas fracturas (Schmitter-Soto et al., 2002). Estos últimos suelen estar turbios y estratificados térmica y químicamente. Suelen ser ricos en oxígeno en la masa de agua dulce y pobres en oxígeno en las zonas ricas en restos orgánicos, ya sea en el fondo de la cueva o en la haloclina estratificada por densidad (Arcega-Cabrera et al., 2022). Es probable que la posición isleña/costera de los cenotes también pueda afectar las tasas de sedimentación y la actividad biogeoquímica (Tamalavage et al., 2023).

El accidente geológico más relevante de la península es el conocido como anillo de cenotes (AC) (Figura 10**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) que consiste en una alineación semicircular de cenotes con un diámetro de 180 km y con una altitud promedio de 13 m. Es un rasgo geológico que funciona como fuente de agua y como nodos del sistema fluvial subterráneo que canaliza el agua hacia la costa (Steinich y Marín, 1996, Perry et al., 1989, Marín et al., 2000, Pérez-Ceballos et al., 2012). La formación de este impresionante anillo está relacionada con el cráter de impacto del asteroide Chicxulub hace ~65 millones de años (Perry et al., 1995) pero el proceso de formación de los cenotes (karstificación) se remonta a apenas unos 20 millones de años. El AC se extiende hacia el sureste desde Celestún y hasta Dzilam en el noreste formando un gran arco a través de la mitad del estado de (Alcocer et al., 1999). Alrededor del AC se desarrollan numerosas actividades productivas y domésticas en ausencia de sistemas de tratamiento de aguas residuales o alcantarillado (Arcega-Cabrera et al., 2014).

En este sentido, la zona de intervención propuesta por el proyecto ACCIÓN deja fuera al anillo de cenotes y también a la zona con mayor número de cenotes de Yucatán, conocida como la zona de la viruela ubicada en la parte noreste del estado, y fuera del anillo de cenotes. En las siguientes

secciones se mostrará el potencial de captura y la relevancia de los cenotes como sistema de carbono azul, por lo tanto, es altamente recomendable ampliar la zona de ACCIÓN.

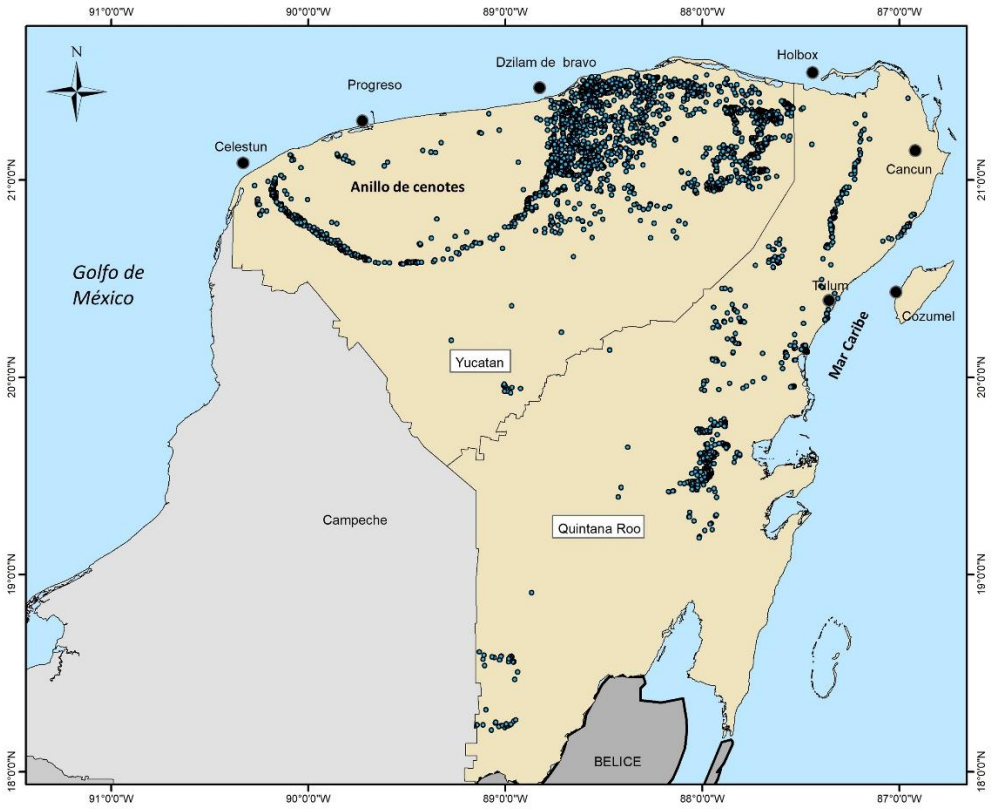


FIGURA 10. EL ANILLO DE CENOTES Y OTRAS ZONAS DE ALTA DENSIDAD DE CENOTES EN LA PENÍNSULA DE YUCATÁN. TOMADO DE: ARCEGA-CABRERA ET AL., 2022.

Disolución de la roca caliza acelerada antropogénicamente

Es de gran relevancia evaluar cuantitativamente el impacto de los ácidos sulfúrico y nítrico antropogénicos en la disolución de carbonatos y la capacidad de captura de carbono bajo condiciones de flujo base del acuífero, y analizando la hidroquímica del agua subterránea en el acuífero kárstico de Yucatán, ya que un cenote es un sistema complejo que responde a las condiciones naturales, pero también a aquellos forzamientos antropogénicos sobre su sistema.

La captura de carbono en un cenote puede ser sobreestimada cuando la reacción natural de disolución de la caliza con el ácido carbónico está influenciada por los protones de los ácidos sulfúrico y nítrico antropogénicos, que pueden reducir la capacidad de captura de carbono (Xie et al., 2021), que es una parte importante del almacén de carbono faltante en los modelos actuales (Liu et al., 2010; Martin, 2017), y desempeña un papel importante en el ciclo global del carbono y el cambio climático (Xie et al., 2021).

En el modelo actual del ciclo global del carbono, la contribución de los ácidos sulfúrico y nítrico implicados en la disolución del carbonato no se aborda en su totalidad (Liu et al., 2010; Martin, 2017). Sin embargo, el uso creciente de agroquímicos, los vertidos de aguas residuales y el aumento

de la lluvia ácida con el desarrollo de la agricultura, la urbanización y la industrialización promueven una mayor presencia de ácidos sulfúrico y nítrico en las aguas subterráneas, lo que incrementa la disolución química del carbonato (Martin, 2017; Zhu et al., 2019; Xu et al., 2021).

Los ácidos sulfúrico y nítrico que participan en la disolución del carbonato también pueden generar HCO_3^- que se deriva totalmente del carbonato y por ende no hay secuestro de CO_2. Por lo tanto, la disolución del carbonato por los ácidos sulfúrico y nítrico puede considerarse una "fuente" de CO_2 para la atmósfera sin ninguna contraparte de almacenamiento atmosférico de rápido equilibrio (Martin, 2017; Xu et al., 2021).

El HCO_3^- producido por la disolución de carbonatos por ácidos sulfúrico y nítrico ha sido reportado para diversas cuencas kársticas (Calmels et al., 2007; Zhang et al., 2007; Perrin et al., 2008; Huang et al., 2017; Zhu et al., 2019), y puede representar el 11%-40% del total de HCO_3^- en el agua kárstica (Jiang, 2013; Yu et al., 2016; Huang et al., 2017), lo que indica que el flujo de almacén de carbono kárstico puede disminuir notablemente hasta en un 40%, lo que significa que la contribución de la disolución de carbonatos por ácido carbónico al total de HCO_3^- en aguas subterráneas disminuye, generando un desequilibrio en la captura de CO_{2atm}.

Sin embargo, el papel estos ácidos procedentes de actividades antropogénicas, en la disolución de carbonatos sigue siendo a menudo ignorado tanto local como globalmente, y el cálculo del flujo de captura de carbono kárstico no tiene en cuenta el HCO_3^- derivado de la disolución de carbonatos por estos ácidos, sino que asume que todo el HCO_3^- se deriva de la disolución de carbonatos por el ácido carbónico (Yuan, 1997; Liu y Zhao, 2000; Liu et al., 2010). El impacto de los ácidos sulfúrico y nítrico procedentes de actividades antropogénicas que participan en la disolución del carbonato en los ciclos del carbono regionales y mundiales sigue siendo poco conocido (Zhang et al., 2020; Wang et al., 2020).

Almacenamiento potencial en sistemas de cenotes

El secuestro de carbono en los sedimentos es un factor importante a la hora de evaluar si los cenotes actúan como fuente o almacén de carbono. En los sistemas marinos, la fase particulada de la materia orgánica (MOP) es un componente importante del ciclo del carbono que sigue el camino de la transformación de la MO. La materia orgánica particulada puede proceder del paisaje circundante (materia terrestre y/o suelos) o producirse *in situ.* Las partículas de MOP se hunden desde las aguas superficiales, a menudo transformadas (remineralizadas) en su camino hacia las aguas más profundas. Con el tiempo, una fracción de la MOP inicialmente introducida o producida puede llegar a conservarse en los sedimentos, lo que puede depender del tipo (estructura molecular) y de la rapidez con que la MOP entre en el sistema acuático. Es posible que, dentro de este proceso, el carbono pueda secuestrarse en los ecosistemas de carbono azul durante largos periodos de tiempo.

La composición de la MOP se transforma (degrada) a través de procesos biogeoquímicos en la columna de agua en su camino hacia los sedimentos, incluido el consumo por parte del zooplancton heterótrofo y las bacterias. La mayor parte de la MO es remineralizada a CO_2 durante su exportación a los sedimentos (Lee et al., 2004). Como algunos componentes de la MOP son más resistentes a la

degradación que otros (dependiendo de la fuente) y la diversidad estructural de los compuestos de la MOP es enorme, los estudios que intentan caracterizar la MOP de la columna de agua y la MO sedimentaria pueden ser útiles para resolver la eficiencia con la que los sistemas marinos ciclan el carbono (Kharbush et al., 2020). La MO que no se remineraliza en la columna de agua y se acumula como MO sedimentaria es degradada por la comunidad microbiana según una serie de procesos termodinámicos regulados que utilizan oxígeno, nitrato, manganeso, hierro y sulfato como aceptores terminales de electrones, hasta que el único CO_2 disponible se reduce a CH_4 (Froelich et al., 1979; Whiticar, 1999) (Figura 11**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

El CH_4 se produce microbianamente (metanogénesis microbiana) a partir de la descomposición de la MO en sedimentos anóxicos de agua dulce y marinos (Reeburgh, 2007; Naqvi et al., 2010; Oswald et al., 2017). En sistemas acuáticos sanos, la comunidad microbiana o "biofiltro" de la columna de agua y los sedimentos puede limitar el flujo de CH_4 producido a la atmósfera (Naqvi et al., 2010). El CH_4 en los sistemas acuáticos no solo puede proceder de un flujo hacia la columna de agua procedente de la descomposición de la MO en los sedimentos, sino también de fuentes microbianas que han sido transportadas al sistema, y del CH_4 producido *in situ* en toda la columna de agua (Gelesh et al., 2016). Entre los principales factores de control del flujo de CH_4 de un sistema acuático a la atmósfera se encuentran los cambios de temperatura, la salinidad y los aportes de carbono orgánico al sistema (Canuel et al., 2012).

La promoción o restricción del ciclo de la MO (que contribuye aún más a la variabilidad de las concentraciones de COD y COP) también puede verse afectada por la karstificación (a través de entradas subsiguientes de MO o disolución química) e influir aún más en el secuestro o generación de carbono adicional en los cenotes.

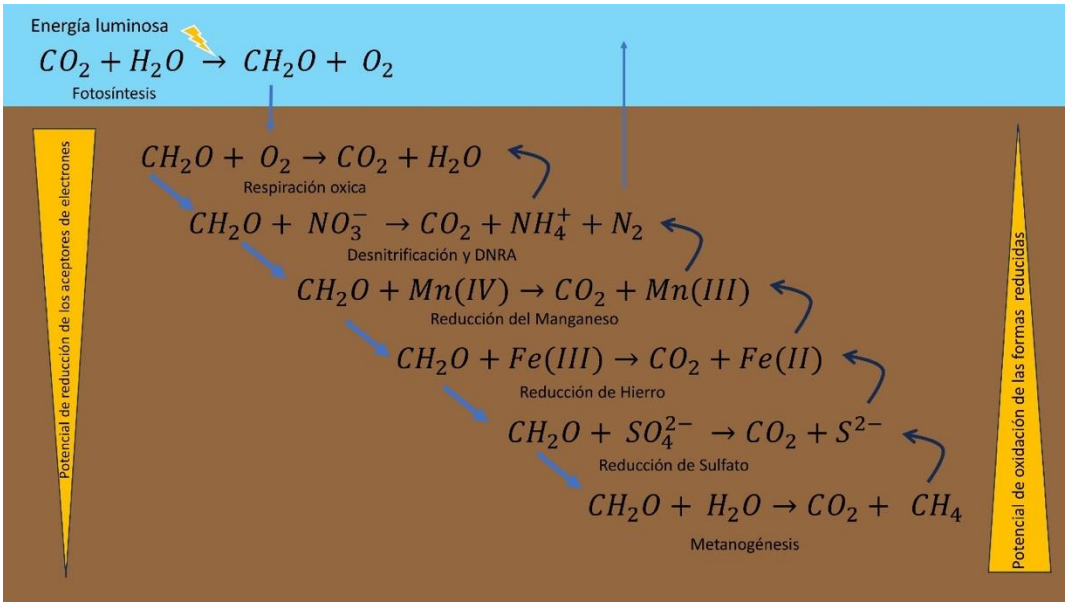


FIGURA 11. SECUESTRO O GENERACIÓN DE CARBONO ADICIONAL EN AMBIENTES KÁRSTICOS. TOMADO DE: POHLMAN, 2011.

Entonces, la captura de CO_{2atm} en un cenote tiene componentes abióticos y bióticos, entre los cuales destaca la captura por la columna de agua. El sistema integral de captura de carbono se constituye por la columna de agua + productores y calcificadores presentes + sedimentos, y en tiempos geológicos la formación de roca caliza, esto, tanto para carbono inorgánico como orgánico. Existen algunos estudios regionales sobre el carbono orgánico en sedimentos, sin embargo, no hay ninguno para el carbono inorgánico en la columna de agua y por ende se desconoce su magnitud, variabilidad entre sitios y afectaciones que pueda tener por actividad antrópica, esto, aunque constituye al menos la tercera parte del sistema de captura. Por ello, la presente consultoría dirige sus esfuerzos a determinar la captura de CO_{2atm} por parte del sistema kárstico (abiótico) y su equivalencia de mitigación global.

Objetivos

General

Identificar el potencial de mitigación de los cenotes y su condición de almacén o fuente de CO_{2atm} y el proceso probable asociado a esta condición para proponer una serie de acciones que podrían mitigar la karstificación acelerada en Yucatán.

Particular

- Seleccionar seis cenotes de la reserva hidrogeológica (anillo de cenotes-AC) para implementar la metodología propuesta y evaluar la karstificación acelerada.
- Determinar pH, oxígeno disuelto (OD), saturación de oxígeno (%OD), temperatura (T), conductividad (C), potencial de oxidación-reducción (ORP), sólidos totales disueltos (TDS), alcalinidad (Alk), dureza (H), iones mayores (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, SO_4^{2-}, Cl^{-}), nutrientes (NO_3, NO_2, NH_4, PO_4^{3-}, SiO_4), $\delta\ C^{13}_{DIC}$ (‰), δ^2 H(‰), δ^{18} O(‰), $\delta\ N^{15}_{NO3}$ (‰), $\delta\ O^{18}_{NO3}$ (‰), δ^{11} B (‰) para caracterizar cada cenote estudiado.
- Determinar el estado trófico aproximado.
- Identificar la karstificación acelerada.
- Analizar espacialmente la probable relación entre uso del suelo-flujo general-cenote con el proceso acelerado de karstificación.
- Proponer acciones recomendadas para mitigar la karstificación acelerada.

