



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL - SUELOS Y AGUAS SUBTERRÁNEAS

**EVALUACIÓN DE LA FORMACIÓN DE AZUFRE ELEMENTAL EN EL AGUA DE
LA LAGUNA LIQUIDÁMBAR DEL SISTEMA LAGUNAR MONTEBELLO,
CHIAPAS, MEDIANTE MODELADO HIDROGEOQUÍMICO**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
JOSÉ ROBERTO REYES SANTIAGO

TUTOR PRINCIPAL
DR. LUIS ANTONIO GARCÍA VILLANUEVA, FACULTAD DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DRA. ALMA CONCEPCIÓN CHÁVEZ MEJÍA, INSTITUTO DE INGENIERÍA
DRA. ANNE MARGRETHE HANSEN HANSEN, INSTITUTO MEXICANO DE
TECNOLOGÍA DEL AGUA

CIUDAD DE MÉXICO, NOVIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Mario Villalobos Peñalosa
Secretario: Anne Hansen Hansen
Vocal: Ana Elisa Silva Martínez
1^{er}. Suplente: Alma Concepción Chávez Mejía
2^{d o}. Suplente: Luis Antonio García Villanueva

Lugar donde se realizó la tesis: Facultad de Ingeniería, División de Ingenierías Civil y Geomática, Departamento de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.

TUTOR DE TESIS:
Luis Antonio García Villanueva

FIRMA

Contenido

Introducción	1
Objetivo general.....	3
Objetivos específicos	3
Metas.....	3
Hipótesis	4
Capítulo 1 Marco Teórico	5
1.1 Sistema Tierra	5
1.1.1 Agua	5
1.1.2 Suelo.....	6
1.1.3 Gases	7
1.1.4 Biota	8
1.2 Ambientes acuáticos	8
1.2.1 Estratificación y renovación en los cuerpos de agua	8
1.2.2 Transformaciones de óxido-reducción en ambientes acuáticos	9
1.2.3 Formación de Azufre elemental en ambientes acuáticos	10
1.2.4 Producción de S(II-).....	13
1.2.5 Caso del Lago Rogoznica, Croacia	15
1.3 Descripción del área de estudio	16
1.4 Hidrogeoquímica	21
1.4.1 Disolución de los minerales.	22
1.4.2 Disolución de los gases	22
1.4.3 Equilibrio químico de disoluciones.....	23
1.4.4 Índice de saturación.....	26
1.4.5 Termodinámica y equilibrio.....	27
1.4.6 Procesos Redox	30
1.4.7 Índice de saturación para azufre elemental.	32
1.5 Modelación hidrogeoquímica	33
1.5.1 Enfoque de la modelación.....	33
1.5.2 Tipos de modelos hidrogeoquímicos	35
1.6 Clasificación del tipo de agua	36
1.6.1 La clasificación Alekine.....	38
1.6.2 La clasificación de Shchoukarev.....	39
1.6.3 Clasificación de Kurlov.....	39
1.7 Representación gráfica de la composición de aguas minerales.	40
1.7.1 Diagrama de barras y circular	40
1.7.2 Diagrama de Stiff.....	40
1.7.3 Diagrama de Piper.....	41
Capítulo 2 Metodología	43
2.1 Planteamiento del modelo.....	45
2.2 Escenarios	47
2.3 Muestreo	48
2.4 Caracterización de la muestra	52
Capítulo 3 Resultados y Discusión	56

3.1. Componentes químicos del agua.....	56
3.2 Temperatura, pH, alcalinidad, bicarbonatos y SDT	61
3.3 Potencial redox (E_H).....	63
3.4 S(II-).....	65
3.5 Oxígeno disuelto (OD).....	66
3.6 DQO y DBOU disuelta	69
3.7 Especiación e índices de saturación de azufre elemental.....	71
3.8 Otros índices de saturación	76
3.9 Resultados de la simulación	79
Capítulo 4 Conclusiones.....	81
Referencias	82
Anexo	93
Concepto de la expresión pe^-	93
Equilibrios químicos	95
Ejemplo de archivo de entrada para simulación de escenarios.....	96
Instrucciones para diagrama de predominancia.....	97
Instrucciones para diagrama de especiación.....	98
Especiación de azufre del muestreo.....	99

Índice de figuras

Figura 1-1. Esquema simplificado de la oxidación de H_2S por diferentes vías.....	11
Figura 1-2. Diagrama de predominancia de especies de Azufre	15
Figura 1-3. Localización geográfica del Parque Nacional Lagunas de Montebello.....	17
Figura 1-4. Composición del suelo en la cuenca del Río Grande de Comitán.....	18
Figura 1-5 Ejemplo representación gráfica de Stiff.....	41
Figura 1-6 Ejemplo de representación gráfica compuesta de Piper	42
Figura 2-1 Diagrama de flujo para la metodología seguida para el presente trabajo.....	44
Figura 2-2. Sitio de muestreo	49
Figura 2-3. Muestras para iones en tubos Corning para centrífuga.....	50
Figura 2-4. Tubos Corning con muestras para análisis de sulfuros.....	51
Figura 2-5. Botellas utilizadas para recolección de muestras para el análisis de DBO, DQO y alcalinidad.....	51
Figura 2-6. Sonda Hanna Instruments HI 9829.....	52
Figura 2-7. Equipo de titulación para determinar sulfuros.....	53
Figura 2-8. Tubos de prueba kit DQO rango ultrabajo, Hach.	54
Figura 2-9. Botellas Winkler.	55
Figura 2-10. Oxímetro YSI modelo 58, utilizado en medición de DBO.....	55
Figura 3-1. Perfiles de concentración de Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , el perfil de concentración de SO_4^{2-} y HCO_3^- es mostrado como el 10% de la concentración real, concentración de Ca^{2+} es mostrada como 30 % del valor real, con el objetivo de facilitar la comparación visual entre ellos.....	57
Figura 3-2. Diagrama de Piper, comparativo de la química de la columna de agua en la laguna Liquidámbar en el sistema lagunar Montebello Chiapas.....	58
Figura 3-3. Diagrama de Gibbs del agua de la laguna Liquidámbar.....	59
Figura 3-4. Diagrama de Stiff del agua de la laguna Liquidámbar.	60
Figura 3-5. Perfiles de Temperatura, pH, SDT, y alcalinidad. pH, SDT y la alcalinidad son mostrados como 2, 0.1 y 0.15 del valor real, con el objetivo de facilitar la comparación visual entre ellos.....	62
Figura 3-6. Perfil de E_H . Laguna Liquidámbar, Montebello.	64
Figura 3-7. Perfil de concentración de sulfuros en el agua de la laguna Liquidámbar, Montebello, Chiapas.	66
Figura 3-8. Perfil de OD en el agua de la laguna Liquidámbar, Montebello, Chiapas.	67
Figura 3-9. E_H , OD y S(II-) mostrados en $\mu mol/L$	68
Figura 3-10. Perfil de DQO u DBOU disuelta, laguna Liquidámbar, Montebello, Chiapas.	70
Figura 3-11. Distribución de especies de azufre de acuerdo a datos de muestreo	71
Figura 3-12. Perfil del índice de saturación del azufre en estado elemental.	72
Figura 3-13. Diagrama de predominancia de especies de Azufre con PHREEQC	74
Figura 3-14. Diagrama de distribución de especies de azufre, correspondiente al azufre total y pH del agua de la laguna Liquidámbar; a) 0.5m , b) 6m	75
Figura 3-15. Perfiles de índices de saturación aragonita, calcita, dolomita y yeso	77
Figura 3-16 Concentración de S(II-) vs pe^- , simulación y datos de muestreo.	80

Índice de tablas

Tabla 1-1. Grupos minerales de la corteza terrestre	7
Tabla 1-2. Clasificación de lagunas del Parque Nacional Lagunas de Montebello según su morfología	19
Tabla 1-3. Clasificación de lagunas del Parque Nacional Lagunas de Montebello según las características químicas de su agua	20
Tabla 1-4. Clasificación de lagunas del Parque Nacional Lagunas de Montebello según su estado trófico	20
Tabla 1-5. Criterios de calidad en cuerpos de agua naturales y artificiales, y para agua potable.	37
Tabla 2-1. Características del sitio de muestreo	48
Tabla 2-2 profundidades de toma de muestra.....	49
Tabla 3-1. Componentes químicos del agua.....	56
Tabla 3-2. Componentes químicos del agua de la laguna Liquidámbar, concentraciones menores.....	61
Tabla 3-3. Resultados de la Temperatura, pH, alcalinidad, bicarbonatos y SDT.....	62
Tabla 3-4. Resultados de la medición del potencial E_H en la laguna Liquidámbar.....	64
Tabla 3-5. S(II-) en el agua de la laguna Liquidámbar.....	65
Tabla 3-6. Oxígeno disuelto en el agua de la laguna Liquidámbar.	67
Tabla 3-7. DQO, DBOU disuelta y estimado de COD en el agua de la laguna Liquidámbar	69
Tabla 3-8. Resultados IS a diferentes profundidades laguna Liquidámbar.....	72
Tabla 3-9. Índices de saturación de principales minerales	76
Tabla A-0-1. Expresiones del diagrama redox del sistema: $2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$	94
Tabla A-0-2. Equilibrios químicos y constantes de equilibrio considerados en el presente trabajo.	95
Tabla A-0-3. Concentración de especies disueltas de azufre en del muestreo S(II-) y S(VI)	99
Tabla A-0-4. Concentración de especies disueltas de azufre en del muestreo S_n^{2-}	99

Agradecimientos

A Ana Beatriz, mi compañera de vida, por todo el amor y apoyo incondicional.

A mis padres, quienes han dedicado su vida a guiarme y me han motivado a jamás ponerme límites.

A mi hermano, quien me ha acompañado en los momentos más importantes, quien ha sido mi cómplice y mi mejor amigo.

A mi abuelo Marcos, quien me enseñó lo que significa ser una gran persona y que nunca se termina de aprender.

Al Dr. Luis, mi asesor, por su tiempo, la orientación y todos los consejos, por su inestimable ayuda y su gran paciencia.

A los miembros del jurado, por dedicar parte de su tiempo a la revisión de este trabajo, por sus observaciones y las valiosas aportaciones.

A todos aquellos que han aportado algo a mi vida.

A los funcionarios y trabajadores del parque nacional Lagunas de Montebello quienes brindaron su apoyo durante el periodo de muestreo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico que permitió dedicarme de tiempo completo a la elaboración de este trabajo.

Por último, agradezco el apoyo brindado para la realización de la tesis al **Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) CON CLAVE IA108117.**

Resumen

El parque nacional “Lagunas de Montebello” situado en Chiapas, México, cuenta con un sistema formado por alrededor de sesenta lagunas. Dichas lagunas son conocidas por sus aguas azuladas y cristalinas. Alrededor del año 2003, algunas de las lagunas comenzaron a cambiar su tonalidad de cristalino a marrón turbio y a presentar, ocasionalmente, olores fétidos, materia sobrenadante de color blanco amarillentas y peces muertos lo cual alarmó a los pobladores y autoridades del parque.