Metodología

Muestreo

Las muestras se recogieron en la época de secas, por lo tanto, el agua subterránea suministrada por el agua de lluvia tiene para esta época un tiempo de residencia mayor en el acuífero. Esto nos permite estudiar el progreso de la disolución química y el ciclo del carbono en cenotes bajo equilibrio termodinámico, y con ello comprender mejor los procesos de disolución química y la captura de carbono asociada (Xie et al., 2021). Los lugares de muestreo se observan en la (Figura 12).

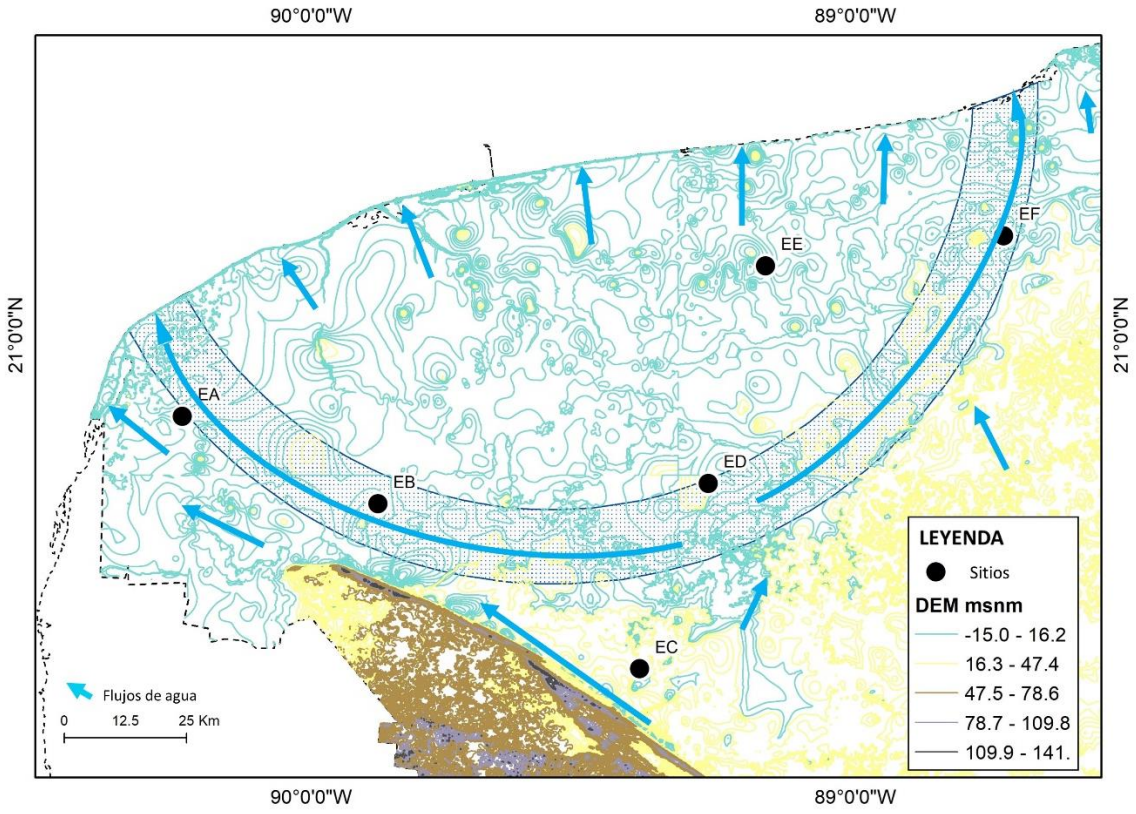


FIGURA 12. ZONA DE ESTUDIO EN LA QUE SE OBSERVAN LOS LUGARES DE MUESTREO (PUNTOS NEGROS EA-EF), EL MODELO DIGITAL DE ELEVACIÓN (VÉASE LA LEYENDA DEL MAPA) Y EL FLUJO GENERAL DE AGUAS SUBTERRÁNEAS (FLECHAS). ELABORACIÓN PROPIA.

La disolución química en la estación húmeda puede verse afectada cinéticamente (West et al., 2005; Sun et al., 2019), y la correlación entre los contenidos de HCO_3^- y los valores isotópicos de carbono puede ser imprecisa (Liu et al., 2007; Wang et al., 2020). Por lo tanto, las muestras de este estudio se recogieron en la estación seca. Pero, para entender completamente el proceso de disolución química en Yucatán sería de gran relevancia determinar también las variaciones temporales de la

química del agua y los valores isotópicos con una frecuencia típica de intervalo de muestreo estacional/mensual, incluyendo la temporada activa de huracanes.

Una vez colectadas las muestras se procedió a su envío a los laboratorios de 1) Ciencias Ambientales Costeras de la Unidad de Química en Sisal, Facultad de Química, UNAM; 2) Laboratorio del Centro de Hidrogeología de la Universidad de Málaga (CEHIUMA) y 3) al grupo MAiMA de la Universidad de Barcelona, éstos últimos dos en España.

Estos tres laboratorios llevaron a cabo la determinación de las variables mencionadas en los objetivos de la presente consultoría.

Resultados

Los resultados de los 6 cenotes seleccionados se muestran en (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**)

TABLA 2. RESULTADOS DE TODAS LAS VARIABLES MEDIDAS (FISICOQUÍMICAS, QUÍMICAS E ISOTÓPICAS) EN LOS 6 CENOTES SELECCIONADOS EN YUCATÁN.

Variables / Página web	Cenotes seleccionados en Yucatán					
	EA	**EB**	**CE**	**ED**	**EE**	**EF**
pH	7.19	8.13	7.36	7.06	6.97	8.07
OD (mg/L)	3.74	7.23	0.2	2.5	1.45	3.14
%OD	46.1	93.9	2.4	30.3	17.4	39.7
C (µS/cm)	3854	3239	589	1377	1382	1965
T (ºC)	25.6	28.2	23.3	24.6	24.3	27.2
Redox (mV)	157.3	93.3	-146	157	140	84.2
TDS (mg/L)	2476	1982	390.5	903.5	910	1228.5
K^+ (mg/L)	13.6	10.1	9.9	2.9	5.8	9.5
Na^+ (mg/L)	394.2	291.0	23.6	71.9	102.7	172.6
Ca^{++} (mg/L)	154.7	137.0	53.4	106.1	115.3	75.2
Mg^{++} (mg/L)	75.5	72.0	11.2	45.7	22.2	53.9
NH_4^+ (mg/L)	<LD	0.01	0.1	0.1	<LD	0.2

Variables/ Sitio	**Cenotes seleccionados en Yucatán**					
	EA	**EB**	**CE**	**ED**	**EE**	**EF**
Cl^- (mg/L)	648.4	477.4	34.3	119.5	157.0	297.3
SO_4^{--} (mg/L)	263.4	308.8	28.3	18.8	20.8	29.2
HCO_3^- (mg/L)	408.4	359.9	205.2	483.5	399.1	377.2
NO_3^- (mg/L)	10.2	8.5	0.8	20.3	15.3	0.6
NO_2^- (mg/L)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PO_4^{3-} (mg/L)	<LD	<LD	1.0	<LD	<LD	<LD
SIc	0.319	1.172	-0.084	0.216	0.085	0.966
δC^{13}_{DIC} (‰)	-10.90	-7.39	-15.15	-11.87	-4.91	-12.23
pCO_2 (ppmv)	18786.48	1766.15	7365.91	32427.60	33307.98	2281.67
Tz+ meq/L	31.43	25.69	4.87	12.27	12.20	15.94
Tz- meq/L	30.61	25.91	4.93	12.01	11.65	15.18
NICB	1.33	-0.44	-0.60	1.04	2.35	2.44
$\delta^2 H$ (‰)	-24.02	-20.08	-0.54	-25.97	-28.84	13.62
$\delta^{18} O$ (‰)	-4.33	-3.26	-1.27	-4.73	-5.09	3.66
δN^{15}_{NO3} (‰) (vs. AIR)	10.6	9.3		7.1	7.4	
δO^{18}_{NO3} (‰) (vs. V-SMOW)	11.3	9.6		7	7.6	
δB^{11}	*	*	*	*	*	*

T Estado trófico aprox.	**Eutrófica**	**Intermedio**	**Potencialmente eutrófica**	**Sin contaminar**	**Sin contaminar**	**Intermedio**
TAS	HCO_3^- Cl	Mixta	HCO Mg-Ca_3^-	HCO Mg-Ca_3^-	HCO -Mg-Ca^3	Mixta
A %	103.99	107.66	12.67	25.16	27.66	49.01
B %	108.30	116.59	6.76	14.39	16.05	32.46
C%	-3.99	-7.66	87.33	74.84	72.34	50.99
D%	-8.30	-16.59	93.24	85.61	83.95	67.54

(1) NICB = balance de carga inorgánica normalizado = $(TZ^+ - TZ^-)/(TZ^+ + TZ^-) * 100\%$, donde TZ^+ y TZ^- son carga catiónica y aniónica, respectivamente.

(2) A: Contribución a la disolución de carbonatos por ácido sulfúrico y ácido nítrico a $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ total en las aguas subterráneas.

(3) B: Contribución a la disolución de carbonatos por ácido sulfúrico y ácido nítrico al total de HCO_3^- en las aguas subterráneas.

(4) C: Contribución de la disolución de carbonatos por ácido carbónico a $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ total en las aguas subterráneas.

(5) D: Contribución de la disolución de carbonatos por ácido carbónico al total de HCO_3^- en aguas subterráneas

(6) <LD por debajo del límite de detección

(7) T Estado trófico aproximado de O'Boyle et al. (2013)

(8) Tipo de agua subterránea TAS. HCO_3 -Cl = bicarbonatada-clorada, Mixta, HCO_3 -Mg = bicarbonatada-magnésica

* Resultados pendientes de entrega por el laboratorio de análisis.

Los valores de pH de las muestras de agua subterránea oscilaron entre 6,97 y 8,13, con un valor medio de 7,46. A excepción de EE, todas las muestras tenían valores de pH superiores a 7, lo que refleja el control de la disolución por carbonatos. Los valores de SIc de las muestras de agua subterránea oscilaron entre -0,084 y 1,172 con un valor medio de 0,45, y la mayoría de los valores se aproximaron a 0, lo que indica que la interacción agua-roca dentro del acuífero es extensa y ha alcanzado el equilibrio.

La carga catiónica total ($TZ^+ = Na^+ + K^+ + 2Mg^{2+} + 2Ca^{2+}$) de las aguas subterráneas osciló entre 4,9 y 31,4 meq/L con un valor medio de 17,05 meq/L, y la carga aniónica total ($TZ- = Cl^- + 2SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-$) varió entre 4,9 y 30,61 meq/L con un valor medio de 16,72 meq/L. El total de cationes

disueltos y el total de aniones disueltos se equilibraron dentro de ± 1,02% del equilibrio de carga inorgánica normalizado.

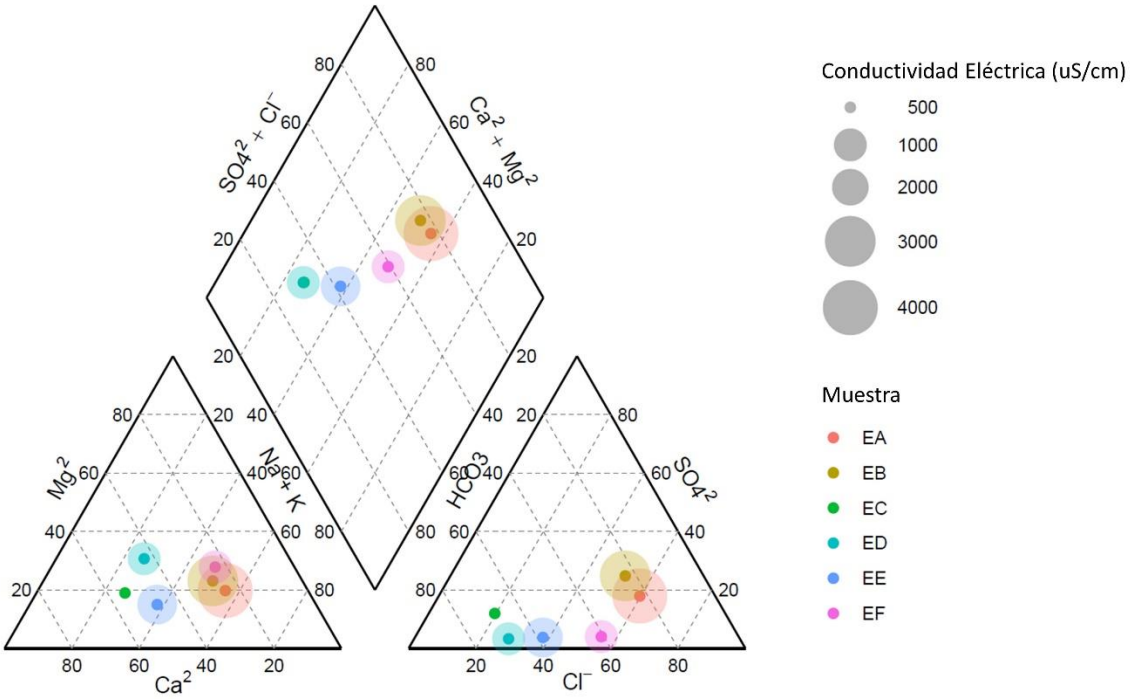


FIGURA 13. DIAGRAMA DE PIPER DE LOS SEIS CENOTES SELECCIONADOS EN YUCATÁN.

(NICB), y NICB es cercano a cero para la mayoría de las muestras (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), lo que demuestra que la incertidumbre analítica de este estudio fue muy pequeña. Esto demuestra que la contribución de los ligandos orgánicos no fue significativa para el balance de carga.

Las concentraciones de Ca^{2+} en las muestras de agua subterránea oscilaron entre 53,4 y 154,7 mg/L, con un valor medio de 106,95 mg/L. Las concentraciones de Mg^{2+} en las muestras de agua subterránea variaron de 22,2 a 75,5 mg/L, con un valor medio de 46,75 mg/L. El Ca^{2+} y el Mg^{2+} representaron conjuntamente el 36,1%-67% del total de cationes. El HCO_3^- fue el anión más abundante en las muestras de agua subterránea (con excepción de las muestras EA y EB donde el Na^+ es el más abundante) con concentraciones que oscilaron entre 205,2 y 483,5 mg/L (valor medio de 372,2 mg/L), representando el 30,7%-76,4% del total de aniones. El SO_4^{2-} en las muestras de agua subterránea osciló entre 18,8 y 308,8 mg/L con un valor medio de 111,5 mg/L. El Cl^- varió de 34,3 a 648,4 mg/L con un valor medio de 289 mg/L. Las concentraciones de Na^+ variaron de 23,6 a 394,2 mg/L con un valor medio de 176 mg/L. Las concentraciones de NO_3^- y K^+ en las aguas subterráneas fueron bajas, oscilando entre 0,6 y 20,3 mg/L (valor medio de 9,3 mg/L) y entre 2,9 y 13,6 mg/L (valor medio de 8,6 mg/L) respectivamente. Los tipos hidroquímicos de Ca/Mg-HCO_3 para la mayoría de las muestras de agua subterránea sugieren que la disolución de carbonatos controla principalmente la composición química y las especies.

Las muestras de pCO_2 (ppmv) oscilaron entre 1766,2 y 33308 con un valor medio de 15989,3 ppmV. El δ^2 H (‰) mostró valores de -28,84‰ a 13,62‰ con una media de -14,3‰. El δ^{18} O (‰) osciló entre -5,09‰ y 3,66‰ con un valor medio de -2,5‰. Los valores δC^{13}_{DIC} (‰) de las muestras de aguas subterráneas oscilaron entre -15,15‰ y -4,91‰ con un valor medio de -10,4‰. El δN^{15}_{NO3} (‰) (frente a AIR) osciló entre 7,1‰ y 10,6‰ con una media de 8,6 ‰. La δO^{18}_{NO3} (‰) (frente a V-SMOW) en aguas subterráneas mostró una variación de 7‰ a 11,3‰ con una media de 8,9 ‰.

El estado trófico aproximado (O'Boyle et al., 2013) muestra que el sitio EA tiene una condición eutrófica, el sitio AC muestra una condición potencialmente eutrófica, los sitios EB y EF tienen una condición trófica intermedia, y los sitios AD y AF no están contaminados.

Discusión

El Ca^{2+}, el Mg^{2+} y el HCO_3^- de los cenotes seleccionados proceden principalmente, aunque no en su totalidad, de la disolución de carbonatos. Cuando la disolución de carbonatos está controlada por la vía natural de ácido carbónico, la relación equivalente $[Ca^{2+} + Mg^{3-}]/[HCO^{2+}]$ debería ser cercana a 1. Sin embargo, esta relación osciló entre 0,31 y 0,58, lo que demuestra que las rocas carbonatadas han sido disueltas por ácido carbónico, pero también otras fuentes de ácido están contribuyendo significativamente a la disolución de carbonatos.

Cuando la disolución de carbonatos está gobernada únicamente por los ácidos carbónico, sulfúrico y nítrico, la relación equivalente $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^- + SO_4^{2-} + NO_3^-]$ debe ser 1. La Figura 14 muestra que las proporciones equivalentes de $[Ca^{2+} + Mg_3^-]/[HCO^{2+} + SO_4^{2-} + NO_3^-]$ en todos los cenotes fueron aproximadamente iguales a 1, lo que sugiere que el exceso calculado de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$ fue compensado por $[SO_4^{2-} + NO_3^-]$. Esto demuestra que los ácidos nítrico y sulfúrico también desempeñan un papel importante en la disolución de carbonatos.

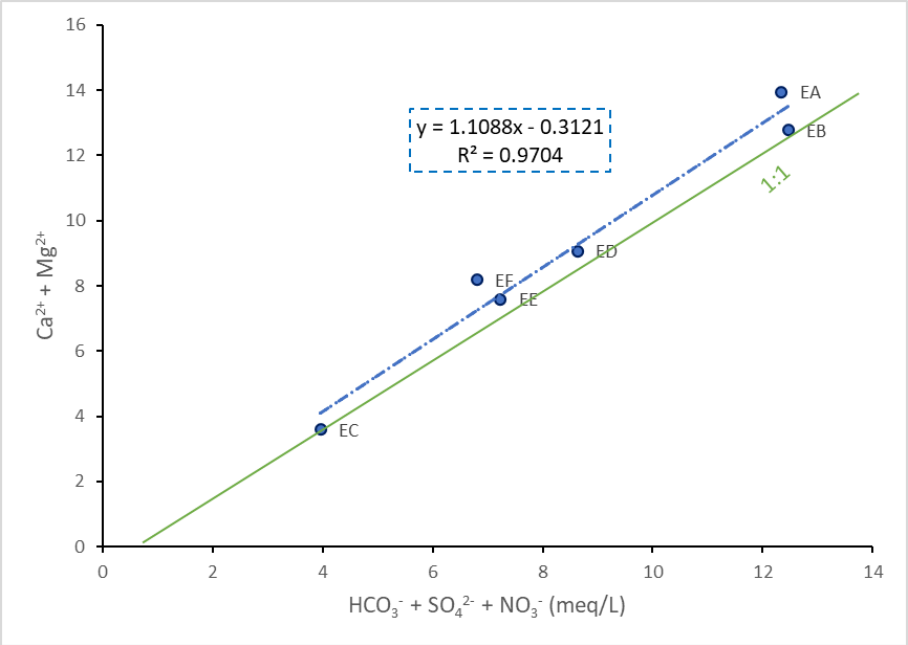


FIGURA 14. COVARIACIÓN EN CENOTES DE YUCATÁN.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 14: Co-variación de $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ meq/L y $(HCO_3^- + SO_4^{2-} + NO_3^-)$ meq/L en cenotes de Yucatán.

Además, las concentraciones equivalentes de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]$ y $[HCO_3^- + SO_4^{2-} + NO_3^-]$ mostraron una correlación de $R^2 = 0,9704$, con una pendiente correspondiente de 1,108 (Figura 14), que se aproxima a 1, lo que sugiere que la disolución de carbonatos está controlada en diferentes proporciones por la contribución de los ácidos carbónico, sulfúrico y nítrico.

Las proporciones equivalentes de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$ y $[SO_4^{2-}]/[HCO_3^-]$ de la Figura 15 muestran que los cenotes se distribuyen entre tres extremos: disolución de carbonatos por ácido carbónico, disolución de carbonatos por ácido sulfúrico y disolución de carbonatos por ácido nítrico, esto

también se muestra por la tendencia positiva entre las concentraciones equivalentes de [Ca^{2+} + Mg^{2+}] y [SO_4^{2-} + NO_3^-] observadas en la Figura 16. Por lo tanto, el ácido nítrico y el ácido sulfúrico son relevantes para la disolución de carbonatos en los cenotes de Yucatán.

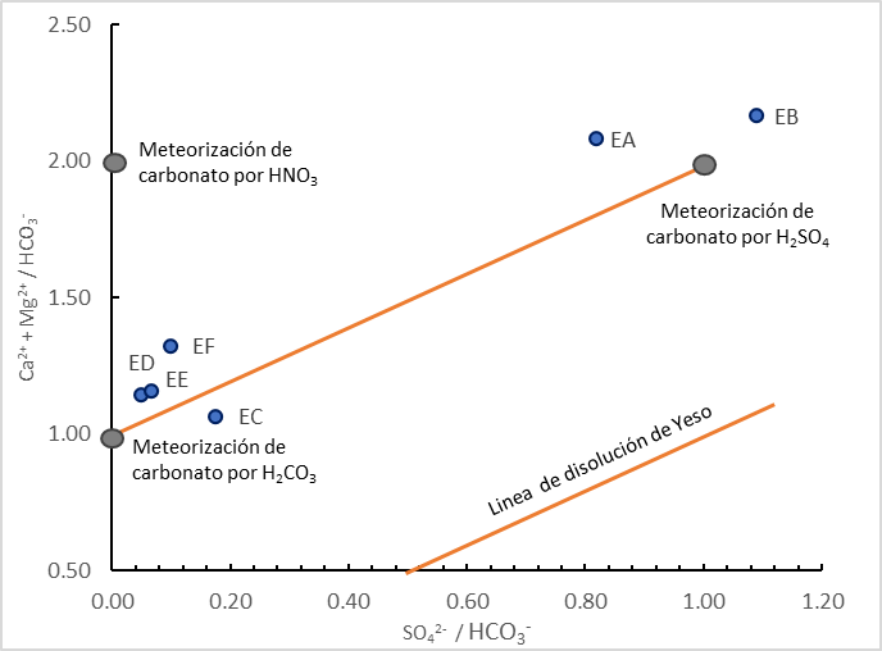


FIGURA 15. PROPORCIONES EQUIVALENTES EN CENOTES DE YUCATÁN.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 15: Relaciones equivalentes de [Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-] y [SO_4^{2-}]/[HCO_3^-] en cenotes de Yucatán. Los tres puntos grises representan los miembros finales de la disolución de carbonatos por los ácidos carbónico, sulfúrico y nítrico, respectivamente. La línea de disolución de yeso es de referencia.

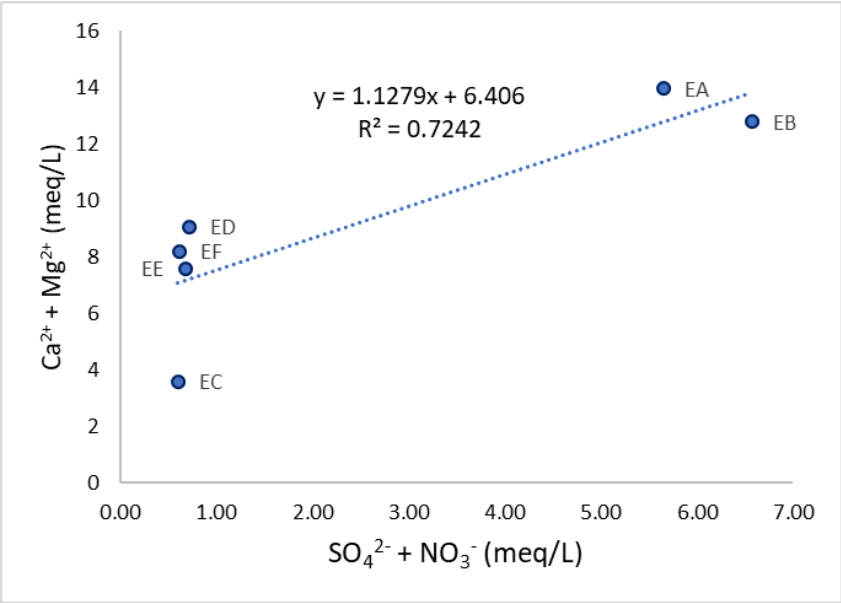


FIGURA 16. CO-VARIACIÓN DE CATIONES CALCIO Y MAGNESIO E IONES SULFATO Y NITRATO EN CENOTES DE YUCATÁN.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 16: Co-variación de [Ca^{2+} + Mg^{2+}] y [SO_4^{2-} + NO_3^-] en cenotes de Yucatán.

La presión parcial de CO_2 (pCO_2) en muestras de agua subterránea varió de 1766,2 a 33308 ppmv con un valor medio de 15989,3 ppmv (Tabla 2), que es 44 veces superior a los ~360 ppmv de la atmósfera (Cartwright, 2010). Nuestros valores coinciden con los de Liu et al. (1998), Li et al. (2002), y Yang et al., (2015) e indican un equilibrio entre agua de cenotes y pCO_2 en suelo.

En las zonas kársticas, el HCO_3^- tiene dos fuentes potenciales: el CO_2 del suelo y el lecho rocoso carbonatado. El CO_2 del suelo procede principalmente de la degradación de la materia orgánica y de la respiración de las raíces (Rasse et al., 2001).

Por lo tanto, la composición isotópica de carbono del CO_2 biogénico debería ser como la de la materia orgánica (Cerling et al., 1991; Clark y Fritz, 1997). En general, el valor δ^{13} C del CO_2 del suelo en zonas kársticas varía entre - 29,35‰ y - 18,26‰ (Zheng, 1999; Pan et al., 2002; Cao et al., 2011), mientras que las rocas carbonatadas marinas tienen un valor δ^{13} C cercano a 0‰ (Clark y Fritz, 1997; Telmer y Veizer, 1999).

Según Zhang et al (1995) el fraccionamiento de la composición isotópica del carbono entre el CO_2 del suelo y el HCO_3^- es de alrededor de + 9‰, por lo tanto, cuando el HCO_3^- resulta de la disolución de carbonatos con CO_2 del suelo, el valor teórico de δ^{13} C_{DIC} estaría entre - 20,35‰ y - 9,26‰ y representa el HCO_3^- producido a partir de la disolución de carbonatos por ácido carbónico únicamente. En los cenotes, el valor δ^{13} C_{DIC} más bajo fue de -15,5‰, pero la mayoría de los valores estaban más cerca o por encima del -9,26‰, lo que indica disolución de carbonatos por otros ácidos, esto se muestra claramente en la Figura 17.

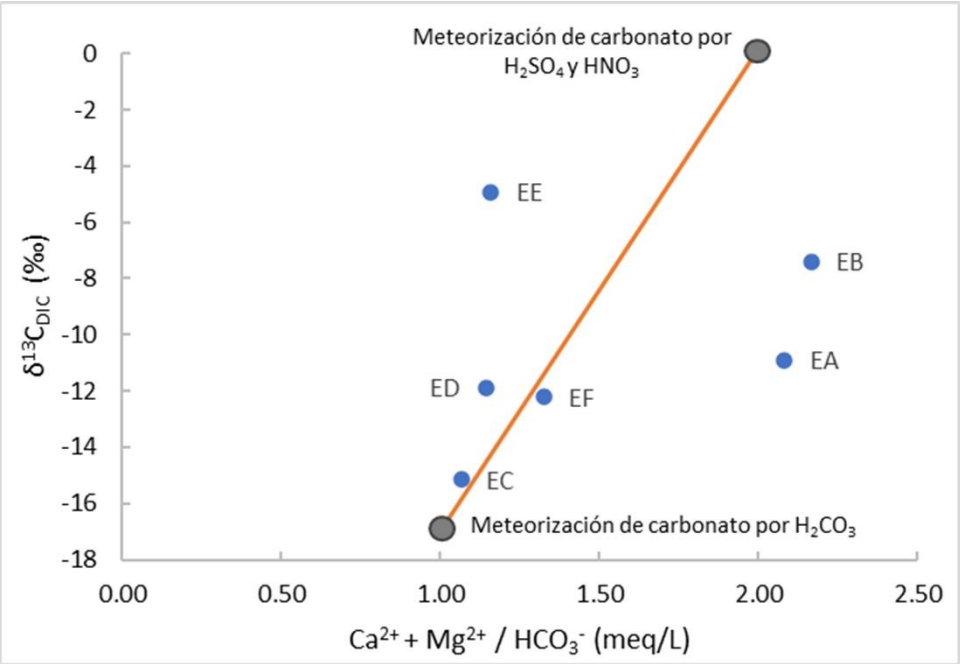


FIGURA 17. GRÁFICO DE PROPORCIONES EQUIVALENTES EN CENOTES DE YUCATÁN.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 17: Gráfico de δ C^{13}_{DIC} (‰) y proporciones equivalentes de $[Ca^{2+} + Mg^{2+}]/[HCO_3^-]$ (meq/L) en cenotes de Yucatán.

En cuanto a los procesos del agua en los cenotes, el gráfico δ^2 H (‰) vs δ^{18} O (‰) (Figura 18) muestra que todos los sitios con excepción de EF y en menor medida EB, se alinean con la línea meteórica global. Aunque no se ha medido el valor ponderado del agua de lluvia, los resultados en los sitios EA, EB, EE y ED mostraron que están recibiendo agua subterránea del acuífero y no presentan efectos de fraccionamiento isotópico, evaporación o mezcla con otras fuentes de agua más pesada (como el agua de mar).

El sitio EC se alinea con el GMWL, pero muestra valores cercanos a 0.0 lo que podría indicar mezcla con agua de mar, sin embargo, esto no es apoyado por los valores de conductividad (589 µS/cm) o el valor de Cl^- (34 mg/L). Esto podría ser el resultado de un proceso de evaporación, pero este lugar no coincide con una línea de evaporación teórica (m= 4-6). Por lo tanto, es probable que en este sitio haya una mezcla con agua más pesada como aguas residuales, esto último es apoyado por el valor de TOC (7.9) y la presencia de PO_4^{3-} (1.0 mg/L) que en aguas subterráneas kársticas está relacionado con aguas residuales, aporte de agroquímicos y también de asentamientos urbanos.

El sitio EF muestra un enriquecimiento isotópico anómalo y está alejado de la línea meteórica global, pero probablemente alineado con una línea de evaporación teórica. Una vez más la mezcla con agua de mar no es probable ya que mostraría un valor de 0,0, que es diferente del 13,6 para δ^2 H (‰) y 3,66 para δ^{18} O (‰). Además, la conductividad es de 1383 µS/cm.

El nitrato bajo en los sitios EF y EC podría ser el resultado de reacciones de desnitrificación a partir de aportes constantes de MO, aunque se necesita más investigación para demostrar plenamente

este proceso, pero los isótopos de nitrato no pudieron medirse en estos sitios debido a la baja concentración encontrada.