Con el objetivo de determinar el origen de dichos cambios, se realizó la caracterización fisicoquímica de los primeros seis metros de la columna de agua de la laguna Liquidámbar, un análisis de especiación geoquímica, cálculo de índice de saturación para diferentes minerales y una simulación de la reacción de degradación de materia orgánica en condiciones físicas y químicas del agua de la laguna.

Al momento del muestreo (28 y 29 de julio del 2018) la laguna se encontraba estratificada. Se halló sulfuro en todas las profundidades muestreadas en un intervalo de 0.11 a 1.27 mg/L. La concentración de sulfatos en la columna de agua fue de 249.21 a 302.1 mg/L, para carbonatos fue de 132.6 a 261.4 mg/L, para calcio y magnesio fueron respectivamente de 94.47 a 146.9 mg/L y 34.24 a 38.30 mg/L, así mismo se encontraron concentraciones de oxígeno disuelto entre 9.32 mg/l, en la superficie, y 3.31 mg/L a los 6 metros de profundidad.

Los resultados de la especiación e IS indican que no es posible la estabilidad de azufre elemental en el agua de la laguna Liquidámbar, por otro lado, los IS de los minerales de aragonita, calcita y dolomita indican que se encuentran sobresaturados.

Del mismo modo, se encontró que la producción de sulfuros mediante la sulfato-reducción no es posible en las condiciones de las profundidades muestreadas, por lo que el sulfuro observado podría ser resultado de la difusión desde el fondo.

Introducción

El parque nacional “Lagunas de Montebello” situado en el estado de Chiapas, en la frontera de México-Guatemala, es conocido por el color y claridad de sus cuerpos de agua, así como por su amplia biodiversidad, por esta razón cuenta con la denominación de área natural protegida desde el año 1959 (Durán *et al.*, 2014).

La principal fuente de recarga de agua del sistema es subterránea, sin embargo, estos cuerpos de agua se encuentran conectados superficialmente entre sí y reciben la descarga del Río Grande (Durán *et al.*, 2014),

Recientemente, se han reportado olores fétidos y muerte de peces, así como, cambios en la coloración de las aguas del sistema lagunar, pasando de tonalidades azuladas y verdes a marrones y turbias, así mismo, se ha reportado la existencia de sulfuros y azufre elemental en al menos dos de las lagunas SSP (2003) y material sobrenadante blanquecino de color blanco amarillento (Vera *et al.*, 2015; Alcocer *et al.*, 2016) es por estas razones que el estudio de este sistema ha cobrado importancia (CONANP, 2011).

Contrastando los estudios de Mora *et al.* (2017) y CONANP (2011) las lagunas con características cálcico-magnésicas sulfatadas coinciden con aquellas que presentan mayor cambio en su coloración, presencia de olores fétidos y muerte de peces, y del mismo modo, con las primeras lagunas en el patrón de flujo después de la descarga del Río Grande.

Así mismo, las características del sobrenadante reportado es consistente con lo observado en el lago Rogoznica en Croacia en el año de 1997, cuando un evento de muerte masiva de organismos se dio, como consecuencia a la exposición de especies reducidas de azufre, al inicio del periodo de mezcla (Bura *et al.*, 2009; Ciglenečki *et al.*, 2005; Barić *et al.*, 2003) por lo que se propone el estudio de las transformaciones del azufre y los factores que impactan en él con el objetivo de establecer si pueden ser estas parte de la problemática de las lagunas de Montebello.

Basado en lo anterior el presente trabajo se divide en 4 capítulos y un apartado para anexos.

El capítulo uno describe las transformaciones que el azufre en un sistema acuático y los factores que inciden en él, se presenta el caso del lago Rogoznica como ejemplo de estas transformaciones, se realiza la descripción del sitio de estudio lograda a través de trabajos previos, se presentan los fundamentos termodinámicos y de equilibrio químico necesarios para los cálculos del modelo, se presenta la definición, descripción y tipos de modelos hidrogeoquímicos, finalmente se muestran las diferentes formas de clasificación del agua y su representación gráfica.

El capítulo dos detalla la metodología seguida para llevar a cabo el estudio, el planteamiento del modelo, el planteamiento de las condiciones de los escenarios a modelar, las condiciones para el muestreo de agua y la descripción de los análisis realizados tanto en campo como en laboratorio.

El capítulo tres muestra los resultados obtenidos de los análisis realizados al agua de la laguna, del mismo modo, presenta los resultados de los cálculos de especiación, índice de saturación y simulación de la degradación de materia orgánica, comparándolos con lo reportado en trabajos previos presentados en el capítulo uno.

Por último, el capítulo cuatro presenta de manera puntual las conclusiones a las que se llegan por medio de la discusión de los resultados y las recomendaciones para futuros trabajos que continúen con el estudio del sistema y su problemática.

Objetivo general

Evaluar la formación de Azufre elemental en el agua de la laguna Liquidámbar del Sistema Lagunar Montebello, Chiapas, mediante modelado hidrogeoquímico, considerando las transformaciones redox que sufren las principales especies de Azufre (S(II-), S (0), S(VI)) a lo largo de la columna de agua.

Objetivos específicos

Determinar mediante un análisis de especiación e índice de saturación si las condiciones de pH , potencial redox (E_H), oxígeno disuelto (OD), sulfatos (SO_4^{2-}), sulfuros $S(II-)$ y temperatura en el agua de la laguna Liquidámbar generan la formación de azufre elemental (S(0)).

Determinar, mediante modelado hidrogeoquímico, si la degradación de la materia orgánica, en las condiciones del agua de la laguna Liquidámbar (pH , E_H , OD, SO_4^{2-} , carbono orgánico disuelto (COD) y temperatura) tiene el potencial de generar las transformaciones del sulfato y el potencial para formar azufre elemental (S(0)).

Metas

Investigar los antecedentes del Sistema Lagunar Montebello en medios impresos y electrónicos recientes.

Investigar y sistematizar la información sobre los procesos hidrogeoquímicos en medios impresos.

Realizar la caracterización fisicoquímica del agua de la laguna Liquidámbar del Sistema Lagunar Montebello, Chiapas.

Realizar la modelación hidrogeoquímica asistida por software de modelado.

Hipótesis

El cambio de coloración y el sobrenadante observados en el agua de la laguna Liquidámbar pueden ser producto de la formación de azufre elemental.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1 Sistema Tierra

La Tierra puede verse como un sistema, es decir, la combinación de partes que interactúan de forma organizada. Este sistema está formado por subsistemas, también llamados esferas o envolturas. La Atmósfera, Hidrósfera, Litósfera y la Biósfera son los subsistemas que conforman el sistema Tierra. Estos subsistemas interactúan de forma constante, lo que hace a la tierra un sistema vasto, dinámico y complejo (Gorshkov y Yakushova, 1970; Melendez y Fuster, 1980; Tarbuck y Lutgens, 2005; Wicander y Monroe, 1999)

1.1.1 Agua

El agua es la sustancia líquida más abundante del planeta Tierra, cubre aproximadamente el 70% de su superficie. Por sus características físicas, es una de las pocas sustancias que puede adquirir los tres estados físicos de la materia en el rango de las condiciones climatológicas de la Tierra (Melendez y Fuster, 1980; Tarbuck y Lutgens, 2005; Wicander y Monroe, 1999).

Se considera al agua uno de los agentes esenciales para la vida, ya que su capacidad disolvente, la capacidad de almacenar calor, sus puntos de fusión y ebullición, así como el ordenamiento de sus moléculas en estado sólido e incluso su capacidad como gas de efecto invernadero, fueron esenciales para el nacimiento de la vida y son indispensables para su sostén (Davie, 2008; Melendez y Fuster, 1980; Tarbuck y Lutgens, 2005).

La molécula del agua está formada por 3 átomos, dos de hidrógeno y uno de oxígeno, ordenados de forma tetraédrica con el oxígeno en el centro, cada hidrógeno en una arista y en las dos aristas restantes, pares de electrones. Como resultado de esta geometría se forma un ángulo entre los enlaces O-H de aproximadamente 104.5° (Davie, 2008; Tarbuck y Lutgens, 2005; Wicander y Monroe, 1999).

Entre las propiedades resultado de la estructura molecular del agua se encuentra el momento dipolar, formado de la diferencia de electronegatividad de los hidrógenos y del oxígeno, así como de su geometría. Esta propiedad da como resultado la gran capacidad disolvente del agua. Para la vida, la capacidad de disolución del agua es de suma importancia, pues es esta la manera en cómo se transportan los nutrientes.

1.1.2 Suelo

El suelo es una mezcla de rocas y minerales erosionados, materia vegetal y animal degradada y organismos vivos pequeños. Típicamente la fase sólida del suelo contiene 95% de minerales y un 5 % de materia orgánica (Davis y Masten, 2005)

Los minerales son sustancias químicas sólidas e inorgánicas, con estructura atómica característica y composición química definida, para que un mineral sea considerado como tal, debe aparecer de forma natural (Melendez y Fuster, 1980; Tarbuck y Lutgens, 2005; Wicander y Monroe, 1999).

Los minerales poseen una estructura interna ordenada, los átomos que los constituyen forman una red conocida como retículo cristalino, una red tridimensional de unidades estructurales que se repite en todas direcciones del espacio. El ordenamiento de los átomos depende en parte de las cargas de los iones, el tamaño de los iones define la estabilidad energética de las redes, por lo que es común que, en el retículo cristalino, existan sustituciones de iones con diámetros iónicos similares, lo que da lugar a pequeñas variaciones en la composición de los minerales (Mottana, Crespi, y Libocio, 1997; Strahler, 1992; Tarbuck y Lutgens, 2005;).

Tomando como base la composición química de los minerales, se pueden organizar en grupos. Actualmente se conocen alrededor de 4000 minerales diferentes y todos los días se descubren nuevos (Strahler, 1992; Tarbuck y Lutgens, 2005; Wicander y Monroe, 1999).

Debido a la abundancia de silicatos, los minerales se suelen clasificar como “silicatos” y “no silicatos”, los silicatos constituyen aproximadamente el 90% de la masa de la corteza

terrestre, en general los minerales se suelen clasificar en función de los aniones que los conforman, tal como se muestra en la tabla 1-1.

Tabla 1-1. Grupos minerales de la corteza terrestre

Tipo mineral de	Grupo mineral	Aniones	Ejemplos
No silicatos	Carbonato	$(\text{CO}_3)^{2-}$	Calcita, Dolomita
	Haluro	Cl^- , F^-	Halita
	Hidróxido	$(\text{OH})^-$	Limonita
	Óxido	O^{2-}	Hematita
	Sulfato	$(\text{SO}_4)^{2-}$	Yeso
	Sulfuro	S^{2-}	Galena
Silicatos	Silicato	$(\text{SiO}_4)^{4-}$	Cuarzo, olivino, arcillas

Fuente: Tarbuck y Lutgens, 2005; Wicander y Monroe, 1999

La clasificación de las rocas es mucho más extensa pues los geólogos toman como criterios el proceso de formación, la textura y la composición química de ellas. Formando así muchos grupos de rocas, algunas incluso comparten la misma composición química, pero con diferente textura o proceso de formación. (Melendez y Fuster, 1980; Strahler, 1992; Tarbuck y Lutgens, 2005).