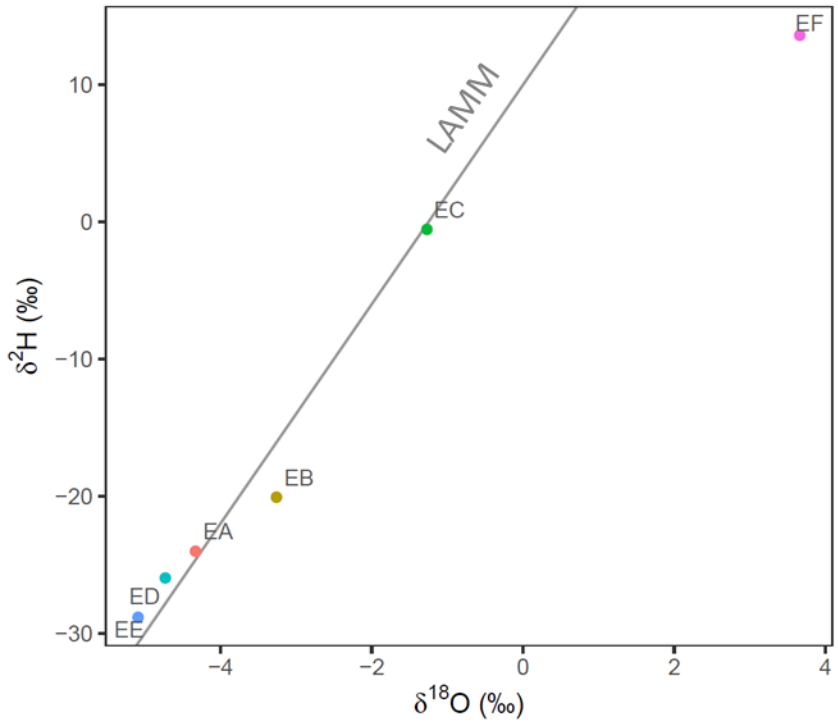


FIGURA 18. GRÁFICO DE CENOTES QUE MUESTRA LA LÍNEA GLOBAL DE AGUA METEÓRICA.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 18: Cenotes δ^2 H (‰) vs δ^{18} O (‰) gráfico que muestra la línea global de agua meteórica.

Azufre y nitrógeno antropogénicos

Generalmente, las fuentes de SO_4^{2-} al agua subterránea son la disolución de yeso, la oxidación de sulfuros y los aportes antropogénicos (Li et al., 2008, 2014). Para Yucatán, de acuerdo con el Servicio Geológico Mexicano (2006) en la zona hay pocos signos de piritización y baja presencia de sulfatos y sulfuros, pero si se encuentras zonas dispersas de yesos/evaporitas, por lo tanto, la principal fuente es probable que sea antropogénica relacionada con agroquímicos que contienen azufre como el sulfato de amonio, pero principalmente con aguas residuales industriales y domésticas. También, el polvo del Sahara puede ser relevante en la contribución con varios compuestos y elementos a la península que podrían resultar en lluvia ácida y procesos biogeoquímicos adicionales dentro de los mismos cenotes, aunque no hay suficiente investigación al respecto. A nivel mundial, la acidificación del agua de lluvia está controlada por la existencia de ácidos sulfúrico y nítrico, y ambos proceden principalmente de fuentes antropogénicas (Singh y Agrawal, 2008; Wu et al., 2012; Zeng et al., 2020).

La concentración de NO_3^- en los cenotes fue baja (especialmente para CE y EF), pero esto podría ser el resultado de los procesos de desnitrificación y disminución de aportes por escorrentía en la estación seca. En Yucatán, los agroquímicos son la principal causa de liberación de nitrógeno, seguidos por el estiércol y las fosas sépticas (Arcega-Cabrera et al., 2021). Los agroquímicos (fertilizantes, plaguicidas, etc.) se utilizan de manera incorrecta (se usan en exceso) ya que la regulación no es lo suficientemente estricta y no se monitorea ni trata el uso del agua en las actividades agrícolas. En cuanto a las aguas residuales urbanas, sólo se trata el 4% y la mayoría de los asentamientos urbanos carecen de alcantarillado y utilizan fosas sépticas para eliminar las aguas residuales. Estas fosas sépticas no son más que agujeros en el suelo que permiten que toda la materia se infiltre en el karst. Aunque algunas de las granjas ganaderas industrializadas tienen algún grado de tratamiento de las aguas residuales, no es suficiente para cumplir las normas necesarias en zonas kársticas muy porosas, y las granjas medianas o pequeñas prácticamente no tienen tratamiento de aguas residuales.

Por lo tanto, la descarga de nitrógeno y azufre antropogénicos procedentes de la agricultura, la ganadería y las aguas residuales urbanas en Yucatán podría tener un gran impacto en la composición química del agua subterránea kárstica.

En la Figura 19 se muestra la relación δN^{15}_{NO3} (‰) vs δO^{18}_{NO3} (‰). El isótopo de nitrógeno no pudo ser medido en el sitio EC y EF como resultado de la baja concentración de nitrato, pero para el sitio EC la presencia de PO_4^{3-} y el bajo OD podrían estar indicando la entrada de aguas residuales urbanas y una rápida degradación anaeróbica de la MO (ORP -146mV). Para el resto de los sitios se puede observar que todas las muestras están fuera de las cajas, esto indica que todos los sitios tienen diferentes orígenes de nitrógeno. Parece ser una mezcla de nitrógeno de origen orgánico (aguas residuales o estiércol) y nitrógeno de fertilizantes, también existe la posibilidad de tener nitrato del suelo, aunque el nitrato y el nitrito son bajos, por lo tanto, en estos sitios la desnitrificación no es relevante.

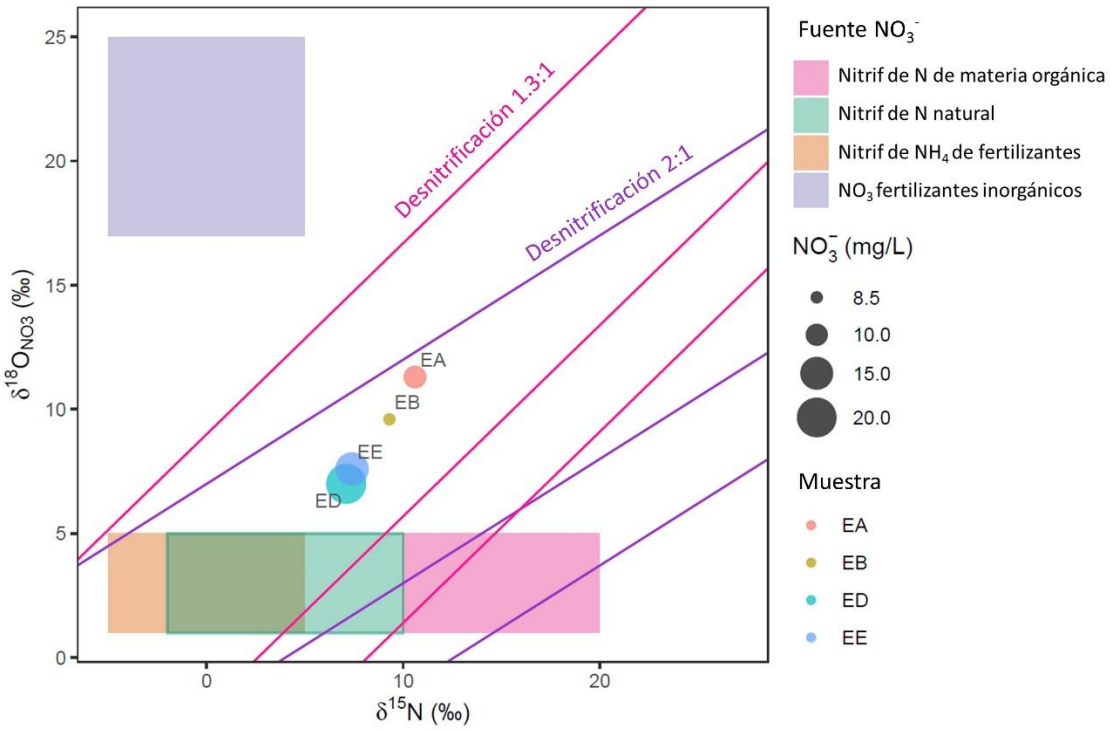


FIGURA 19. GRÁFICO DE LOS CENOTES DE YUCATÁN.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 19: Gráfica de δ N^{15}_{NO3} (‰) vs δ O^{18}_{NO3} (‰) para cenotes en Yucatán.

También es destacable que las muestras EA y EB presentan sulfato, boro, conductividad, sodio y potasio más elevados que también podrían corroborar entradas de aguas residuales o fases iniciales de intrusión salina. EE y ED tienen también sodio alto, pero la conductividad es más baja, y tienen bromuro y cloruro que podrían estar indicando mezcla de aguas residuales con nitrógeno inorgánico.

Por lo tanto, los resultados obtenidos indican la presencia de nitrógeno antropogénico que podría estar promoviendo una karstificación acelerada.

Cuantificación de la karstificación acelerada y la disminución de la capacidad de captura de CO_{2atm} por efecto de ácidos sulfúrico y nítrico antropogénicos

Para cuantificar el impacto que las actividades humanas pueden estar ejerciendo en la disolución de carbonatos por ende en la capacidad de captura de CO_{2atm} por parte de los cenotes, aplicamos la metodología de Xie et al. (2021). Brevemente, aplicamos una serie de ecuaciones para calcular la razón de la contribución a la disolución de carbonatos por ácido carbónico y a las concentraciones totales de (Ca^{2+} + Mg^{2+}) (C **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y HCO_3^- (D **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) en aguas subterráneas, ambos procesos contribuyen a la captura de CO_{2atm} y a la formación de carbono inorgánico disuelto (ver resumen gráfico). Por otro lado se calculó la contribución a la disolución de carbonatos por los ácidos sulfúrico y nítrico a las concentraciones totales de (Ca^{2+} + Mg^{2+}) (A **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y la

disolución de carbonatos por HCO_3^- (B **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** El proceso A nos está indicando la disolución de la roca caliza sin la formación de CID, y por ende puede estar liberando CO_2 a la atmósfera. El proceso B nos indica el porcentaje probable de CO_{2atm} que puede estarse dejando de capturar dado que no hay la formación de ácido carbónico. Es importante señalar que los procesos C y D siempre están presentes, pero la magnitud de captura de CO_{2atm} puede estarse viendo igualada por la liberación de CO_2 hacia la atmósfera producto del proceso A, o por la disminución de la captura de CO_{2atm} indicado por el proceso B.

Los resultados muestran que para A, que representa la afectación (aceleración/liberación de CO_2 hacia la atmósfera) al proceso de disolución de la roca caliza, los valores variaron de 13% a 107% con un valor medio de 54,4%, esto indica que en promedio puede estarse generando una liberación de CO_2 hacia la atmósfera por acción de los ácidos antropogénicos que puede ser equiparable al 54% del C atrapado en la roca caliza. Para B, que representa la afectación (disminución) a la capacidad de captura de CO_{2atm} , los valores variaron de 7% a 116% con un valor medio de 49%, respectivamente, esto indica que en promedio los cenotes pueden estar dejando de atrapar CO_{2atm} en forma de carbono inorgánico disuelto, que puede estar representando el 49% del CO_{2atm} que de forma natural es capturado por los cenotes

Los sitios EA y EB muestran las peores condiciones con una karstificación totalmente acelerada (100%) y una disminución significativa (100%) de la capacidad de captura del CO_2 , las razones probables de estos resultados se discutirán en la siguiente sección.

Para el sitio EF hay casi un 50% de karstificación acelerada y un 32% de disminución de la capacidad de captura de CO_2 , los sitios ED y EF muestran un comportamiento cercano con un 25 y 27% de karstificación acelerada y una disminución del 14 y 16% de la capacidad de almacén de CO_2 . Por último, el emplazamiento menos afectado es EC con sólo un 12% de karstificación acelerada y una disminución del 6% de la capacidad de almacén de CO_2 .

Estos resultados muestran en general que la tasa de disolución del carbonato por ácidos antropogénicos ha aumentado en un 54,4%, es decir que el C contenido en la roca caliza puede estar siendo liberado a la atmósfera como CO_2 lo que puede tener consecuencias en el equilibrio CO_{2atm}-CO_{2ac}. La capacidad de captura de CO_{2atm} por el proceso de formación de carbono inorgánico disuelto ha disminuido en un 49% con respecto al proceso natural, en los cenotes seleccionados, lo que sugiere que los ácidos sulfúrico y nítrico introducidos por las actividades antropogénicas pueden estar teniendo un papel relevante en el desequilibrio del sistema atmósfera-cenote lo que puede generar 1) liberación de CO_{2atm} y 2) disminución en la captura de CO_{2atm} por el cenote.

El ácido sulfúrico y/o el ácido nítrico antropogénicos implicados en la disolución de carbonatos en sistemas kársticos podrían afectar al ciclo global del carbono, ya que las zonas kársticas representan el 12% de la superficie terrestre total del mundo (Wang et al., 1999; Wei et al., 2017). Además, según Xie et al., (2021), el papel del ácido sulfúrico y/o del ácido nítrico antropogénicos en la disolución de carbonatos no debería ignorarse en el ciclo global del carbono, especialmente en los lugares en los que se hace uso intensivo de agroquímicos, o en zonas con vertidos de aguas residuales, o incluso en zonas en las que se ha registrado la presencia de lluvia ácida.

Por lo tanto, el impacto del ácido sulfúrico y/o del ácido nítrico antropogénicos en la disolución de carbonatos y el efecto asociado de la reducción de la capacidad de captura de carbono deben tenerse en cuenta para estimar con precisión el flujo y almacenamiento de carbono.

Estado de la capacidad de almacén de CO_2 frente a actividades antropogénicas

Como se ha demostrado anteriormente, los aportes antropogénicos de azufre y nitrato a los cenotes podrían estar promoviendo una karstificación acelerada que podría liberar CO_2 a la atmósfera contribuyendo al cambio climático. Pero esto debe ser analizado cuidadosamente para cada cenote, ya que existe una importante heterogeneidad en la hidrogeoquímica, usos del cenote mismo, usos del suelo cercano, localización del cenote respecto a los principales flujos o fuentes de contaminantes, forma del cenote, etc. (Arcega-Cabrera et al., 2023).

El análisis del estado de la capacidad de captura de CO_2 debe realizarse de acuerdo con el análisis del uso del suelo y, en una zona kárstica, también deben tenerse en cuenta los principales flujos del agua subterránea. La representación espacial de lo anterior se muestra en la Figura 20.

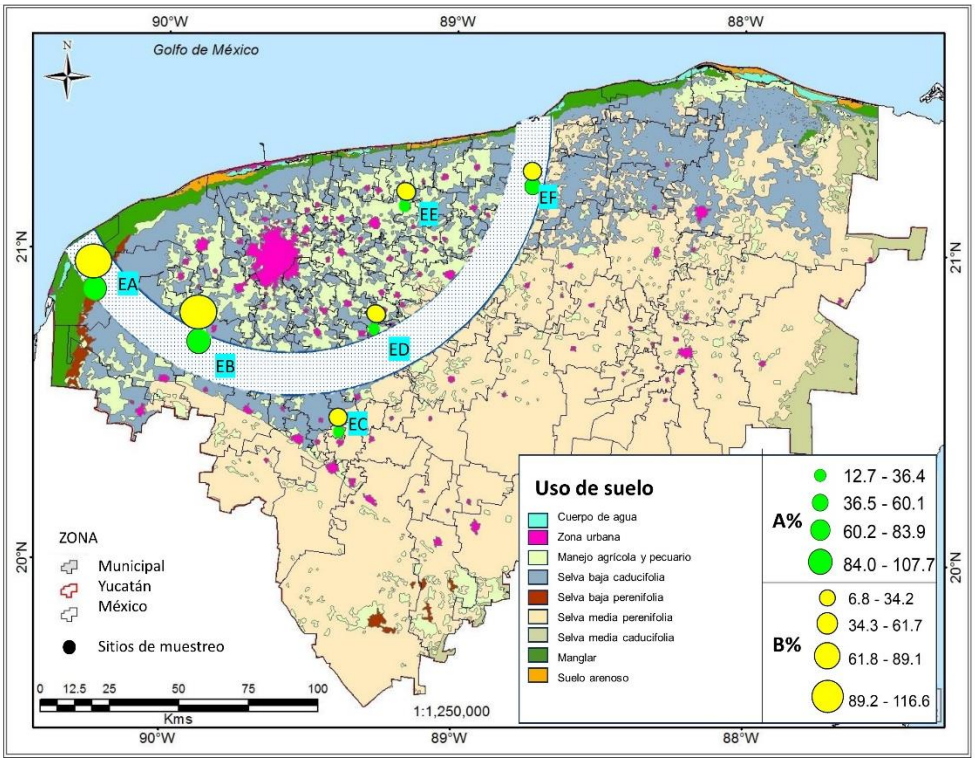


FIGURA 20. KARSTIFICACIÓN ACELERADA (A), DISMINUCIÓN DE LA CAPACIDAD DE CAPTURA DE CO2 (B), USO DEL SUELO Y PRINCIPALES FLUJOS (FLECHAS) QUE PODRÍAN ESTAR PROMOVIENDO LA PRESENCIA DE ÁCIDO SULFÚRICO Y NÍTRICO ANTROPOGÉNICOS EN CENOTES (EA-EF) DE YUCATÁN.