1.1.3 Gases

La atmósfera es la capa de gases que cubre a la superficie de la Tierra, si se excluye al agua la composición de esta capa es aproximadamente de 78.1 % en volumen de nitrógeno, 21% de oxígeno, 0.9% de argón y 0.408% de dióxido de carbono, de acuerdo a las últimas mediciones del Instituto de Oceanografía SCRIPPS, así mismo, se esperan valores cercanos los 500 para el año 2050, según estimaciones realizadas por IPCC (2001). Además de estos gases la atmósfera también contiene vapor de agua, así como algunos compuestos traza por debajo de los 0.002% como neón, helio, metano, kriptón, óxido nitroso, hidrógeno, xenón, dióxido de azufre, ozono, dióxido de nitrógeno, amoniaco y monóxido de carbono (Davis y Masten, 2005; Fishman, 2003; Manahan, 2007)

1.1.4 Biota

Los procesos metabólicos de los seres vivos, absorben, expulsan y acumulan componentes químicos. Tomando como ejemplo la fotosíntesis, el CO₂ es fijado en forma de cadenas de carbono e hidrógeno, del mismo modo usan sustancias presentes en el suelo y agua para agregarlos a estas cadenas tal es el caso del azufre, nitrógeno y fósforo (Lambers, Chapin y Pons, 2008).

Del mismo modo, los microorganismos fungen como mediadores de las transformaciones de las sustancias, un ejemplo de esto es la metanogénesis por parte de arqueas, así como la oxidación de metano por parte de arqueas y bacterias, procesos que contribuyen al ciclo global del carbono (Hofer, 2016).

La oxidación anaerobia de metano requiere la reducción de otras sustancias, comúnmente nitratos, nitritos y sulfatos, sin embargo, de acuerdo con lo reportado por Ettwig *et al.* (2016) los óxidos metálicos, como los de hierro y manganeso, resultan ser aceptores de electrones más favorables, en condiciones ricas de dichos óxidos.

1.2 Ambientes acuáticos

1.2.1 Estratificación y renovación en los cuerpos de agua

Casi todos los cuerpos de agua superficial profundos y en zonas de climas templados tienden a formar zonas donde las características fisicoquímicas son homogéneas, o casi homogéneas, esto se da debido a la falta de mezcla en ellos. La falta de mezcla ocurre cuando en verano el agua es calentada por el contacto del aire de la superficie y la radiación solar, esto provoca que el agua caliente, que es menos densa que el agua fría, se mantenga en la superficie formando así el fenómeno conocido como estratificación (Davis y Masten, 2005; Llata, 2003; Henry y Heinke, 1996; Roldán y Ramírez, 2008).

En general, se consideran tres capas de estratificación, el epilimnion, el metalimnion y el hipolimnion. El epilimnio, es la capa más superficial y la más caliente, al estar en contacto

con el aire contiene gases disueltos, como el O_2 y el CO_2 . El hipolimnion es la capa inferior más fría y con concentraciones menores de O_2 , esta capa suele volverse un ambiente anóxico. El metalimnion es la zona intermedia entre estas dos capas, y puede ser también definida como termoclina debido a que es la zona donde la temperatura cambia de manera drástica en función de la profundidad (Davis y Masten, 2005; Llata, 2003; Henry y Heinke, 1996; Roldán y Ramírez, 2008).

En la temporada fría del año se da la mezcla de las capas de agua, esto ocurre cuando el agua de la superficie alcanza una temperatura menor a la del fondo, descendiendo por efecto de la densidad. El agua del fondo asciende para enfriarse más y nuevamente volver a descender, lo que genera una serie de ciclos de mezclado (Davis y Masten, 2005; Llata, 2003; Henry y Heinke, 1996; Roldán y Ramírez, 2008). En climas fríos también puede darse la estratificación con perfiles de temperatura y oxígeno diferentes a los mencionados anteriormente (Davis y Masten, 2005)

1.2.2 Transformaciones de óxido-reducción en ambientes acuáticos

Los elementos que participan en los procesos redox en ambientes acuáticos son primordialmente Carbono, Nitrógeno, Oxígeno, Azufre, Hierro y Manganeso, sin embargo, las reacciones redox son controladas por la degradación de materia orgánica, la cual es influenciada por las condiciones fisicoquímicas del entorno (Stumm y Morgan, 1996)

En ambientes acuáticos la materia orgánica es degradada de forma secuencial por diferentes aceptores de electrones, si se encuentra presente, el aceptor preferente será el O_2 , seguido por el NO_3^- NO_2^- , si hay presencia de MnO_2 este oxidará la materia orgánica muy cerca del intervalo de pe^- en el que lo hace el nitrato, posteriormente oxihidróxido de hierro ($FeOOH_{(s)}$) e hidróxido de hierro (III) ($Fe(OH)_3_{(s)}$) actúan como oxidantes de materia orgánica, por último a bajos pe^- la oxidación se lleva a cabo mediante SO_4^{2-} y de manera simultánea se puede llevar a cabo por CO_2 (Stumm y Morgan, 1996)

De acuerdo con Murray *et al.* (1989) y Glazer *et al.* (2006) se pueden considerar tres zonas oxidativas, las cuales se desarrollan dependiendo de la preferencia del aceptor de electrones que se utilice para oxidar la materia orgánica.

- Zona óxica. El aceptor de electrones preferente es el oxígeno.
- Zona subóxica. Los aceptores de electrones son nitrato, óxidos de manganeso y óxidos de hierro. Esta zona se caracteriza por tener presentes cantidades pequeñas tanto de oxígeno como de sulfuro de hidrógeno ($[O_2] < 3\mu M$; $[S(II-)] < 0.2\mu M$)
- Zona anóxica. El aceptor de electrones es el sulfato.

1.2.3 Formación de Azufre elemental en ambientes acuáticos

Las especies de azufre que mayormente se pueden encontrar en ambientes acuáticos son los sulfatos (SO_4^{2-}) y los sulfuros ($S(II-)$), aunque también es posible encontrar especies intermediarias como el $S(0)$, el cual es mayoritariamente ortorrómbico formado como azufre coloidal, polisulfuros (S_n^{2-}), que están formados por cadenas lineales de azufre de valencia cero, $S(0)$ y un azufre terminal de valencia dos menos $S(II-)$, entre algunos otros (Avetisyan *et al.*, 2019; Appelo y Postma, 2011; Berg *et al.*, 2014; Stumm y Morgan, 1991)

La transformación del azufre en ambientes acuáticos ocurre tanto como un proceso oxidativo como reductivo. En aguas poco profundas y no estratificadas, estos procesos ocurren en la columna de agua como proceso oxidativo y en los sedimentos como el proceso reductivo. En cuerpos de agua estratificados, los procesos reductivos comienzan en la columna de agua por efecto del agotamiento del oxígeno (Holmer y Storkholm, 2001).

El azufre elemental, o azufre de valencia cero, es un intermediario de la oxidación del sulfuro (Avetisyan *et al.*, 2019), la oxidación del sulfuro a azufre elemental mediante oxígeno molecular requiere dos electrones, por ser el mecanismo termodinámicamente favorable (Luther, 2010), sin embargo, cinéticamente esta reacción sólo es posible si es catalizada por superficies metálicas como, por ejemplo, óxido de manganeso y oxihidróxido de hierro (Yao y Millero, 1993; Janssen *et al.*, 1996). Debido a estas limitantes, es necesaria la mediación

de microorganismos para oxidar el sulfuro en un medio donde no existen metales catalizadores, estos microorganismos oxidan el sulfuro a azufre elemental (Taylor y Wirsén, 1997; Berg *et al.*, 2014). Aunado a esto, las bacterias que realizan este proceso en ambientes anóxicos pueden ser tanto del tipo fototrófico como quimotrófico, las cuales usan la luz solar y aceptores de electrones como el nitrato para oxidar el sulfuro.

Los sulfuros pueden ser oxidados por oxígeno molecular, oxidación bacteriana bajo condiciones oxidantes, oxidación fototrófica, oxidación química anóxica y oxidación bacteriana bajo condiciones anóxicas, como se puede observar en la figura 1-1 (Avetisyan *et al.*, 2019; Babenzien *et al.*, 1991; Berg *et al.*, 2014, Köhl *et al.*, 1998; Parkin y Brock, 1981; Sweerts *et al.*, 1991).

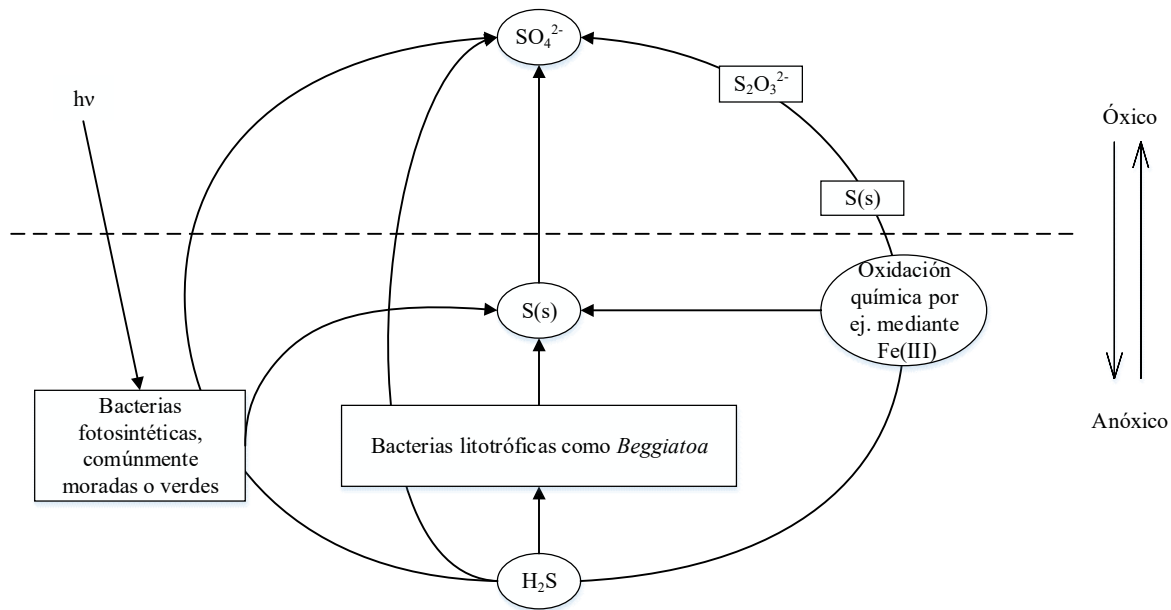


Figura 1-1. Esquema simplificado de la oxidación de H₂S por diferentes vías.
Fuente: Modificado de Stumm y Morgan, 1996.

La formación de S(0) por mediación bacteriana puede llevarse a cabo por microorganismos sulfoxidantes de los géneros *Beggiatoa*, *Thiobacilli*, *Thiothrix*, entre otros, o por bacterias fototróficas anaerobias como las de las familias *Chromatiaceae*, *Ectothiorhodospiraceae*, *Granulosicoccaceae*, *Halothiobacillaceae*, *Thioalkalispiraceae*. El S(0) es muy poco soluble

en el agua, alrededor de 19 a 30 nM, así que precipita para formar parte de los sedimentos, donde puede ser reducido nuevamente a S(II-) o pasar a formar parte de la estructura de los polisulfuros. El azufre elemental producido por vía biológica se almacena en glóbulos intra o extracelulares, al ser excretados, presentan propiedades coloidales. El azufre elemental de este tipo presenta menor densidad que el azufre generado de forma abiótica, así como propiedades hidrofílicas (Avetisyan *et al.*, 2019; Espinoza *et al.*, 2010; Davis y Masten, 2005; González *et al.*, 2002; Guerrero *et al.*, 1985; Rodríguez, 2016; Stumm y Morgan, 1996).

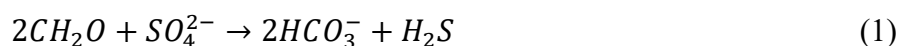
Debido a que, para el metabolismo de las bacterias sulfoxidantes, son requeridos tanto oxígeno como sulfuro, este organismo es comúnmente encontrado en la zona de la redoxclina, la cual se conceptualiza como la profundidad a la que el E_H cambia abruptamente de valores positivos a negativos, esto ocurre comúnmente en sedimentos donde puede darse en una capa de unos cuantos milímetros hasta 10 cm (Holmer y Storkholm, 2001).

La coexistencia de sulfuro y el oxígeno resulta ser poco común en zonas con un contenido de oxígeno apreciable, ya que en la presencia de oxígeno el S(II-) es oxidado rápidamente (Hargrave *et al.*, 1993) por lo que la coexistencia por lo general se da en zonas de transición óxico – anóxico, como por ejemplo en las capas superficiales del sedimento (Jørgensen *et al.*, 1990) e incluso en la columna de agua (Jørgensen *et al.*, 1979), aunque muy comúnmente el sulfuro deja de observarse aun en ambientes anóxicos (Findlay 2014; Kohler *et al.*, 1984; Knossow *et al.*, 2015).

Se ha observado azufre elemental en cuerpos de agua estratificados por Zerkle *et al.* (2010), Kamyshny *et al.* (2011), en ambientes marinos por Kamyshny y Ferdelman, (2010), en el mar negro Jørgensen *et al.* (1991) Luther *et al.* (1991), en sedimentos y sus poros de agua por Yücel *et al.* (2010), Lichtschlag *et al.* (2012), los organismos encargados de este proceso se han encontrado en zonas de transición óxico-anóxicas, así mismo se han encontrado coexistiendo con bacterias del tipo fototróficas (Parkin y Brock, 1981).

1.2.4 Producción de S(II-)

Uno de los procesos más estudiados del ciclo del azufre en ambientes acuáticos es la sulfato-reducción, la cual ocurre principalmente en sedimentos y es la responsable de la formación de S(II-). La mayor parte de la sulfato-reducción se da en los sedimentos, sin embargo, en algunos casos donde los cuerpos de agua se encuentran estratificados, puede presentarse en la columna de agua. La producción de sulfuros es mediada por bacterias sulfato reductoras las cuales usan el ion sulfato como aceptor de electrones para la descomposición de materia orgánica en ausencia de oxígeno, la reacción global que describe este proceso corresponde a la ecuación 1 (Appelo y Postma, 2005; Findlay *et al.*, 2014, 2017; Holmer y Storkholm, 2001; Metcalf y Eddy, 2003; Sánchez, Herzig, Peters, Márquez y Zambrano, 2007; Stumm y Morgan, 1996).



CH_2O corresponde a la representación simplificada de la materia orgánica.

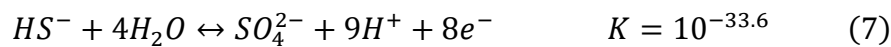
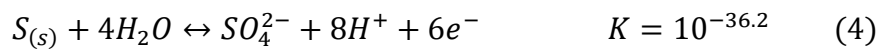
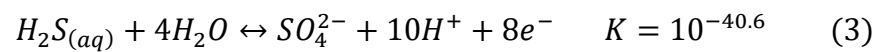
Se ha encontrado que la rapidez de la sulfato-reducción depende de varios factores, entre ellos, la disponibilidad de sulfato en agua y materia orgánica, la temperatura y la acidez del medio (Babenzien *et al.*, 1991; Jørgensen *et al.*, 1990; Kohler *et al.*, 1984; Kühl *et al.*, 1998; Lichtschlag *et al.*, 2012; Sweerts *et al.*, 1991; Yücel *et al.*, 2010)

Por lo general, el contenido de sulfato en cuerpos de agua dulce es bajo y es aportado principalmente por la disolución de rocas que contienen azufre, por la oxidación de azufre orgánico, y más recientemente, por el aporte de agua residual que contiene azufre, así como gases de quema de combustibles fósiles. Los rangos de este contenido varían dependiendo del tipo de cuerpo de agua, los cuerpos de agua dulce tienen generalmente un contenido de sulfato de entre 10 a 500 μM (0.96 -48 mg/L), los lagos ácidos tienen un contenido menor de 100 μM (9.6 mg/L), los lagos oligotróficos contienen por lo general concentraciones menores a 300 μM (28.8 mg/L), los mesotróficos y eutróficos entre 700 y 800 μM (67.2-76.8 mg/L),

los lagos enriquecidos por drenaje ácido, por contaminación de agua residual o agua salada pueden contener cantidades mayores a 1000 μM (96 mg/L)(Holmer y Storkholm, 2001).

Por otra parte, el carbono orgánico que se encuentra en cuerpos de agua, necesario para la sulfato-reducción, corresponde principalmente a residuos de plantas, animales, plancton y desechos humanos. Los microorganismos juegan un papel importante en la descomposición de la materia, las rutas de reacción por las que se da esta descomposición varía dependiendo del tipo de materia orgánica a descomponer, del medio en el que se dé y del tipo de microorganismo presente (Appelo y Postma, 2005; Metcalf y Eddy, 2003).

Las transformaciones que el azufre puede tener son las correspondientes a las ecuaciones 2 a 8.



La predominancia de las especies de azufre en una disolución se muestra en la figura 1-2, las especies de S(VI) predominan en una zona de mayor E_H , en comparación con la zona donde predominan las especies de S(II-) ambas zonas se encuentran separadas por una zona donde se puede encontrar predominantemente S(0), se puede observar que esta zona se encuentra en pH menores a 5 y entre E_H 0.3 – 0 V (Appelo y Postma, 2005).

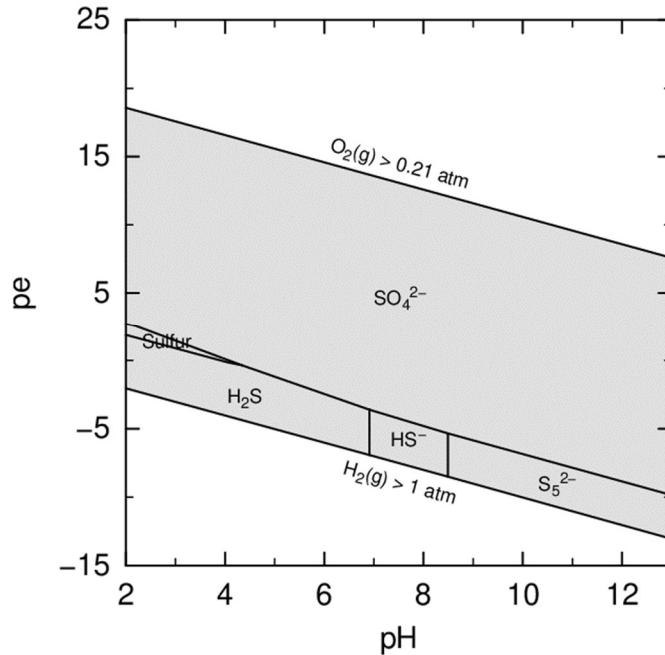


Figura 1-2. Diagrama de predominancia de especies de Azufre $[S_T]=1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $T=25^\circ \text{ C}$

Fuente: Calculado y graficado mediante PHREEQC-Phreeplot

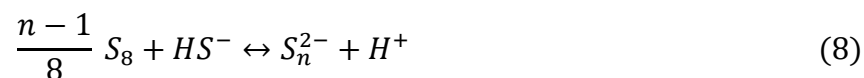
1.2.5 Caso del Lago Rogoznica, Croacia

A finales de septiembre de 1997, en el lago de Rogoznica, Croacia, se presentó un evento que modificó la coloración de su agua, llevándola a una coloración blanco amarillenta lechosa y al mismo tiempo generó una alta mortandad en los organismos del lago (Bura *et al.*, 2009; Ciglencčki *et al.*, 2005; Barić *et al.*, 2003).

El lago Rogoznica presenta estratificación estacional en la temporada cálida, la cual se rompe en otoño debido al enfriamiento del agua en la superficie del lago, es entonces cuando el agua se mezcla lo que permite la difusión de las especies de azufre reducidas desde el fondo hasta la superficie. En condiciones normales, la columna de agua posee la cantidad de oxígeno suficiente para oxidar las especies de azufre reducidas y evitar la anoxia, sin embargo, en esa ocasión la mezcla ocurrió cuando el agua era inusualmente cálida y la cantidad de oxígeno disuelto en la superficie fue insuficiente para convertir la cantidad de sulfuro de la capa

inferior, lo que provocó que las especies de azufre reducidas fueran excepcionalmente altas y casi todo el plancton y organismos bentónicos fueran extintos (Bura *et al.*, 2009; Ciglencčki *et al.*, 2005; Barić *et al.*, 2003).

Durante los periodos de estratificación se genera una acumulación de polisulfuros en la zona anóxica, producto de la reacción de azufre elemental, generado en la zona subóxica, y los sulfuros, de la sulfato-reducción generada en la zona anóxica, la reacción es mostrada en la ecuación 8 (Ciglencčki *et al.*, 2005).



La liberación de sulfuro de hidrógeno seguida del agotamiento del oxígeno hizo que el agua se viera de un color amarillento por la generación de azufre libre producto de la descomposición HS^- , al mismo tiempo, la oxidación de sulfuro de hidrógeno desplazó el equilibrio generando la descomposición de los polisulfuros provocando la liberación de los átomos de $S(0)$, los cuales formaron azufre coloidal aportando la coloración blancuzca del agua (Bura *et al.*, 2009; Ciglencčki *et al.*, 2005).