(Véase la nomenclatura química abajo)

Figura 20: Karstificación acelerada (A), disminución de la capacidad de captura de CO_2 (B), uso del suelo y flujo principal (flechas) que podría estar promoviendo la presencia de ácido sulfúrico y nítrico antropogénicos en cenotes (EA-EF) de Yucatán.

Es altamente probable que el estado de EA y EB estén relacionados con el transporte de aguas residuales antropogénicas provenientes de las zonas urbanas ubicadas al sureste, pero también se debe considerar la influencia de las zonas agrícolas y ganaderas, ambos sitios son cenotes abiertos que también podrían estar recibiendo N y S presentes en el escurrimiento, por lo que las fuentes cercanas así como las lejanas podrían estar contribuyendo al aumento de la karstificación acelerada y a la disminución de la capacidad de captura de CO_2 .

También parece que las condiciones regionales podrían estar afectando en mayor medida a aquellos cenotes localizados en el anillo de cenotes o al norte del mismo, probablemente como resultado del uso de la tierra (más actividades antropogénicas y asentamientos) pero también podría ser resultado de la geología (más fracturas-más recarga de agua subterránea-más transporte de contaminantes al acuífero) o de los flujos locales del agua subterránea, esto podría ser apoyado por las condiciones encontradas en EC, donde el proceso local parece ser más significativo que los regionales.

Esta última hipótesis puede apoyarse en investigaciones anteriores (Arcega-Cabrera y Gallegos-Jaimes, 2020) que analizaron la vulnerabilidad de las aguas subterráneas a la contaminación (Figura 21) como resultado de 1) el nulo tratamiento de aguas residuales (NOTA: el 3.6% del tratamiento total de aguas residuales en el estado de Yucatán fue considerado para ese estudio como 0%, es decir sin saneamiento), y 2) el volumen de agua utilizado por las diversas actividades antropogénicas (agricultura, ganadería, usos múltiples, etc) fue considerado como volumen de extracción=volumen de aguas residuales. Al analizar las Figura 20 y Figura 21 para la mayoría de los sitios es claro que el estado actual de la capacidad de captura de CO_2 podría ser resultado de las actividades locales que promueven la contaminación del agua subterránea, pero los aportes regionales de agua subterránea también son también relevantes, como ejemplo de esto es el sitio EA, localizado en un área con vulnerabilidad media a baja a la contaminación del agua subterránea y sin embargo muestra una influencia total antropogénica de N y S en la karstificación acelerada (100%) y en la disminución de la capacidad de captura de CO_2 (100%), esto probablemente como resultado del N y S presentes en los aportes de agua subterránea de flujo regional (Figura 21). Aunque se necesitan más estudios para corroborarlo.

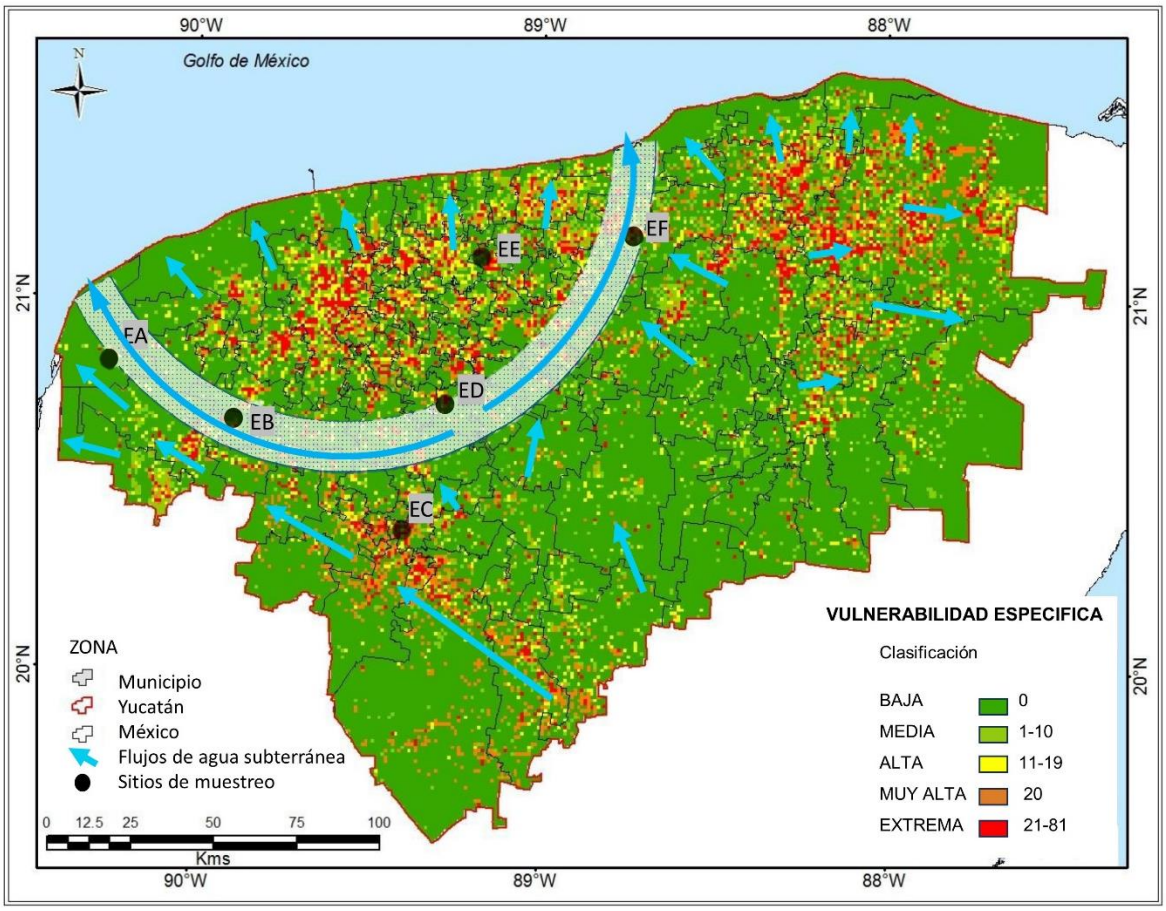


FIGURA 21. ANÁLISIS DE VULNERABILIDAD A LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN YUCATÁN (MODIFICADO DE ARCEGA-CABRERA Y GALLEGOS-JAIMES, 2020). SITIOS DE MUESTREO EA-EF (PUNTOS NEGROS).

Potencial de mitigación de CO_{2atm} de los cenotes estudiados

Los cenotes actúan de forma natural como trampas de CO_{2atm} al llevarse a cabo el proceso de karstificación, que genera CID, el cual puede ser aprovechado por los organismos o precipitar como carbonatos en el medio marino. La interacción entre la disolución de carbonatos y los niveles de CO_{2atm} dirigen los cambios climáticos en escalas geológicas.

Sin embargo, este equilibrio generado en tiempos geológicos puede verse afectado en tal magnitud que genera un desequilibrio con cambios observables en tiempos humanos, este es el caso de la karstificación acelerada.

En términos de potencial de mitigación de CO_{2atm} y de acuerdo con Cao et al., (2018) el flujo de carbono derivado de la disolución de rocas carbonatadas es de 0,53 a 0,58 PgC/a, que equivale del 31,18% al 34,41% del secuestro global de carbono forestal y del 66,25% al 73,12% del flujo de carbono del suelo. Es decir, representa entre el 7,5% y el 8,3% de las emisiones de combustibles

fósiles en todo el mundo (7,0 PgC/a) (Lal, 2008). Por lo tanto, la capacidad de mitigación de CO_{2atm} del karst mundial es igual a la tercera parte de la forestal, más de la mitad de la del suelo y abate casi la décima parte de las emisiones antropogénicas.

Ahora bien, para los cenotes estudiados tenemos que su potencial de mitigación se está viendo afectado como lo indica la relación entre el δC^{13}_{DIC} (‰) y la pCO2 (pmmV) (Fig. 22). De acuerdo con Liu y Han (2020) una relación inversa va a estar indicando un proceso de degasificación, es decir de regreso de CO_2 del agua del cenote hacia la atmósfera.

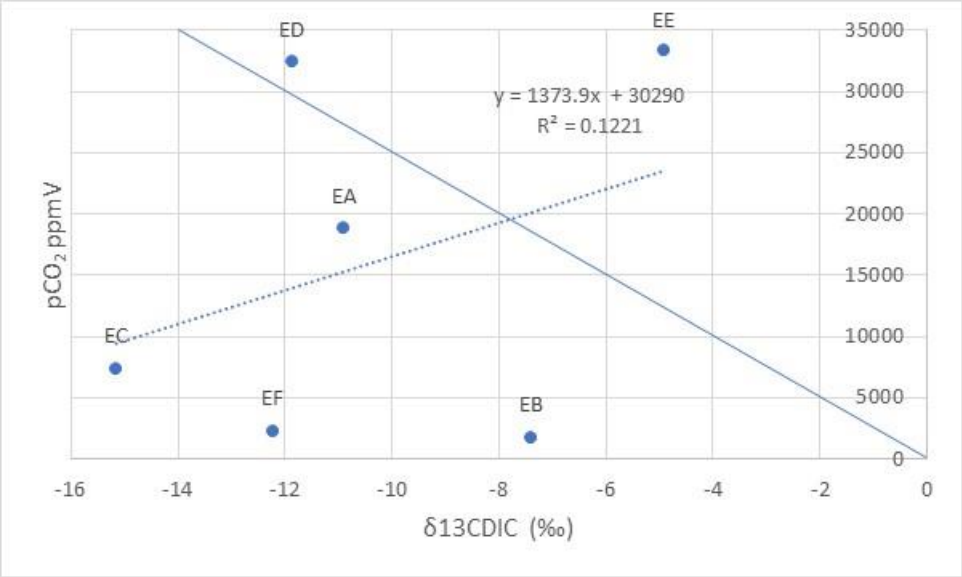


FIGURA 22. RELACIÓN QUE INDICA PROCESO DE LIBERACIÓN DE CO2AC (DISUELTO EN EL AGUA) A CO2ATM (ATMOSFÉRICO). LÍNEA SÓLIDA INDICA LA LÍNEA DE SECUESTRO DE CO2ATM. LÍNEA PUNTEADA ES LA LÍNEA DE TENDENCIA GENERADA POR LOS CENOTES EN ESTE ESTUDIO.

Como puede observarse la tendencia del área es a la degasificación, sin embargo, esta tendencia es poco significativa lo que indica un proceso en etapa inicial. Sin embargo, para llegar a una conclusión robusta, es necesario llevar a cabo este tipo de estudios en un número representativo de cenotes ya que cada cenote tendrá una tendencia diferente con base en sus carácterísticas propias.

Con esto en mente se elaboró la siguiente tabla (Tabla 3) donde se muestra la concentración de CO_2 en el agua de cada cenote con base en su volumen aproximado, y se calcula la concentración que se puede estar captando de la atmósfera para generar CID (CO_{2in}) y la concentración que se puede estar liberando a la atmósfera (CO_{2out}) por la acción de los ácidos nítrico y sulfúrico en la karstificación (Ver valores A y B en tabla 2).

TABLA 3. CÁLCULO DEL BALANCE DE LA CANTIDAD (KG) DE CO2 SECUESTRADO POR KARSTIFICACIÓN NATURAL (CO2IN) Y EL CO2 LIBERADO A LA ATMÓSFERA (CO2OUT) POR KARSTIFICACIÓN ACELERADA ANTROPOGÉNICAMENTE.

Sitio	CO_{2ac} (Kg)	CO_{2in} (Kg)	CO_{2out} (Kg)	Balance
EA	291	-11	315	Liberación

EB	250	-19	292	Liberación
EC	0.06	0.05	0.004	Secuestro
ED	1094	819	157	Secuestro
EE	1	0.95	0.2	Secuestro
EF	277	141.46	90	Secuestro

De manera muy general y con 1) las limitaciones de una muestra no representativa, 2) teniendo en cuenta que las características propias de cada cenote son determinantes en su capacidad de captura de CO_{2atm} y 3) que por ende las toneladas de C aquí calculadas es un dato solamente informativo, realizamos el cálculo teórico anual por cenote (tabla 4).

TABLA 4. CÁLCULO DE LA CANTIDAD PROBABLE DE CO2 CAPTURADO ANUALMENTE PARA CADA CENOTE EN ESTUDIO.

Sitio	CO_{2ac} (Kg)	Tipo de cenote	CO_{2ac} (Kg) probable Anual
EA	291	Abierto	106,215
EB	250	Abierto	91,250
EC	0.06	Cerrado	21.9
ED	1094	Abierto	399,319
EE	1	Semicerrado	365
EF	277	Abierto	101,105
TOTAL	1,913		698,276

En forma teórica y usando el promedio en Kg de CO_2 capturado en forma inorgánica disuelta en los cenotes estudiados da un total de 319 Kg, si multiplicamos esto por el número reportado de cenotes en Yucatán que es de 7000, el total de CO_2 capturado en los cenotes podría ser de 2,234,897 Kg, es decir 2,235 toneladas en el momento del estudio. Ahora bien, haciendo un ejercicio estrictamente teórico que asuma que lo obtenido en el momento del estudio se replica en forma diaria apoyado por la hidrología del agua subterránea, entonces utilizamos el total obtenido de 698,276 KgC/a, y tendríamos teóricamente 814,655,216 Kg/a por los 7,000 cenotes, es decir 814,655 toneladas de C capturado. Sin embargo, sugerimos aplicar el principio precautorio y utilizar el promedio (en lugar del total) de KgC, ya que no se cuentan con datos suficientes y los cenotes exhiben una variabilidad significativa entre ellos.

En resumen, la tabla 5 presenta los resultados obtenidos en la presente consultoría que muestran la cantidad de CO_{2ac} (Kg) que pueden estar capturando los cenotes del presente estudio y los 7000 estimados para la Península de Yucatán (Beddows et al., 2007), así como su estado como fuente o sumidero de CO_{2atm}.

Tabla 5. Resumen de la capacidad de captura de CO_{2atm} de los cenotes en estudio y para los 7000 cenotes de la Península de Yucatán.

Sitio	Tipo de cenote	% afectación antropogénica que puede promover liberación CO_2	% de afectación antropogénica que puede disminuir la	Estado (Fuente probable-F- o sumidero -S- de CO_2)	CO_{2ac} (Kg)	CO_{2ac} (Kg) probable Anual

		hacia la atmósfera	captura de CO_{2atm}			
EA	Abierto	103.9	108.3	F	291	106,215
EB	Abierto	107.6	116.6	F	250	91,250
EC	Cerrado	12.7	6.7	S	0.06	21.9
ED	Abierto	25.2	4.4	S	1094	399,319
EE	Semicerrado	27.6	16.1	S	1	365
EF	Abierto	49.0	32.4	S	277	101,105
7000 cenotes de la Península (Beddows et al. 2007)	Todos los tipos	No hay información disponible	No hay información disponible	No hay información disponible	No hay información disponible	*814,655,216 Aproximado calculado a partir de los resultados obtenidos

*Dato aproximado calculado con base en número probable reportado de cenotes en la Península (Beddows et al., 2007) y el promedio de CO_{2ac} (Kg) probable anual obtenido en el presente estudio.