1.3 Descripción del área de estudio

El parque nacional Lagunas de Montebello se encuentra en el estado de Chiapas en México, y colinda con Guatemala, está delimitado por las coordenadas $16^\circ 5'$ y $16^\circ 10'$ de latitud y $91^\circ 38'$ y $91^\circ 97'$ de longitud, cubre una superficie aproximada de 61 Km^2 , se encuentra en el extremo Sureste de la cuenca del Río Grande de Comitán. La localización se puede visualizar en la figura 1-3 (Durán, Escolero, Muñoz, Castillo, y Silva, 2014; Mora, García, Ramos, Bonifaz, y Escolero, 2017).

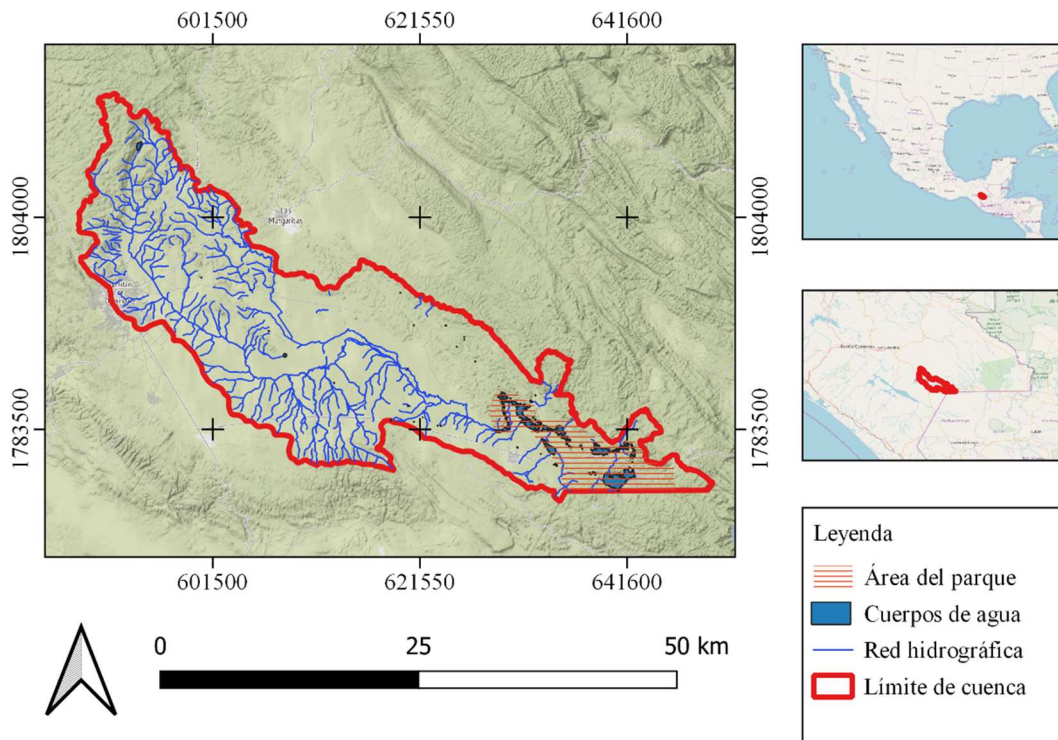


Figura 1-3. Localización geográfica del Parque Nacional Lagunas de Montebello
Fuente: Modificado de SIATL-INEGI

El clima de la región corresponde al templado semi-húmedo con lluvias todo el año, la precipitación promedio total es de 1800 mm y la temperatura media anual de 17°C. El Sistema Lagunar de Montebello cuenta con alrededor de sesenta lagunas, algunas de ellas conectadas hidráulicamente (Bello, 2016; Mora *et al.*, 2017).

El sistema hidrológico del parque consta de un complejo lacustre de origen kárstico de morfologías variadas. Las aguas que alimentan este sistema son principalmente subterráneas y forman parte de la cuenca del Río Grande de Comitán (Durán *et al.*, 2014).

El suelo del sistema está compuesto predominantemente por rocas sedimentarias cretácicas, químicamente calizas y dolomitas. A mayor profundidad se puede encontrar turbidita del paleoceno y finalmente hay unidades del Eoceno y Mioceno compuestas por depósitos

clásticos continentales, la composición del suelo en el parque puede observarse en la figura 1-4 (Duran *et al.*, 2014, Mora *et al.*, 2016).

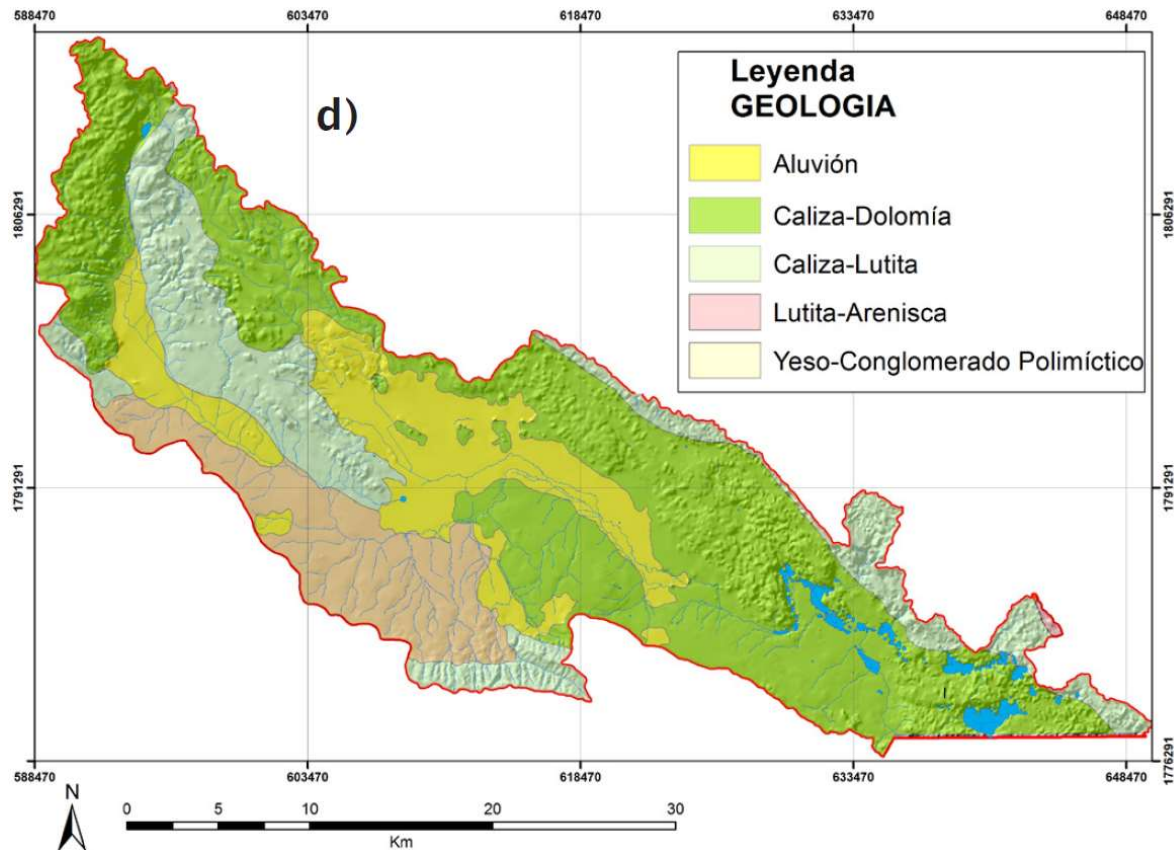


Figura 1-4. Composición del suelo en la cuenca del Río Grande de Comitán.
Fuente: Mora *et al.*, 2016

El sistema se puede describir de acuerdo al flujo, el Río Grande recorre zonas urbanas y agrícolas, hasta desembocar en el sistema lagunar del parque, se puede decir que las lagunas que se encuentran más hacia el sureste son el extremo de la cuenca del Río Grande de Comitán (Durán *et al.*, 2017; Mora *et al.*, 2016; Mora *et al.*, 2017).

El Sistema Lagunar del parque Montebello consta de entre 50-60 cuerpos de agua de entre los que destacan Balamtetik, Liquidámbar, San Lorenzo, Yalmuz, Bosque Azul, Monte Bello, Cinco Lagos, Pojoj, Tziscaco y Dos Lagunas tanto por su tamaño, morfología, actividades realizadas en ellos, así como por su estudio (Mora *et al.*, 2017).

La tabla 1-2 presenta la clasificación de los lagos de acuerdo a su morfología, así mismo, se muestra entre paréntesis la profundidad relativa (Zr), la cual se define como la profundidad máxima como porcentaje del diámetro promedio del lago, esta medida es un parámetro comúnmente usado para conocer si un cuerpo de agua presentará resistencia a mezclarse, en este caso todos, a excepción de Balamtetik, presentan un Zr observado en cuerpos de agua estratificados, cercano a 4 o superior (Alcocer *et al.*, 2016).

Tabla 1-2. Clasificación de lagunas del Parque Nacional Lagunas de Montebello según su morfología

Categoría	Laguna
Grande y profundo	Bosque Azul (7.1), Pojoj (41.6), Tzisco (11.7)
Grande y poco profundo	Montebello (4.0), San José (7.3), San Lorenzo (4.4)
Pequeño y profundo	Cinco Lagos (29.5), Dos Lagos (16.4), Ensueño (19.0), La Encantada (27.5)
Pequeño y poco profundo	Agua tinta (13.7), Balamtetik (0.7), Chajchaj (3.5), Esmeralda (5.8), Kichail (5.5), Liquidámbar (3.3), Patianu (12.5), Yalulush (19.6)

Fuente: Alcocer et al., 2016

De acuerdo a la química del agua de las lagunas, estas se pueden clasificar en dos grandes grupos, lagunas con agua de características cálcicas magnésicas sulfatadas y cálcico magnésicas carbonatadas dicha clasificación se muestra en la tabla 1-3, así mismo, se puede observar que las lagunas que presentan las características sulfatadas son las primeras en el patrón de flujo después de la descarga de agua del Río Grande de Comitán (Mora *et al.*, 2017).

Tabla 1-3. Clasificación de lagunas del Parque Nacional Lagunas de Montebello según las características químicas de su agua

Clasificación	Lagunas
Cálcico-magnésica sulfatada	Balamtetik, Liquidámbar, San Lorenzo, Yalmuz, Bosque Azul
Cálcico-magnésica carbonatada	MonteBello, Cinco Lagos, Pojoj, Tziscaco, Dos Lagunas

Fuente: Modificado de Mora et al., 2017

Con respecto al estado trófico de las lagunas, se ha observado que aquellas que se encuentran en estado eutrófico y mesotrófico, son aquellas cuya agua corresponde a la clasificación cálcico-magnésica sulfatada, las cuales a su vez son las primeras en la línea de flujo. La tabla 1-4 muestra la clasificación de las lagunas según su estado trófico (Maya, 2017; Vera *et al.*, 2015).