También es importante recordar que se usa el promedio como valor de referencia del equilibrio de carbonatos en el agua, por ejemplo, en el caso de la biomasa su capacidad de mitigación de CO_2 se obtiene del equilibrio en el que los productores primarios consumen CO_2 y lo convierten en O_2 y glucosa, el cual siempre está presente por lo que el consumo de CO_2 es constante. Por su parte, en el caso de los cenotes el consumo de CO_2 está determinado por el equilibrio de carbonatos, donde se "consume" ese CO_2 para que siga el equilibrio de carbonatos presentes, sin embargo, cuando la karstificación es mayor (karstificación acelerada) podría darse una desgasificación del CO_2.

Ahora bien, el agua subterránea de Yucatán descarga en la zona costera aportando su contenido de C (calculado para este caso en su forma inorgánica, por lo que también debe calcularse para la forma orgánica) que puede ser fijado por los organismos para generar biomasa o estructuras. Sin embargo, este aporte variará con base en la época hidrológica, esperando sea mayor en lluvias/Nortes que en secas dado el aumento del flujo del acuífero (Worthington, 2009) y la mayor disolución de la caliza por acción de la lluvia.

Si tomamos las 814,655 tC/a capturadas y calculadas teóricamente, los cenotes puedes estar contribuyendo a la mitigación del efecto de cambio climático siendo equiparable a aproximadamente al 0.06% del secuestro global del carbono forestal, aproximadamente el 0.12% del secuestro global del carbono del suelo y correspondiente a aproximadamente 0.012% de la mitigación de las emisiones por la quema de hidrocarburos fósiles, y esto sólo en términos de carbono inorgánico.

Estos cálculos son aproximados (y por ende sólo informativos) y no toman en cuenta el C secuestrado en forma orgánica en los sedimentos de los cenotes, que como se mencionó en la introducción, puede incluso llegar a ser de mayor relevancia en escalas de tiempo menor para el secuestro de CO_{2atm} dependiendo del tipo de cenote, sus procesos internos y su afectación por uso de suelo aledaño. Esta cantidad de carbono secuestrado en cenotes en la parte orgánica presente en agua y sedimentos, incrementará significativamente la cantidad de carbono total que los cenotes capturan y aportan al mar adyacente, en su papel de sistemas de carbono azul.

Este mismo cálculo se realizó para los cenotes ubicados en el área de implementación del proyecto ACCION (Fig. 23). Estos cenotes son los reportados por el Programa Hídrico Regional 2020-2024 (PHR-2020-2024), sin embargo, no hay información para la mayoría de ellos, del tipo de cenote que es, usos, datos de calidad del agua, etc., por lo que este dato es aproximado y debe tomarse como dato informativo solamente, que debe ser corroborado científicamente en forma posterior.

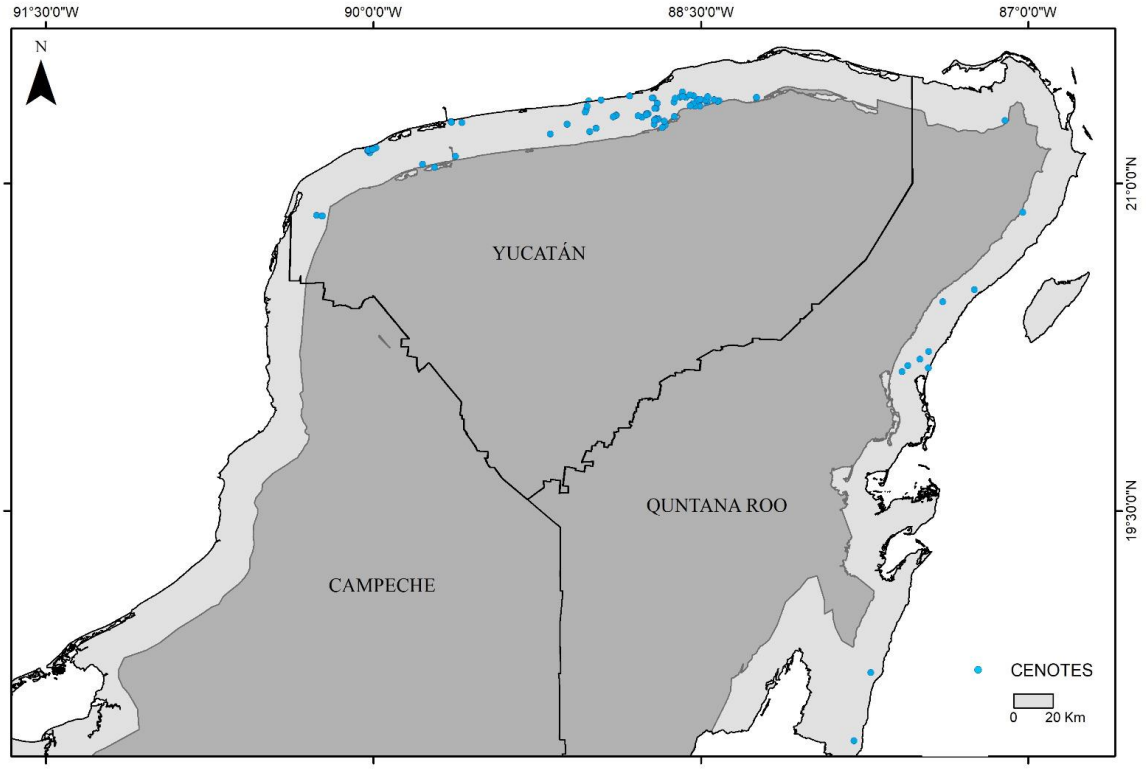


Figura. 23 **CENOTES LOCALIZADOS EN LA FRANJA DE INTERVENCIÓN DEL PROYECTO ACCION. ELABORADO CON DATOS DE PHR (2021) E INEGI.**

En el área del proyecto ACCION se localizan un total de 101 cenotes, como se mencionó, si bien su ubicación está verificada, es poca la información con la que se cuenta para cada sitio. Estos 101 cenotes representan el 1.5% del total de cenotes de la Península de Yucatán, que de acuerdo con Beddows et al. (2007) es de 7000. Por ende, el potencial de mitigación anual estimado para los cenotes del área de implementación de ACCION sería de 12 mil tC/año.

Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, este potencial de mitigación debe ser calculado en un estudio robusto y sistemático y que permita homogenizar y hacer comparables y útiles para proyecciones, los resultados obtenidos.

Este resultado deja en claro la urgente necesidad de incrementar el área de intervención del proyecto ACCION, ya que el agua subterránea en Yucatán, cuya expresión superficial son los

cenotes, no presenta fornteras geográficas, es el hilo conector de toda la península y por ende el potencial de mitigación y los factores que pueden estarlo afectando no son sólo locales, pueden ser también regionales, y al delimitar el área de estudio también limitamos el alcance de los resultados obtenidos.

Con base en lo anterior, para poder determinar con mayor exactitud la capacidad de mitigación del CO_{2atm} por parte de los cenotes en Yucatán, se propone lo siguiente:

1) Replicar el presente estudio en una muestra representativa de cenotes (350 cenotes como número ideal, 70 cenotes como número mínimo).
2) Determinar el C en formas orgánicas a inorgánicas, secuestrado en el agua y los sedimentos (núcleos y recientes) de los cenotes.
3) Realizar ambos estudios en al menos un ciclo hidrológico completo (secas-lluvias-secas).
4) Generar la base de datos de los parámetros medidos y añadir variables de las características propias del cenote (diámetro, profundidad, perfil CTD, forma, uso, nivel piezométrico, etc.).
5) Colocar sensores de medición de CO_2 atmosférico en los cenotes, para poder estimar las concentraciones de cada cenote y tener la variabilidad de la concentración de CO_2.

En los sistemas como manglares y pastos marinos, se ha generado información suficiente sobre su capacidad de captura de CO_{2atm} y su funcionalidad como sistemas de carbono azul que permite toma de decisión. En los cenotes, la situación no es así, casi no hay información al respecto, sin embargo, como lo muestra el presente estudio, los cenotes son pieza clave en la captura de CO_{2atm}, su transporte en formas inorgánicas y orgánicas hacia la zona costera para su posterior fijación por organismos calcificadores así como por el fitoplancton, y en la formación de sedimentos y a largo plazo de rocas. Sin embargo, como se mostró en esta consultoría, dicha capacidad puede ser disminuida significativamente por la acción de ácidos antropogénicos, la cual, hasta el presente estudio no había sido medida ni considerada para el cálculo de la captura neta de CO_{2atm}, este estudio demuestra la urgencia de llevar a cabo acciones que prevengan esta karstificación acelerada.

En resumen, los 7000 cenotes de la península tienen una capacidad de mitigación de aproximadamente 815 mil tC/año, los 101 cenotes de la zona de implementación de ACCION tienen una capacidad de mitigación de aproximadamente 12 mil tC/año, este almacén actual de C (del cual aùn no se cuenta co suficiente información), sin la intervención y ampliación del área de implementación del proyecto ACCION, puede, dado el complejo sistema socioambiental, convertir se de almacén en fuente de C hacia la atmósfera, con graves consecuencias en términos de cambio climático.

Todo lo anterior demuestra que los cenotes son, sin duda alguna, sistemas de carbono azul y requieren de intervenciones para su protección, manejo y conservación; para lo cual el proyecto ACCIÓN representa una oportunidad de que se generen dichas actividades.

Recomendaciones

Las siguientes recomendaciones se basan en los resultados de los cenotes analizados y deben tomarse con precaución para aplicarlas a mayor escala.

- El uso de agroquímicos debe controlarse y supervisarse. Es urgente potenciar el uso de fertilizantes orgánicos (estiércol de ganado compostado) y aplicar fertilizantes orgánicos en función de las necesidades nutricionales del cultivo, para promover la plena absorción de nutrientes y evitar su pérdida en el suelo y el acuífero subyacente. Los agroquímicos son fuente importante de N y S que son responsables de la disolución acelerada de la roza caliza y generan un desequilibrio en la captura de CO_{2atm}.
- La quema de cultivos debe prohibirse. Esta práctica no sólo empobrece la fertilidad del suelo, sino que también libera a la atmósfera CO_2 , N y S, favoreciendo el cambio climático, la lluvia ácida y contribuyendo a desequilibrar el sistema de captura de CO_{2atm} en los cenotes.
- Los nuevos desarrollos urbanos no deben tener permisos para fosas sépticas. Se debe implantar un tratamiento de las aguas residuales en los asentamientos urbanos y las granjas ganaderas. Existen nuevas tecnologías para el tratamiento de las aguas residuales que son de bajo costo, eficientes (94% de remoción de contaminantes) y de fácil mantenimiento y que pueden adaptarse al contexto específico de cada asentamiento urbano o granja. En los emplazamientos urbanos, deben implantarse sistemas de alcantarillado de superficie y conectarse a las plantas depuradoras de agua, creando subsectores de tratamiento más fáciles de gestionar y asegurando con ello que el N y S presente en aguas residuales urbanas y ganaderas no llegue al acuífero kárstico y por ende a los cenotes, evitando con ello el desequilibrio del sistema de captura de CO_{2atm}.
- Las aguas residuales tratadas pueden utilizarse para la agricultura productiva, las cargas de nutrientes deben ser específicas para cada cultivo para evitar la pérdida de nutrientes en el acuífero. Las leyes de aguas deben modificarse en función de las necesidades del sector. Al llevar a cabo esto se evita el uso de otros agroquímicos que contienen elevadas concentraciones de N y S, que generan la disolución acelerada de la roca caliza sin la intervención del CO_{2atm} resultando en una liberación de CO_2 a la atmósfera con el consiguiente desequilibrio en la captura del CO_{2atm}.
- La ganadería de traspatio debe ser regulada o gestionada para evitar la liberación de nitrógeno al acuífero, cualquier actividad productiva que genere aguas residuales debe dar tratamiento a esas aguas de acuerdo con la normativa y permiso de vertido de aguas para evitar la afectación al sistema de captura de CO_{2atm}.
- Hay que detener la deforestación y poner en marcha programas de reforestación para evitar una mayor pérdida de suelo y el aumento de la karstificación por exposición de la roza caliza a la acción de la lluvia ácida, que puede generar degasificación en los cenotes y por ende alterar el sistema de captura de CO_{2atm}.
- Se requiere implementar en la mayor cantidad de cenotes posible, un sistema de monitoreo en tiempo real de bajo costo para medir las variaciones en el CO_2 al interior del cenote, el oxígeno disuelto, el pH, la conductividad, el ORP, los sólidos disueltos totales y del nivel

freático, esto para funcionar como sistema de alerta temprana de alteración de las condiciones que favorecen de manera natural la captura de CO_{2atm}.

- Estudios como el que aquí se presenta deberían realizarse a mayor escala e incluir esteroles fecales e isótopos de azufre, para ayudarnos a comprender mejor y de manera más específica la influencia de las actividades antropogénicas en la aceleración de la disolución de la roza caliza sin intervención del ácido carbónico (fuente de CO_{2atm}) y con ello la disminución de la capacidad de captura.
- Los resultados del estudio muestran la urgencia de implementar actividades para reducir la karstificación acelerada del sistema de cenotes en la Península de Yucatán, tanto para evitar la emisión de CO_2 y otros gases de efecto invernadero, como por cuestiones de salud y bienestar humano ya que el agua subterránea es la única fuente de agua en la región y está recibiendo aguas residuales urbanas e industriales con altos contenidos de N y S.
- Es necesario ampliar el área de incidencia del proyecto ACCIÓN, para incluir las zonas con mayor número de cenotes y con ello monitorear el potencial de mitigación y generar la línea base del proceso de emisión y secuestro de emisiones de gases de efecto invernadero y con ello obtener en forma más precisa el potencial de captura de CO_{2atm} de la zona kárstica de Yucatán.

Conclusiones

Los resultados de esta investigación muestran claramente que los cenotes son sistemas de carbono azul que de forma natural captan CO_{2atm} para convertirlo en carbono inorgánico y orgánico, y que lo aportan al océano contribuyendo con ello a la capacidad de captura marina de CO_{2atm}. Así también, pueden almacenarlo en los sedimentos, capturándolo e inmovilizándolo generalmente en periodos de tiempo mayores.

Los cenotes de Yucatán pueden estar capturando a través de la formación de ácido carbónico a partir del CO_{2atm} un aproximado teórico de 814,655 tC/a, lo que representa el equiparable a aproximadamente 0.06% del secuestro global del carbono forestal, aproximadamente el 0.12% del secuestro global del carbono del suelo y correspondiente a aproximadamente 0.012% de la mitigación de las emisiones por la quema de hidrocarburos fósiles.

Así también se comprobó que es necesario identificar el estado que cada cenote tiene ya sea como almacén o fuente de CO_{2atm} y analizar los factores que promueven una u otra condición, tal como la presencia de N y S antropogénico que disuelven la roca caliza sin la formación de ácido carbónico a partir del CO_{2atm} lo que genera el desequilibrio del sistema de captura.

Con base en los resultados se sugieren una serie de acciones encaminadas a proteger el equilibrio de captura de CO_{2atm} y también para mitigar la karstificación acelerada en Yucatán.

La metodología implementada (Xie et al. 2021) fue modificada para incluir otros parámetros que coadyuvaran al entendimiento del sistema de captura dentro de un contexto kárstico y donde las actividades antropogénicas tienen un papel relevante en el estado de almacén o fuente de CO_{2atm} de los cenotes.

La aceleración de la karstificación y el estado de la capacidad de almacén de CO_2 en los cenotes fue el resultado del uso de la tierra cercana, pero también el flujo general de aguas subterráneas es clave en el transporte de nitrógeno y azufre desde sitios lejanos a zonas donde las actividades humanas son escasas.