Tabla 1-4. Clasificación de lagunas del Parque Nacional Lagunas de Montebello según su estado trófico

Estado trófico	lagunas
Eutrófico	Liquidámbar, San Lorenzo
Mesotrófico	Balamtetik, Bosque Azul, La encantada
Oligotrófico	Chajchaj, Kichail
Ultra-Oligotrófico	San José, Esmeralda, Agua Tinta, Patianu, Yalalush, Montebello, Ensueño, Cinco Lagos, Pojoj, Tziscaco, Dos Lagos

Fuente: Modificado de Maya, 2017 y Vera et al., 2015

Se ha observado que las lagunas con un estado eutrófico y mesotrófico presentan una zona productiva Zeu en un intervalo de 0 a 2.3m, mientras que para las oligotróficas y ultraoligotróficas el intervalo es de 4.3m a 45.1m. Del mismo modo, la turbidez en la capa superior muestra valores de 19 a 425 NTU para lagunas eutróficas y mesotróficas, mientras que el rango para las lagunas oligotróficas y ultraoligotróficas es de 1 a 148 NTU (CONAGUA, 2013).

En las lagunas eutróficas y mesotróficas se ha observado que la oxiclina se presenta desde la superficie hasta alcanzar condiciones anóxicas, mientras que para las lagunas oligotróficas y ultra oligotróficas se observa un epilimnion bien oxigenado y un hipolimnion anóxico. Por su parte, el ORP varía mostrando predominancia de reacciones de oxidación en lagunas oligotróficas y ultraoligotróficas mientras que para las eutróficas y mesotróficas muestra tendencia a reacciones reductivas, los rangos de ORP respectivamente son 307 a 438 y 55 a 415 mV, presentando un mínimo en -95mV para la laguna Liquidámbar (CONAGUA, 2013)

Durante la época seca, se ha observado que en las primeras lagunas (eutróficas y mesotróficas) hay presencia de coliformes fecales, mientras que en las oligotróficas y ultraoligotróficas no se observan. En la temporada de lluvias se observa un aumento de coliformes en las lagunas eutróficas y mesotróficas, así como la aparición de estos en las lagunas oligotróficas y ultraoligotróficas lo que sugiere la contaminación por parte del agua del Río Grande de Comitán, el cual recoge el agua residual de poblaciones a lo largo de su curso (CONAGUA, 2013; Durán *et al.*, 2017).

El presente estudio busca aportar conocimiento sobre el ciclo del azufre en la columna de agua de la laguna Liquidámbar durante el periodo de estratificación y su relación con los componentes que impactan en él, como son pH, potencial redox E_H , oxígeno disuelto, materia orgánica degradable, temperatura, considerando los equilibrios químicos que ocurren en ella, mediante el uso de la modelación hidrogeoquímica.

1.4 Hidrogeoquímica

La hidrogeoquímica estudia la composición química del agua, así como los cambios de esta provocados por el medio geológico, analiza los procesos de interacción y los efectos que tiene esta interacción sobre los iones disueltos en el agua (Appelo y Postma, 2005; Tikhomirov, 2016; Zhu y Anderson, 2002).

1.4.1 Disolución de los minerales.

El fenómeno de disolución ocurre cuando las partículas de una sustancia se mezclan con las moléculas del agua, formando una mezcla homogénea. Para las sustancias polares, este proceso ocurre cuando la red de iones se destruye por el contacto con moléculas de agua, debido a que las interacciones ion-H₂O son más fuertes que las interacciones ion-ion y H₂O-H₂O. La hidratación ocurre cuando, los iones se ven rodeados por moléculas de agua las cuales se orientan de acuerdo a la afinidad electrónica de la molécula del agua y el tipo de ion (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2007; Tikhomirov, 2016).

La solubilidad es la máxima cantidad de una sustancia que puede disolverse en un volumen dado de líquido, en este caso agua. Así mismo, la solubilidad limita la máxima concentración de los componentes de dicha sustancia en el medio (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2007)

En este sentido existen dos tipos de disoluciones, la disolución congruente ocurre cuando un compuesto polar, o con enlaces de tipo iónico, interactúa con el agua disociándose e hidratándose, obteniéndose sólo productos iónicos. La disolución incongruente ocurre cuando, un compuesto que no es soluble por disociación, reacciona químicamente con el agua, o con los ácidos en ella, formando especies iónicas y nuevos compuestos no solubles (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005; Wicander y Monroe, 1999).

1.4.2 Disolución de los gases

Los compuestos con enlaces covalentes no polares tienen una débil interacción con las moléculas del agua, por lo que la solubilidad que presentan es baja, estos son numerosos compuestos orgánicos así como gases, estos compuestos no interactúan con los dipolos del agua, pero si estiran y debilitan los puentes de hidrógeno, esto genera un aumento de presión interna del agua, en condiciones de baja temperatura los puentes de hidrógeno pueden formar una red alrededor de las moléculas de gas las cuales son llamadas hidratos gaseosos (Tikhomirov, 2016).

El agua es capaz de solubilizar gases, esta solubilidad depende de, la naturaleza del gas, la presión parcial del gas, y de la temperatura. Este fenómeno puede modelarse mediante la ley de Henry un ejemplo para el O_2 es presentado en la ecuación 9 (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2008; Fagundo y González, 2005; Levine, 2013).

$$pO_2 = Kx_{O_2} \quad (9)$$

Dónde:

K es el coeficiente de Henry

x_{O_2} : Es la concentración en fracción molar, molaridad o molalidad.

pO_2 : Presión parcial de O_2

1.4.3 Equilibrio químico de disoluciones

Cuando una sustancia soluble se pone en contacto con agua, la primera comienza a disolverse hasta que su concentración alcanza un máximo, cuando esto ocurre se dice que ha llegado al equilibrio. El proceso de disolución es reversible, tanto las moléculas se disuelven como precipitan, el equilibrio se alcanza cuando las velocidades de los procesos directo e inverso se igualan y la concentración de los productos y reactivos permanecen constantes (Appelo y Postma, 2005; Chang 2007).

De acuerdo con Appelo y Postma (2005), así como con Fagundo y González (2005), el mecanismo de disolución-precipitación se da en ocho fases:

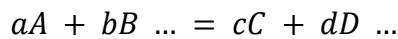
1. El transporte de solutos desde el seno de la solución a la superficie del mineral.
2. Deshidratación de los iones.
3. La adsorción de los solutos en la superficie del mineral.
4. Migración superficial.
5. La reacción química en la superficie.
6. La desorción de los productos de las reacciones químicas de la superficie.
7. Hidratación de los iones y finalmente.

8. Y finalmente el transporte de los productos al seno del líquido.

Se puede observar que los procesos 1-4 corresponden a la precipitación de minerales mientras que de la 4-8 describen la disolución de los mismos.

La ley de acción de masas es necesaria para poder entender y describir la distribución de especies químicas presentes en el agua. Esta describe que “para una reacción reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos tiene un valor constante” (Chang, 2007, p.604).

Tomando en consideración la reacción:



La ecuación 10 expresa la ley de acción de masas para esta reacción:

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (10)$$

Donde:

K: es la constante termodinámica de equilibrio.

α : es la actividad química

a, b, c, d: son los valores estequiométricos de las especies químicas de la reacción.

Haciendo la consideración de que esta es una reacción heterogénea, se considera que la actividad de la fase sólida es 1, de este modo, K puede presentarse como el producto de solubilidad (Kps) mostrada en la ecuación 11 (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2008; Levine, 2013, Ohtsuka *et al.*, 2018).

$$Kps = a_C^c a_D^d \quad (11)$$

Es importante tener en cuenta que es común que el equilibrio de disolución de un mineral sea reportado haciendo uso de la Kps.

La actividad química de una sustancia es la concentración efectiva que toma en cuenta la desviación respecto del comportamiento ideal, esta desviación es provocada por la protección electrostática y la presencia de complejos acuosos, por lo general, las actividades son iguales a las concentraciones en soluciones diluidas (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2008; Levine, 2013).

En termodinámica, la actividad de los solutos es expresadas como una fracción relativa a un estado estándar, de este modo, la actividad es siempre adimensional. En el caso de solutos acuosos el estado estándar es definido como una solución ideal con una concentración de 1 mol/kg H₂O (Appelo y Postma, 2005).

La ecuación 12 muestra la expresión de la actividad química

$$a_x = \gamma_x m_x / m_x^0 \quad (12)$$

Donde:

a_x : es la actividad de una especie química.

γ_x : es el coeficiente de actividad.

m_x : es la concentración expresada como molalidad.

m_x^0 : estado estándar

El coeficiente de actividad a su vez se debe calcular para cada sustancia mediante las ecuaciones de Debye-Hückel o de Davis. Los parámetros de estas ecuaciones dependen de la temperatura y características iónicas de las especies químicas en cuestión (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005; Levine, 2013; Tikhomirov, 2016).

La ecuación 13 es conocida como ecuación de Debye-Hückel

$$\log \gamma_i = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (13)$$

Donde:

γ : Es el coeficiente de actividad.

A, B : Son constantes que dependen de la temperatura a 25°C $A=0.5085$ $B=0.3285 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$

Z : Valencia de ion.

I : Fuerza iónica.

\dot{a} : Parámetro empírico del tamaño de ion hidratado, este parámetro está relacionado con la cantidad de moléculas de agua que rodean al ion.

La ecuación de Debye-Hückel se cumple cuando la fuerza iónica es menor a 0.1, lo cual corresponde a una concentración de sales en agua entre 5000 y 8000 ppm. Para representar los casos donde la fuerza iónica se encuentra entre 0.1 y 0.5 se pueden utilizar variantes de como la versión modificada de Truesdell y Jones (1973) al igual que la realizada por Parkhurst (1990) (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005; Zhu y Anderson, 2002).

La fuerza iónica se puede calcular usando la ecuación 14 de Lewis y Randall.

$$I = 1/2 \sum \left(\frac{m_i}{m_i^0} * z_i^2 \right) = 1/2 \sum (m_i * z_i^2) \quad (14)$$

Donde:

I : Fuerza iónica.

z : Valencia de ion.

m_i : Es la molalidad de la especie i

La molaridad estándar sirve como un parámetro de normalización, con este, el parámetro de fuerza iónica adquiere adimensionalidad. Comúnmente se usa por ejemplo 1mol/kg H₂O (Appelo y Postma, 2005).

1.4.4 Índice de saturación

Un parámetro de interés en el estudio de las especies disueltas en un agua es el índice de saturación (*SI*, *Saturation Index*), este parámetro nos indica que tan alejado se encuentra el

sistema del equilibrio, con respecto a la formación de un cierto mineral, es decir, si el mineral puede seguir en forma disuelta, precipitará o si su concentración se mantendrá constante (Appelo y Postma, 2005; Tikhomirov, 2016; Zhu y Anderson, 2002)

Este parámetro compara la K_{ps} con el producto de la actividad iónica (*IAP*, *Ion Activity Product*), que se obtiene del análisis químico del agua. La expresión del IS se muestra en la ecuación 15

$$IS = \log \frac{a_C^c a_D^d}{K_{ps}} = \log \frac{IAP}{K_{ps}} = \log \Omega \quad (15)$$

Donde:

K_{ps} : producto de solubilidad

$a_C^c a_D^d$: Son las actividades de los iones del mineral estudiado obtenidas a partir del análisis químico del agua.

Ω : Estado de saturación

De este modo, cuando se tiene un IS positivo el producto de la actividad iónica sería mayor que el K_{ps} , por lo que indicaría que el componente de análisis se encuentra sobresaturado y tendería a precipitar.

1.4.5 Termodinámica y equilibrio

La termodinámica es la ciencia que estudia la distribución de energía en las sustancias de un sistema. Las leyes fundamentales de la termodinámica describen tanto el equilibrio de la energía como la espontaneidad de las reacciones, o procesos, determinando así la distribución de especies en un sistema (Appelo y Postma, 2005; Chang 2007; Fagundo y González, 2005; Tikhomirov, 2016) Debido a la extensión y complejidad de esta ciencia, en el presente trabajo sólo se tratarán las ecuaciones de interés para el cálculo de constantes de equilibrio.

Una relación muy importante es la determinación del cambio de la energía libre de Gibbs (kJ/mol) ya que este valor nos indicará en qué dirección ocurrirá una reacción (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005; Levine, 2013; Chang, 2008).

- $\Delta G_r > 0$: La reacción ocurrirá hacia reactivos.
- $\Delta G_r = 0$: La reacción se encuentra en equilibrio.
- $\Delta G_r < 0$: La reacción procederá hacia productos.

La ecuación 16 relaciona la Energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (16)$$

Donde:

ΔG_r : Es la energía libre de Gibbs de la reacción.

ΔG_r^0 : Es la energía libre de Gibbs estándar.

R : Constante de los gases

T : Temperatura absoluta.

Considerando que $\Delta G_r = 0$ en el equilibrio, la ecuación 16 se reduce a:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (17)$$

De este modo sustituyendo la ecuación 17 en la ecuación 16 obtenemos:

$$\Delta G_r = -RT \ln K + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (18)$$

Realizando el álgebra correspondiente la ecuación 18 se puede expresar como:

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{\frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}}{K} \quad (19)$$

Considerando un proceso de disolución (ec. 10 y 11) donde el soluto es considerado constante y por tanto incluido en la constante de equilibrio expresada como $K_{ps} = a_C^c a_D^d$ y la definición del estado de saturación (ec. 15; $\frac{a_C^c a_D^d}{K_{ps}} = \Omega$), la ecuación 19 se expresa como:

$$\Delta G_r = RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{K_{ps}} = RT \ln \Omega \quad (20)$$

De este modo, observamos que este parámetro nos indica que tan alejado está el sistema del equilibrio en términos energéticos.

1.4.5.1 Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

Una ecuación muy útil es la ecuación de Van Hoff, la cual permite calcular la K de equilibrio usando la entalpía de reacción a diferentes temperaturas, debido a que las K de equilibrio se reportan a temperatura estándar 25°C esta ecuación resulta necesaria para estudiar los fenómenos que ocurren en la naturaleza donde la temperatura varía en función del tiempo y de la geografía (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005; Levine, 2013; Tikhomirov; 2016).

La ecuación de Van Hoff es expresada en la ecuación 21.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H_r}{RT^2} \quad (21)$$

Donde:

ΔH_r : Es el cambio de entalpía de la reacción o bien el calor perdido o ganado por el sistema al momento de la reacción.

R : es la constante universal de los gases.

La ecuación 22 muestra la forma integrada de la ecuación 22.

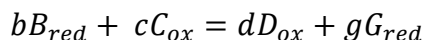
$$\log K_{T_1} - \log K_{T_2} = \frac{-\Delta H_r^0}{2.303} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (22)$$

1.4.6 Procesos Redox

Una reacción redox ocurre cuando durante una reacción química existe un intercambio de electrones entre los átomos, al ocurrir esto las especies químicas que intervienen donan o ceden electrones cambiando su estado de oxidación (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2008; Fagundo y González, 2005; Levine, 2013; Tikhomirov, 2016;).

Este tipo de reacciones tienen mucha importancia en la química del agua, pues controlan las concentraciones de O_2 , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H_2S , CH_4 , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , así como de muchos metales pesados en drenajes ácidos de la industria de la minería (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005; Tikhomirov, 2016)

La siguiente ecuación puede interpretarse como la expresión general para las reacciones redox: (Appelo y Postma, 2005; Chang, 2008; Fagundo y González, 2005; Levine, 2013).



En este caso se puede considerar que la especie B_{red} libera, o dona, electrones y así reduce a C_{ox} , por su parte C_{ox} pasa a ser G_{red} .

La relación entre las especies químicas se integra en la ecuación de la energía libre de Gibbs expresada en la ecuación 23.

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{a_{D_{ox}}^d a_{G_{red}}^g}{a_{B_{red}}^b a_{C_{ox}}^c} \quad (23)$$

Donde:

ΔG_r : Es la energía libre de Gibbs de la reacción.

ΔG_r^0 : Es la energía libre de Gibbs estándar de la reacción.

R : Es la constante universal de los gases.

T : Es la temperatura

$a_{D_{ox}}^d, a_{G_{red}}^g, a_{B_{red}}^b, a_{C_{ox}}^c$: La actividad de cada especie en la reacción

La ecuación 24 relaciona a la de la energía libre de Gibbs y el voltaje desarrollado por una reacción redox:

$$\Delta G_r = nFE \quad (24)$$

Donde:

ΔG_r : Es la energía libre de Gibbs de la reacción.

n : Es el número de electrones transferidos en la reacción.

F : Constante de Faraday

E : Es el potencial eléctrico.

La ecuación 25 es el resultado de la sustitución de la ecuación 23 en la ecuación 22

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{D_{ox}}^d a_{G_{red}}^g}{a_{B_{red}}^b a_{C_{ox}}^c} \quad (25)$$

Donde:

E : Es el potencial eléctrico de la reacción.

E^0 : Es el potencial eléctrico estándar de la reacción.

La ecuación 25 es conocida como la ecuación de Nernst. La forma más común de la ecuación de Nernst es presentada en la ecuación 26.

$$E_H = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{D_{ox}}^d}{a_{B_{red}}^b} \quad (26)$$

Donde:

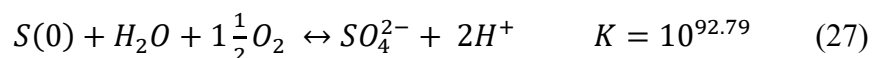
E_h : representa el potencial respecto al electrodo estándar de Hidrógeno

Cuando el potencial se evalúa con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, $a_{G_{red}}^g/a_{C_{ox}}^c$, de la ecuación 25, toma la forma de $P_{H_2}/a_{H^+}^2$, la cual corresponde a la presión parcial de Hidrógeno y la actividad de iones H^+ . Esta relación es aproximadamente 1 en condiciones estándar, por esta razón esta parte de la ecuación se excluye. Eh es considerado como una medida de la tendencia a liberar o aceptar electrones (Appelo y Postma, 2005, Levine, 2013; Chang, 2008).

1.4.7 Índice de saturación para azufre elemental.

Es importante notar que si bien el índice de saturación descrito en la ecuación 15, es un parámetro específico usado para conocer qué tan alejado está un mineral de la saturación en una disolución, esta misma lógica es válida para cualquier equilibrio químico ya que el índice compara el producto de actividad de ciertas especies en disolución vs la constante de equilibrio de una reacción específica. Dando lugar a un parámetro útil para conocer qué tan alejado está un sistema del equilibrio con respecto a esa reacción. Y así mismo, conocer en qué dirección (productos o reactivos), se está dando dicha reacción.

Un ejemplo es la reacción de oxidación de $S(0)$ a SO_4^{2-} mediante oxígeno molecular disuelto, expresada en la ecuación 27.



de acuerdo a la definición del índice de saturación ec. 15, el índice de saturación para el $S(0)$ es definido por la ecuación (28).

$$IS = \log \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^2}{K [O_2]^{1\frac{1}{2}}} \quad (28)$$

1.5 Modelación hidrogeoquímica

La modelación hidrogeoquímica es la aplicación de principios fisicoquímicos para la interpretación de fenómenos en sistemas geoquímicos (Fagundo y González, 2005; Zhu y Anderson, 2002).

En general, se puede decir que un modelo hidrogeoquímico es una construcción teórica descrita por el conjunto de ecuaciones matemáticas que representan los procesos en un sistema geológico particular, el cual permite el cálculo de sus propiedades químicas y procesos (Nordstrom y Campbell, 2014; Zhu y Anderson, 2002).

Los modelos hidrogeoquímicos se construyen a través de 3 grupos de variables:

Composición. Modelos de especiación y solubilidad, estos modelos representan el estado de equilibrio de un sistema, usan como base la constante de equilibrio o el cambio de energía. No existe información sobre posición ni tiempo (Zhu y Anderson, 2002; Sayago, 2015).

Temporales. Modelos de trayectoria de reacción, estos modelos simulan el cambio en la composición en los sistemas a través del tiempo, es decir, muestran las reacciones sucesivas que experimentan los sistemas debido a cambios de energía (Zhu y Anderson, 2002; Sayago, 2015).

Espaciales. Modelos de transporte reactivo o de trayectoria, este tipo de modelo muestra los cambios de composición con respecto al espacio y al tiempo. Uno de los principales factores es la dirección del flujo (Zhu y Anderson, 2002; Sayago, 2015).

1.5.1 Enfoque de la modelación

Estos modelos se pueden realizar tomando dos enfoques; directo e inverso.

La **modelación directa**, también conocida como simulación, predice las condiciones que tendrá el agua después de haberse realizado en ella reacciones hipotéticas (Fagundo y González, 2005).

La **modelación inversa**, busca determinar las reacciones y condiciones de *transferencia de masa* que dieron lugar a una determinada composición (Fagundo y González, 2005; Zhu y Anderson, 2002).

Ya que cada método tiene limitaciones, el uso de ambos enfoques de modelado ayuda a reducir la incertidumbre que pudiera haber al usar sólo uno. De este modo, se complementa el estudio de un sistema. (André, Franceshi, Pouchan, y Atteia, 2005).

La modelación inversa intenta explicar el significado de un conjunto de datos, del mismo modo, intenta identificar de forma cuantitativa las reacciones hidrogeoquímicas que dan origen a dicha composición (Parkhust y Apello, 1990; Zhu y Anderson, 2002).