Por lo tanto, evaluar la influencia de las actividades antropogénicas en el proceso acelerado de karstificación y el estado de la capacidad de almacén de CO_2 midiendo el HCO_3^- derivado de la disolución de carbonatos por los ácidos sulfúrico y nítrico antropogénicos es clave para estimar con precisión la capacidad de captura en el sistema kárstico. Además, necesitamos más investigación para evaluar componentes adicionales del ciclo del carbono orgánico (por ejemplo, partículas MO-MOP) para comprender plenamente qué tipo y cantidad de carbono se produce en estos sistemas, cómo afecta a la producción de CO_2 y CH_4 , y cómo la karstificación acelerada podría afectar a este proceso. Con ello, podremos evaluar la cantidad de MOP que podría almacenarse en estos sistemas.

La influencia del contexto socio-económico del Estado y su relación con el sistema de captura de CO_{2atm} muestra que es imperativo promover los mecanismos sociales, gubernamentales y técnicos para mitigar la karstificación acelerada en los cenotes, que son uno de los sistemas de carbono azul que no sólo son funcionales en el sitio, sino también aportando al mar adyacente el carbono inorgánico disuelto que potencializa la capacidad marina de captura de CO_{2atm}.

Perspectivas futuras y recomendaciones adicionales

Con base en los resultados de esta consultoría podemos dimensionar la importancia de los cenotes como sistemas de carbono azul, quienes desde el inicio de su formación han capturado el CO2atm a través de la formación de ácido carbónico para aportarlo a organismos, sedimentos y rocas tanto en sitio como exportándolo hacia el mar, potenciando la capacidad marina de secuestro de carbono inorgánico y orgánico.

Sin embargo, dado que Yucatán es una plataforma de roca caliza que durante aproximadamente 20 millones de años ha estado expuesta a la disolución por la lluvia, presenta fracturas, grietas, poros que permiten la migración de elementos y compuestos desde el suelo hacia el acuífero y por ende, a los cenotes.

Entre estos compuestos, el N y S antropogénicos relacionados principalmente con las actividades agrícolas y pecuarias, pero también con el agua residual urbana, están generando un proceso de dilución de la caliza que no captura al CO_{2atm} y está generando un desequilibrio en este sistema de captura en los cenotes.

De seguirse con este proceso es probable que en las siguientes décadas veamos un incremento en el CO_{2atm} ya que habrá una dilución de la caliza acelerada que liberará este compuesto a la atmósfera, y sumado al incremento de materia orgánica y salinización que vuelven aún más agresivo este proceso, estaremos aportando a una situación de por sí ya complicada en términos de cambio climático.

Es por ello que se recomienda a los tomadores de decisión dimensionar la relevancia que los procesos inorgánicos y orgánicos de captura de CO_{2atm} en cenotes, tienen en el ciclo del carbono, incluido el oceánico, para con ello integrarlos a las actividades a realizar por el programa ACCION y enfatizar ante los diferentes sectores la urgente necesidad de estudios que generen la información de la cual se carece para fortalecer el conocimiento sobre la captura de CO_{2atm} en cenotes y que a su vez sentarán las bases para la estrategia a seguir para la conservación de su capacidad de captura y mitigación.

No podemos proteger, aquello que no conocemos.

Referencias

- Alcocer, J., Lugo, A., del Rosario Sánchez, M., Escobar, E., Sánchez, M. 1999. Bacterioplancton de cenotes y cuevas anquialinas de Quintana Roo, Península de Yucatán, México. *Revista de biología tropical,* 19-25
- Arcega-Cabrera, F., Noreña-Barroso, E., Oceguera-Vargas, I. 2014. Plomo proveniente de actividades cinegéticas y su potencial amenaza ambiental para la fauna silvestre en un humedal protegido de Yucatán, México. *Ecotoxicología y Seguridad Ambiental, 100*, 251-257. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.11.002
- Arcega-Cabrera F. y Gallegos-Jaimes L. 2020. Caracterización de actividades contaminantes o factores causales de la contaminación del agua en Yucatán. Informe final del proyecto "Acciones para la recuperación y conservación de la Reserva Geohidrológica y área de influencia". FOMIX YUC-2018-01-01-7484
- Arcega-Cabrera, F., Sickman, J. O., Fargher, L., Herrera-Silveira, Lucero D., Oceguera-Vargas, I., Lamas-Cosío, E. & Robledo-Ardila, P. A. 2021. Groundwater Quality in the Yucatan Peninsula: Insights from Stable Isotope and Metals Analysis. Groundwater 1-14. https://doi.org/10.1111/gwat.13109
- Arcega-Cabrera F., Reyes Larriva D., Del Valls-Casillas T.A., Vadillo-Pérez I. 2022. Panorama de los impactos de la acidificación por CO_2 en un sistema muy sensible y complejo: Los cenotes, Yucatán, México. Capítulo 12 pp: 129-134 In CO_2 acidification in aquatic ecosystems. Elsevier 2022 ISBN: 879-0-12-823552
- Bauer-Gottwein, P., Gondwe, B. R. N., Charvet, G., Marín, L. E., Rebolledo-Vieyra, M., & Merediz-Alonso, G. (2011). Revisión: El acuífero cárstico de la Península de Yucatán, México, Hydrol. J., 19, 507-524.
- Beck, A.J., Charette, M.A., Cochran, J.K., Gonneea, M.E., Peucker-Ehrenbrink, B., 2013. Dissolved strontium in the subterranean estuary-implications for the marine strontium isotope budget. Geochimica et Cosmochimica Acta 117, 33-52.
- Beddows, P. A., Blanchon, P., Escobar, E., Torres-Talamante, O. 2007. Los cenotes de la península de Yucatán. *Arqueología Mexicana, 16*, 32-35
- Beddows, P.A., Smart, P.L., Whitaker, F.F., Smith, S.L., 2007. Decoupled fresh-saline groundwater circulation of a coastal carbonate aquifer: spatial patterns of temperature and specific electrical conductivity. Journal of Hydrology 346, 18-32.
- Berner, E.K., Berner, R.A., 1987. The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment. Prentice-Hall, Nueva York, p. 394.
- Berner, R.A., Kothavala, Z., 2001. Geocarb III: a revised model of atmospheric CO_2 over Phanerozoic Time. Am. J. Sci. 301 (2), 182-204.
- Björnerås, C., Škerlep, M., Gollnisch, R., Herzog, S.D., Ugge, G.E., Hegg, A., Hu, N., Johansson, E., Lee, M., Pärssinen, V., 2020. Inland blue holes of The Bahamas-chemistry and biology in a unique aquatic environment. Limnología fundamental y aplicada 194, 95-106.
- Bluth, G.J.S., Kump, L.R., 1994. Lithological and climatological controls of river chemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2341-2359.
- Bufe, A., Hovius, N., Emberson, R., Rugenstein, J. K., Galy, A., Hassenruck-Gudipati, H. J., Chang, J. M. 2021. Co-variation of silicate, carbonate and sulfide weathering drives CO2 release with erosion. *Nature Geoscience*, *14*(4), 211-216.
- Brankovits, D., Pohlman, J., Niemann, H., Leigh, M., Leewis, M., Becker, K., Iliffe, T., Álvarez, F., Lehmann, M., Phillips, B., 2017. Methane-and dissolved organic carbon-fueled microbial loop supports a tropical subterranean estuary ecosystem. Nature communications 8, 1-12.

- Brankovits, D., Pohlman, J.W., 2020. Methane oxidation dynamics in a karst subterranean estuary. Geochimica et Cosmochimica Acta 277, 320-333.
- Brankovits, D., Pohlman, J. W., & Lapham, L. L. 2022. Oxigenación de un estuario kárstico subterráneo durante un ciclón tropical: mecanismos e implicaciones para el ciclo del carbono. *Limnology and Oceanography*, *67*(12), 2691-2705.
- Canuel, E.A., Brush, G.S., Cronin, T.M., Lockwood, R., Zimmerman, A.R., 2017. Estudios de paleoecología en la Bahía de Chesapeake: un sistema modelo para comprender las interacciones entre el clima, las actividades antropogénicas y el medio ambiente, Applications of paleoenvironmental techniques in estuarine studies. Springer, pp. 495-527.
- Calmels, D., Gaillardet, J., Brenot, A., France-Lanord, C., 2007. Oxidación sostenida de sulfuros por procesos de erosión física en la cuenca del río Mackenzie: perspectivas climáticas. Geology 35, 1003-1006.
- Cao J., Zhou, L., Yang, H., Lu, Q., Kang Z. 2011. Comparación de la transferencia de carbono entre suelos forestales en zonas kársticas y clasolíticas y el efecto almacén de carbono kárstico en la aldea de Maocun de Guilin. Quaternay Sci. 31(3), 431-437
- Cao J., Wu K., Huang F., Hu B., Groves C., Yang H., Zhang, C., 2018. Importancia global del ciclo del carbono en el sistema dinámico kárstico: evidencia de procesos geológicos y ecológicos. China Geology Vol 1 Issue 1: 17-27
- Cao, M., Jiang, Y., Chen, Y., Fan, J., & He, Q. 2020. Variations of soil CO_2 concentration and pCO_2 in a cave stream on different time scales in subtropical climatic regime. *CATENA*, 185, 104280. https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104280
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., Bowman, J.R., 1991. Sobre la composición isotópica del carbono en el dióxido de carbono del suelo. Geochim. Cosmochim. Acta 55 (11), 3403-3405.
- CONABIO, 2023. http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/
- Clark, I., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Press, Boca Ratón, FL, pp. 111-169. Deines, P., 2004. Carbon isotope effects in carbonate systems. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 2659-2679.
- Dreybrodt, W., 1988. Processes in Karst Systems (Series in Physical Environment). Springer, Berlín Heidelberg Nueva York, p. 140.
- Eyre, B. D., Andersson, A. J., Cyronak, T. 2014. Benthic coral reef calcium carbonate dissolution in an acidifying ocean. *Nature Climate Change, 4*(11), 969-976
- Falkowski P, Scholes RJ, Boyle E, Canadell J, Canfield D, Elser J, Gruber N, Hibbard K, HÖgberg P, Linder S, Mackenzie F T, Moore B, Pedersen T, Rosenthal Y, Seitzinger S, Smetacek V, Steffen W. 2000. El ciclo global del carbono, una prueba de nuestro conocimiento de la Tierra como sistema. Science, 290 (2000), pp. 291-296
- Ford D., y Williams P.D. 2013. Karst Hydrogeology and Geomorphology, John Wiley &Sons, West Sussex.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G., Bender, M.L., Luedtke, N., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. Geochimica et cosmochimica acta 43, 1075-1090.
- Gelesh, L., Marshall, K., Boicourt, W., Lapham, L., 2016. Las concentraciones de metano aumentan en las aguas del fondo durante la anoxia estival en el estuario altamente eutrófico, Bahía de Chesapeake, Estados Unidos. Limnología y Oceanografía 61, S253-S266.
- Gislason, S.R., Arnorsson, S., Armansson, H., 1996. Chemical weathering of basalt in southwest Iceland: effects of runoff, age of rocks and vegetative/glacial cover. Am. J. Sci. 296, 837-907.

- Golubic S Krumbein W Schneider J. El ciclo del carbono Carr N G Whitton B A The Biology of Cyanobacteria 1978 Blackwell Scientific Publications Ltd. 29 42
- Gonneea, M.E., Charette, M.A., Liu, Q., Herrera-Silveira, J.A., Morales-Ojeda, S.M., 2014. Geoquímica de elementos traza del agua subterránea en un estuario kárstico subterráneo (Península de Yucatán, México). Geochimica et Cosmochimica Acta 132, 31-49.
- González, B.C., Iliffe, T.M., Macalady, J.L., Schaperdoth, I., Kakuk, B., 2011. Microbial hotspots in anchialine blue holes: initial discoveries from the Bahamas. Hydrobiologia 677, 149-156.
- Haas, S., De Beer, D., Klatt, J.M., Fink, A., Rench, R.M., Hamilton, T.L., Meyer, V., Kakuk, B., Macalady, J.L., 2018. Fotosíntesis anoxigénica con poca luz y Fe-S-biogeoquímica en un tapete microbiano. Fronteras en Microbiología 9, 858.
- Hilton, R. G. 2023. El termostato persistente de la Tierra. *Science*, *379*(6630), 329-330.
- Huang, Q.B., Qin, X.Q., Liu, P.Y., Zhang, L.K., Su, C.T., 2017. Impact of sulfuric and nitric acids on carbonate dissolution, and the associated deficit of CO2 uptake in the uppermiddle reaches of the Wujiang River, China. J. Contam. Hydrol. 203, 18-27.
- Humphreys, W., 1999. Physico-chemical profile and energy fixation in Bundera Sinkhole, an anchialine remiped habitat in north-western Australia. Journal of the Royal Society of Western Australia 82, 89.
- INEGI, 2023. https://www.inegi.org.mx/app/mapas/
- IPCC, 2014. https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/
- Jiang, Y.J., 2013. The contribution of human activities to dissolved inorganic carbon fluxes in a karst underground river system: evidence from major elements and δ13CDIC in Nandong, Southwest China. J. Contam. Hydrol. 152C, 1-11.
- Kharbush, J., Close, H., van Mooy, B., Arnosti, C., Smittenberg, R., Le Moigne, F., Mollenhauer, G., Scholz-Böttcher, B., Obreht, I., Koch, B., 2020. Carbono orgánico particulado deconstruido: Molecular and chemical composition of particulate organic carbon in the ocean. Frontiers in Marine Science 7.
- Lal, R., 2008. Carbon sequestration. Philos. Trans. R. Soc. London 363 (1492), 815-830. Lerman, A., Wu, L., Mackenzie, F.T., 2007. CO2 and H2SO4 consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. Mar. Chem. 106 (1), 326-350.
- Lee, C., Wakeham, S., Arnosti, C., 2004. Particulate Organic Matter in the Sea: The Composition Conundrum. AMBIO: A Journal of the Human Environment 33, 565-575.
- Li, T., Wang, S., Zheng, L., 2002. Comparative study on CO2 sources in soil developed on carbonate rock and non-carbonate rock in Central Guizhou. Sci. China Ser. D-Earth Sci. 45, 673-679.
- Li, S.L., Calmels, D., Han, G., Gaillardet, J., Liu, C.Q., 2008. Sulfuric acid as an agent of carbonate weathering constrained by δ13CDIC: examples from Southwest China. Earth Planet. Sci. Lett. 270 (3), 189-199.
- Li, S.L., Chetelat, B., Yue, F.J., Zhao, Z.Q., Liu, C.Q., 2014. Procesos de disolución química en el río Yalong que drena la meseta tibetana oriental, China. J. Asian. Earth. Sci. 88, 74-84.
- Li, C., Ji, H.B., 2016. Chemical weathering and the role of sulfuric and nitric acids in carbonate weathering: isotopes (13C, 15N, 34S, and 18O) and chemical constraints. J. Geophys. Res: Biogeosci. 121, 1288-1305.
- Liu, Z.H., Dreybrodt, W., 1997. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H2O-CO2 solutions in turbulent flow: the role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H2O + CO2 ↔ H+ + HCO3 - . Geochim. Cosmochim. Acta 61 (14), 2879-2889.
- Liu, Z.H., Zhao, J.B., 2000. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO_2 sink. Environ. Geol. 39 (9), 1053-l058.
- Liu, Z.H., Dreybrodt, W., Wang, H., 2010. A new direction in effective accounting for the atmospheric CO2 budget: considering the combined action of carbonate dissolution, the global

water cycle and photosynthetic uptake of DIC by aquatic organisms. Earth-Sci. Rev. 99 (3-4), 162-172.

- Liu, J., Han, G., 2020. Effects of chemical weathering and CO_2 outgassing on δ13CDIC signals in a karst watershed. J. Hydrol. 589, 125192.
- Liu, Z.H., He, S.Y., Yuan, D.X., Zhao, J.B., 1998. CO2 in the soil and its function on karsts process. Hydrol. Geol. Eng. Geol. 4, 42-45 (en chino con resumen en inglés).
- Liu, Z.H., Li, Q., Sun, H.L., Wang, J.L., 2007. Seasonal, diurnal and storm-scale hydrochemical variations of typical epikarst springs in subtropical karst areas of SW China: soil CO2 and dilution effects. J. Hydrol. 337 (1-2), 207-223.
- Louvat, P., All`egre, C.J., 1997. Actual denudation rates at R'eunion island determined by river geochemistry: basalt weathering and mass budget between chemical and mechanical erosions. Geochim. Cosmochim. Acta 17, 3645-3669.
- Macreadie, P.I., Anton, A., Raven, J.A., Beaumont, N., Connolly, R.M., Friess, D.A., Kelleway, J.J., Kennedy, H., Kuwae, T., Lavery, P.S., 2019. El futuro de la ciencia del carbono azul. Nature communications 10, 1-13.
- Madrigal-Solís, H. Jiménez-Gavilán, P. Vadillo-Pérez, I. Fonseca-Sánchez, A. Calderón-Sánchez, H. Quesada-Hernández, L. Gómez-Cruz, A. (2022) Modelo discriminante y procesos hidrogeoquímicos para caracterizar trayectorias preferenciales de flujo en cuatro acuíferos volcánicos interconectados en Costa Rica. Revista de Hidrogeología 30 2315- 2340 DOI - 10.1007/s10040-022-02557-7
- Marín, E. Steinich, L., Pacheco, J., Escolero, O. 2000. Hidrogeología de un acuífero cárstico contaminado de fuente única, Mérida, Yucatán, México. Geofísica Internacional, 39(4), 359-365. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.12021-4
- Martin, J.B., 2017. Minerales carbonatados en el ciclo global del carbono. Chem. Geol. 449, 58-72.
- McNeill-Jewer, C.A., Reinhardt, E.G., Collins, S., Kovacs, S., Chan, W.M., Devos, F., LeMaillot, C., 2019. El efecto de la precipitación estacional sobre el aporte de nutrientes y la productividad biológica en el sistema de cuevas de Yax Chen (Ox Bel Ha), México, e implicaciones para los estudios de μXRF core de paleohidrología. Paleogeografía, paleoclimatología, paleoecología 534, 109289.
- Monroy-Rios, E., Beddows, P. A. 2016. Modelo de Circulación Convectiva Hidrogeotérmica para la Formación del Anillo de Cenotes de Chicxulub en la Península de Yucatán, México. En *AGU Fall Meeting Abstracts* (Vol. 2015, pp. EP53A-0979).
- Naqvi, S., Bange, H.W., Farías, L., Monteiro, P., Scranton, M., Zhang, J., 2010. Marine hypoxia/anoxia as a source of CH 4 and N 2 O. Biogeosciences 7, 2159-2190.
- https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle
- O'Boyle, S., McDermott, G., Noklegaard T., Wilkes R. 2013. A Simple Index of Trophic Status in Estuaries and Coastal Bays Based on Measurements of pH and Dissolved Oxygen. Estuaries and Coasts (2013) 36:158-173 DOI 10.1007/s12237-012-9553-4
- Oswald, K., Graf, J.S., Littmann, S., Tienken, D., Brand, A., Wehrli, B., Albertsen, M., Daims, H., Wagner, M., Kuypers, M.M., 2017. Crenothrix son grandes consumidores de metano en lagos estratificados. La revista ISME 11, 2124-2140
- Pain, A. J., Martin, J. B., Young, C. R., Valle-Levinson, A., Mariño-Tapia, I. 2020. Procesamiento de carbono y fósforo en un acuífero kárstico carbonatado y entrega al océano costero. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 269, 484-495. Https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.040
- Pan, G., He, S., Cao, J., Tao, Y., Sun, Y. 2002. Variation of d13C in karstification soil system in Yajlacun, Gulin, China. Sci. Bull. 47: 500-503
- Perez-Ceballos, R., Pacheco-Avila, J., Euan-Avila, J. I., Hernández-Arana, H. 2012. Regionalización basada en la química del agua y rasgos fisicoquímicos en el anillo de cenotes, Yucatán, México. *Journal of Cave and Karst Studies, 74*(1), 90-102.

- Perrin, A.S., Probst, A., Probst, J.L., 2008. Impact of nitrogenous fertilizers on carbonate dissolution in small agricultural catchments: implications for weathering CO_2 uptake at regional and global scales. Geochim. Cosmochim. Acta 72 (13), 3105-3123.
- Perry, E., Swift, J., Gamboa, J., Reeve, A., Sanborn, R., Marin, L., & Villasuso, M. 1989. Aspectos geológicos y ambientales de la cementación superficial, costa norte, Yucatán, México. *Geology*, *17*(9), 818-821.
- Perry, E., Marin, L., McClain, J., Velazquez, G. 1995. Ring of cenotes (sinkholes), northwest Yucatan, Mexico: its hydrogeologic characteristics and possible association with the Chicxulub impact crater. *Geology*, *23*(1), 17-20.
- Perry, E., Velázquez-Olimán, G., Marín, L. 2002. The Hydrogeochemistry of the Karst Aquifer System of the Northern Yucatan Peninsula, Mexico. *International Geology Review, 44*(3), 191-221. https://doi.org/10.2747/0020-6814.44.3.191
- PHR (2021). Programa Hìdrico Regional 2020-2024 de la Penìnsula de Yucatán. SEMARNAT, CONAGUA, CCPY. Agosto, 2021.
- Pu JB, Jiang ZC, Yuan DX, Zhang C. 2015. Some opinions on rock weathering related carbon sinks from the IPCC fifth assessment report- Advances in Earth Science, 30 (10) (2015), pp. 1081-1090.
- Rasse, D.P., Francois, L., Aubinet, M., Kowalski, A.S., Vande Walle, I., Laitat, E., G'erard, J.C., 2001. Modelling short-term CO2 fluxes and long-term growth in temperate forests with ASPECTS. Ecol. Model. 141, 35-52.
- Reeburgh, W.S., 2007. Oceanic methane biogeochemistry. Chemical reviews 107, 486-513.
- Ritter, S.M., Isenbeck-Schröter, M., Scholz, C., Keppler, F., Gescher, J., Klose, L., Schorndorf, N., Avilés Olguín, J., González-González, A., Stinnesbeck, W., 2019. Espeleotemas subacuáticos (Hells Bells) formados por la interacción de la biogeoquímica redoxclina pelágica y condiciones hidráulicas específicas en el almacén El Zapote, Península de Yucatán, México. Biogeosciences 16, 2285-2305.
- Schmitter-Soto, J. J., Comín, F. A., Escobar-Briones, E., Herrera-Silveira, J., Alcocer, J., Suárez-Morales, E., Elías-Gutiérrez, M., Díaz-Arce, V., Marín, L. E., & Steinich, B. (2002). Características hidrogeoquímicas y biológicas de los cenotes de la Península de Yucatán (SE de México). En *J. Alcocer & S. S. S. Sarma (Eds.), Avances en Limnología Mexicana: Basic and Applied Aspects (pp. 215-228).* Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0415-2_19
- SDS, 2005. https://sds.yucatan.gob.mx/cenotes-grutas/documentos/cenotes-peninsula.pdf
- Singh, A., Agrawal, M., 2008. La lluvia ácida y sus consecuencias ecológicas. J. Environ. Biol. 29 (1), 15-24.
- Servicio Geológico Mexicano, 2006. Carta geológico-minera F16-10. http://mapserver.sgm.gob.mx/Cartas_Online/geologia/116_F16-10_GM.pdf
- Seymour, J., Humphreys, W., Mitchell, J., 2007. Stratification of the microbial community inhabiting an anchialine sinkhole. Ecología microbiana acuática 50, 11-24.
- Smart, P.L., Beddows, P.A., Coke, J., Doerr, S., Smith, S., Whitaker, F.F., 2006. Cave development on the caribbean coast of the Yucatan Peninsula, Quintana Roo, Mexico. SPECIAL PAPERS-GEOLOGICAL SOCIETY OF AMERICA 404, 105.
- Socki, R.A., Perry, E.J.C., Romanek, C.S., 2002. Stable isotope systematics of two cenotes from the northern Yucatan Peninsula, Mexico. Limnology and Oceanography 47, 1808-1818.
- Steinich, B., & Marin, L. E. 1996. Investigaciones hidrogeológicas en el noroeste de Yucatán, México, utilizando estudios de resistividad. *Groundwater, 34*(4), 640-646
- Sun, P.A., He, S.Y., Yuan, Y.Q., Yu, S., Zhang, C., 2019. Efectos de los fotótrofos acuáticos en las variaciones estacionales hidroquímicas, inorgánicas y de carbono orgánico en una cuenca cárstica típica, suroeste de China. Environ. Sci. Pollut. Res. 26 (32), 32836-32851.
- Universidad de Sídney 2018. https://www.sydney.edu.au/news-opinion/news/2018/02/15/how-seafloor-weathering-drives-the-slow-carbon-cycle.html

- Tamalavage, Anne E 2021. Developing Geochemical Evidence for Holocene Hydroclimate Variability in the Subtropical Western North Atlantic. Tesis doctoral, Texas A&M University. Disponible electrónicamente en https : / /hdl .handle .net /1969 .1 /195360.
- Tamalavage AE, van Hengstum PJ, Feakins SJ, Little SN, Coats SJ, Winkler TS, Sullivan RM, Louchouarn P, Donnelly JP, Albury NA (aceptado, en prensa). Middle to late Holocene paleolimnology of a sinkhole lake in the northern Bahamas, and its linkage to regional climate variability *Journal of Paleolimnology.*
- Telmer, K., Veizer, J., 1999. Carbon fluxes, pCO_2 and substrate weathering in a large northern river basin, Canada: carbon isotope perspectives. Chem. Geol. 159, 61-86.
- van Hengstum, P.J., Donnelly, J.P., Fall, P.L., Toomey, M.R., Albury, N.A., Kakuk, B., 2016. La zona de convergencia intertropical modula los huracanes intensos en el margen occidental del Atlántico Norte. Informes científicos 6, 1-10.
- Urresti-Estala,B, Vadillo-Pérez I., Jiménez-Gavilán, P., Soler, A., Sánchez-García, D., Carrasco-Cantos, F., 2015. Aplicación de isótopos estables (δ^{34} S-SO , δ_4^{18} O-SO , δ_4^{15} N-NO , δ_3^{18} O-NO^3) para determinar el fondo natural y las fuentes de contaminación en la cuenca del río Guadalhorce (sur de España). STOTEN 506, 46-57.
- van Hengstum, P.J., Maale, G., Donnelly, J.P., Albury, N.A., Onac, B.P., Sullivan, R.M., Winkler, T.S., Tamalavage, A.E., MacDonald, D., 2018. Sequía en el norte de las Bahamas desde hace 3300 a 2500 años. Quaternary Science Reviews 186, 169-185.
- van Hengstum, P.J., Reinhardt, E.G., Beddows, P.A., Gabriel, J.J., 2010. Links between Holocene paleoclimate and paleohydrogeology preserved in a Yucatan underwater cave. Quaternary Science Reviews 29, 2788-2798.
- Villasuso-Pino, M. J., y Pinto, I. S., Escobedo, G. B., Macario, C. C., Salazar, R. C., Cetina, J. S., Pech, C. 2011. Hidrogeología y modelo conceptual del acuífero kárstico costero del norte del estado de Yucatán, México. *Agroecosistemas tropicales y subtropicales*, *13*(2), 243-260.
- Wallmann, K., 2001. Controls on the cretaceous and cenozoic evolution of seawater composition, atmospheric CO2 and climate. Geochim. Cosmochim. Acta 65 (18), 3005-3025.
- Wang, S.J., Ji, H.B., Ouyang, Z.Y., Zhou, D.Q., Deng, Y.P., Li, Y.Y., 1999. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock. Sci. China, Ser. D: Earth Sci. 42 (6), 572-581. Y. Xie et al. Journal of Hydrology 599 (2021) 126287 10
- Wang, Z.J., Yin, J.J., Pu, J.B., Wang, P., Liang, X., Yang, P.H., He, Q.F., Gou, P.F., Yuan, D., 2020. Integrated understanding of the critical zone processes in a subtropical karst watershed (Qingmuguan, Southwestern China): hydrochemical and isotopic constraints. Sci. Total Environ. 749, 141257.
- Wei, X.C., Deng, X.W., Xiang, W.H., Lei, P.F., Ouyang, S.A., Wen, H.F., Chen, L., 2017. Contenido de calcio y adaptación al alto contenido de calcio de las plantas en zonas kársticas del suroeste de Hunan, China. Biogeosci. Discusiones 15 (9), 1-29.
- West, A.J., Galy, A., Bickle, M., 2005. Tectonic and climatic controls on silicate weathering. Earth Planet. Sci. Lett. 235, 211-228.
- Whiticar, M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. Chemical Geology 161, 291-314.
- Worthington, S.R.H. (2009). Diagnostic hydrogeologic characteristics of a karst aquifer. Hydrogeology Journal 17(7):1665.1678
- Wu, Q., Han, G., Tao, F., Tang, Y., 2012. Chemical composition of rainwater in a karstic agricultural area, Southwest China: the impact of urbanization. Atmos. Res. 111, 71-78.
- Xie, Y., Huang, F., Yang, H., Yu, S (2021). Role of anthropogenic sulfuric and nitric acids in carbonate weathering and associated carbon sink budget in a karst catchment (Guohua), southwestern China. Journal of Hydrology 599 (2021) 126287

- Xu, S., Li, S.L., Su, J., Yue, F.J., Zhong, J., Chen, S., 2021. Oxidation of pyrite and reducing nitrogen fertilizer enhanced the carbon cycle by driving terrestrial chemical weathering. Sci. Total Environ. 76, 144343.
- Yang, H., Zhou, L., Huang, L., Cao, J., Groves, C., 2015. A comparative study of soil carbon transfer between forest soils in subtropical karst and clasolite areas and the karst carbon sink effect in Guilin, Guangxi, China. Environ. Earth Sci. 74 (2), 921-928.
- Yao, P., Wang, X., Bianchi, T., Yang, Z., Fu, L., Zhang, X., Chen, L., Zhao, B., Morrison, E., Shields, M., 2020. Ciclo del carbono en el agujero azul más profundo del mundo. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences 125, e2019JG005307.
- Yu, S., He, S.Y., Sun, P.A., Pu, J.B., Huang, J., Lou, H.X., Li, Y.S., Li, R., Yuan, Y.Q., 2016. Impactos de las actividades antropogénicas en la disolución y los flujos de carbono: un estudio de caso en la cuenca del río Xijiang, suroeste de China. Environ. Earth Sci. 75 (7), 589.
- Zhang, Y.Z., Jiang, Y.J., Yuan, D.X., Cui, J., Li, Y., Yang, J., Cao, M., 2020. Source and flux of anthropogenically enhanced dissolved inorganic carbon: a comparative study of urban and forest karst catchments in Southwest China. Sci. Total Environ. 725, 138255.
- Zhang, S.R., Lu, X.X., Higgitt, D.L., Chen, C.T.A., Sun, H.G., Han, J.T., 2007. Water chemistry of the Zhujiang (Pearl River): natural processes and anthropogenic influences. J. Geophys. Res. 112, 137-161.
- Zhang, J., Quay, P.D., Wilbur, D.O., 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO2. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 107-114.
- Zheng, L.P., 1999. The stable carbon isotopic composition of soil CO_2 in the karst, the middle parts of Guizhou province. Sci. China Ser. D: Earth Sci. 29, 514-520.
- Zheng, J., Han, G., Wu, Q., Tang, Y. 2020. Effects of agricultural alkaline substances on reducing the rainwater acidification insight from chemical compositions and calcium isotopes in a karst forest area. Agric. Ecosyst. Environ. 290:106782
- Zhu, H.Y., Wu, L.J., Xin, C.L., Yu, S., Guo, Y.S., Wang, J.J., 2019. Impacto de la deposición antropogénica de sulfato a través de la precipitación de la disolución de carbonato en una ciudad industrial típica en una cuenca cárstica del suroeste de China: un estudio de caso en Liuzhou. Appl. Geochem. 110, 104417.