La aplicación de la modelación inversa se da entre un par de puntos de muestreo que se encuentren en una misma línea de flujo. La principal condición, para la aplicación de este enfoque, es que entre los puntos de análisis existan deltas iónicas, el modelo cuantifica los procesos que pueden haber ocurrido para llegar a ese delta iónico además de calcular todas las reacciones que puedan ser posibles entre los puntos extremos y la fase mineral definida (André *et al.*, 2005; Morán-Ramírez *et al.*, 2013; Zhu y Anderson, 2002).

La modelación directa permite predecir los cambios que tendrá un sistema, usando ecuaciones cinéticas, equilibrios químicos, termodinámica de reacciones. Este método es también conocido como «simulación» ya que usando condiciones de inicio se puede predecir los cambios que ocurrirán en el sistema hasta llegar al equilibrio (André *et al.*, 2005; Morán-Ramírez *et al.*, 2013; Zhu y Anderson, 2002).

En ambos casos el cálculo comienza con la composición inicial del agua, esta determina la distribución de especies presentes en la solución, la actividad termodinámica, así como los

índices de saturación con respecto a los distintos minerales. Posteriormente, se calcula la transferencia de masa entre la fase sólida y la fase acuosa que deberá ocurrir para que éstas lleguen al equilibrio, como resultado se obtiene la composición del agua, la identificación de la roca con la que reacciona y las solubilidades de los minerales (André *et al.*, 2005).

1.5.2 Tipos de modelos hidrogeoquímicos

Se pueden encontrar 4 tipos de modelos hidrogeoquímicos (Fagundo y González, 2005; Zhu y Anderson, 2002).

- Modelos de especiación y solubilidad
- Modelos de balance de masa
- Modelos de transferencia de masa
- Modelos acoplados con transporte de masa

Modelos de especiación y solubilidad

Determinan las especies presentes en un sistema, calculan concentraciones, índices de saturación, complejación e intercambio iónico (Fagundo y González, 2005).

Modelos de balance de masa

Calculan las reacciones que ocurren a lo largo de un camino de flujo. Pueden servir para analizar fenómenos como la mezcla, capacidad de amortiguación, desgaste de sólidos entre otros (Fagundo y González, 2005).

Modelos de transferencia de masa

Son muy similares a los procesos de especiación con la diferencia de que calculan la transferencia de masa entre fases de un sistema (Fagundo y González, 2005).

Modelos acoplados con transporte de masa

Son modelos de transporte de masa acoplados con los flujos hidrodinámicos advectivos y dispersivos (Fagundo y González, 2005).

Cada tipo de modelo responde a diferentes necesidades y tiene diferente complejidad en su desarrollo, por lo que, el tipo de modelo a desarrollar dependerá de la necesidad y características de cada estudio.

1.6 Clasificación del tipo de agua

En México la calidad en un cuerpo de agua, natural o artificial está definido por el acuerdo CE-CCA-001/89, el cual establece los criterios ecológicos de calidad en cuerpos de agua y los define en función del uso que se le podría dar a esta, por ejemplo, considera cuerpos de agua con calidad suficiente para destinarla a consumo humano, agrícola, pecuaria, recreativa y para la preservación de la vida acuática (tabla 1-5).

Por otro lado, es común encontrar referida la calidad de un cuerpo de agua según su uso en las normas oficiales mexicanas 001, 002, 003 de SEMARNAT, así como, a la norma que rige la calidad de agua potable NOM-127-SSA1-1994.

Tabla 1-5. Criterios de calidad en cuerpos de agua naturales y artificiales, y para agua potable.

	NOM-127-SSA1-1994	CE-CCA-001/89		
		Agua potable	protección vida acuática	Uso agrícola
CARACTERÍSTICA	LÍMITE PERM. (mg/L)	LÍMITE PERM. (mg/L)	LÍMITE PERM. (mg/L)	LÍMITE PERM. (mg/L)
Aluminio	0.2	0.02	0.05	5
Arsénico	0.05	0.05	0.2	0.1
Bario	0.7	1	0.01	
Cianuros (como CN⁻)	0.07	0.2	0.005	0.02
Cloruros (como Cl⁻)	250	250	250	147.5
Dureza total (como CaCO₃)	500			
Hierro	0.3	0.3	1	5
Fluoruros (como F⁻)	1.5	1.5	1	1
Fosfatos		0.1	0.025	
Mercurio	0.001	0.001	0.00001	
N-NO₃ (como N)	10	5		
N-NO₂ (como N)	0.05	0.05		
N-NH₃ (como N)	0.5			
pH	6.5-8.5	5-9	Normal +/- 0.2	4.5-9.0
Sólidos Disueltos Totales	1000	500		500
Sulfatos	400	500	0.005	130
Sulfuros		0.2	0.002	
Turbiedad	5 UTN	Condiciones Naturales	No deben reducir la profundidad del nivel de compensación de la luz para la actividad fotosintética en más de 10% a partir del valor natural.	

Fuente: Modificada de NOM-127-SSA1-1994; CE-CCA-001/89

Además de estos parámetros que ayudan a las autoridades a definir si un cuerpo de agua puede ser destinado a cierto uso, o en el caso de la NOM-127-SSA1-1996 si la calidad de cierta agua cumple con la requerida para ser consumida por el ser humano, existen numerosas formas de clasificar el agua dedicadas a su estudio, estas clasificaciones responden a la hidroquímica y es comúnmente usada para describir la composición de aguas minerales (Fagundo y González, 2005).

Las clasificaciones hidroquímicas se basan en el tipo de minerales disueltos en el agua, así como, de la cantidad de iones que están disueltos en ella. De acuerdo con Fagundo y González (2005) las más comunes son:

- Clasificación de Alekine
- Clasificación de Shchoukarev
- Clasificación de Kurlov

1.6.1 La clasificación Alekine

Toma en cuenta los aniones más comunes, carbonatos ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$), Cloruros (Cl^-) y Sulfatos (SO_4^{2-}), del mismo modo lo cationes dan paso a tres clases diferentes dependiendo de cuál predomine (Ca^{2+} , Mg^{2+} o Na^+).

Tipo:

- Aguas bicarbonatadas (predominio de HCO_3^-).
- Aguas sulfatadas (predominio del SO_4^{2-}).
- Aguas cloruradas (predominio del Cl^-).

Clases:

- Aguas cálcicas (predominio del Ca^{2+}).
- Aguas magnésicas (predominio del Mg^{2+}).
- Aguas sódicas (predominio del Na^+).

1.6.2 La clasificación de Shchoukarev

Este método utiliza un criterio diferente, cuando los iones de una especie química superan el 25% de miliequivalentes de aniones o cationes se clasifican de la siguiente manera.

1. Con relación a los aniones:

- Aguas bicarbonatadas.
- Aguas sulfatadas.
- Aguas cloruradas.
- Aguas bicarbonatadas sulfatadas.
- Aguas bicarbonatadas cloruradas.
- Aguas sulfatocloruradas.
- Aguas sulfatocloruradas bicarbonatadas.

2. Con relación a los cationes:

- Aguas cálcicas.
- Aguas magnésicas.
- Aguas sódicas.
- Aguas calcicomagnesianas.
- Aguas calcicosódicas.
- Aguas magnesicosódicas.
- Aguas cálcico-magnésico-sódicas.

1.6.3 Clasificación de Kurlov.

Este método de clasificación es muy similar al de Shchoukarev con la diferencia de que en lugar de un límite de 25% del total de aniones o cationes, considera el 20% para poder ser clasificadas (Fagundo y González, 2005).

1.7 Representación gráfica de la composición de aguas minerales.

Para representar gráficamente la composición química del agua se han elaborado diversos métodos, sin embargo, debido a la necesidad de representar una cantidad grande de datos, ninguna representación es capaz de proveer una solución completa. En seguida se describen los gráficos más comunes y sus características principales (Appelo y Postma, 2005).

1.7.1 Diagrama de barras y circular

El diagrama de barras consiste en dos columnas consecutivas; en la columna de la izquierda se colocan los porcentajes de cationes y en la de la derecha los porcentajes de aniones, respetando un orden descendente para cada grupo (Fagundo y González, 2005; Appelo y Postma, 2005).

Otra forma de representar la composición química del agua es mediante el diagrama circular, el cual muestra la composición del agua a través de la unión de dos semicírculos, 180° están repartidos para cada tipo de ion y el diámetro del círculo representa el total de sólidos disueltos (Fagundo y González, 2005; Appelo y Postma, 2005).

1.7.2 Diagrama de Stiff

El diagrama de Stiff representa la composición mediante el uso de un polígono cuyos vértices están definidos por un eje vertical cortado por tres ejes horizontales. Los ejes horizontales representan la concentración de iones, partiendo del cruce con el eje vertical. En la figura 1-5 se representa este gráfico (Fagundo y González, 2005; Appelo y Postma, 2005).

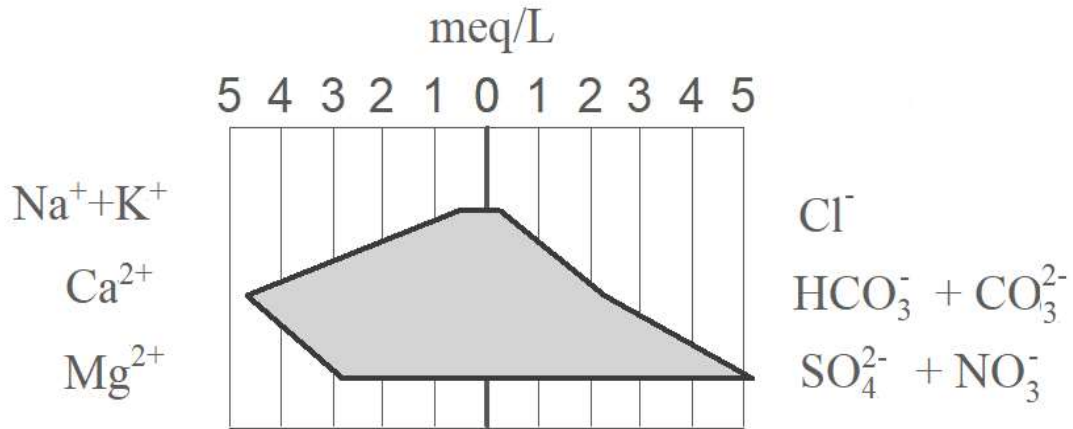


Figura 1-5 Ejemplo representación gráfica de Stiff
 Fuente: modificado de Appelo y Postma 2005

1.7.3 Diagrama de Piper

Otro método de representación gráfica es el diagrama de Piper, existen algunas variantes de este método sin embargo el más sencillo consiste en dos triángulos equiláteros uno para los aniones y otro para los cationes donde los ejes representan la concentración de iones ya sea en concentración o porcentaje del total de iones. A continuación, se muestra en la Figura 1-6 un ejemplo de este método usando un gráfico compuesto (Fagundo y González, 2005; Appelo y Postma, 2005).

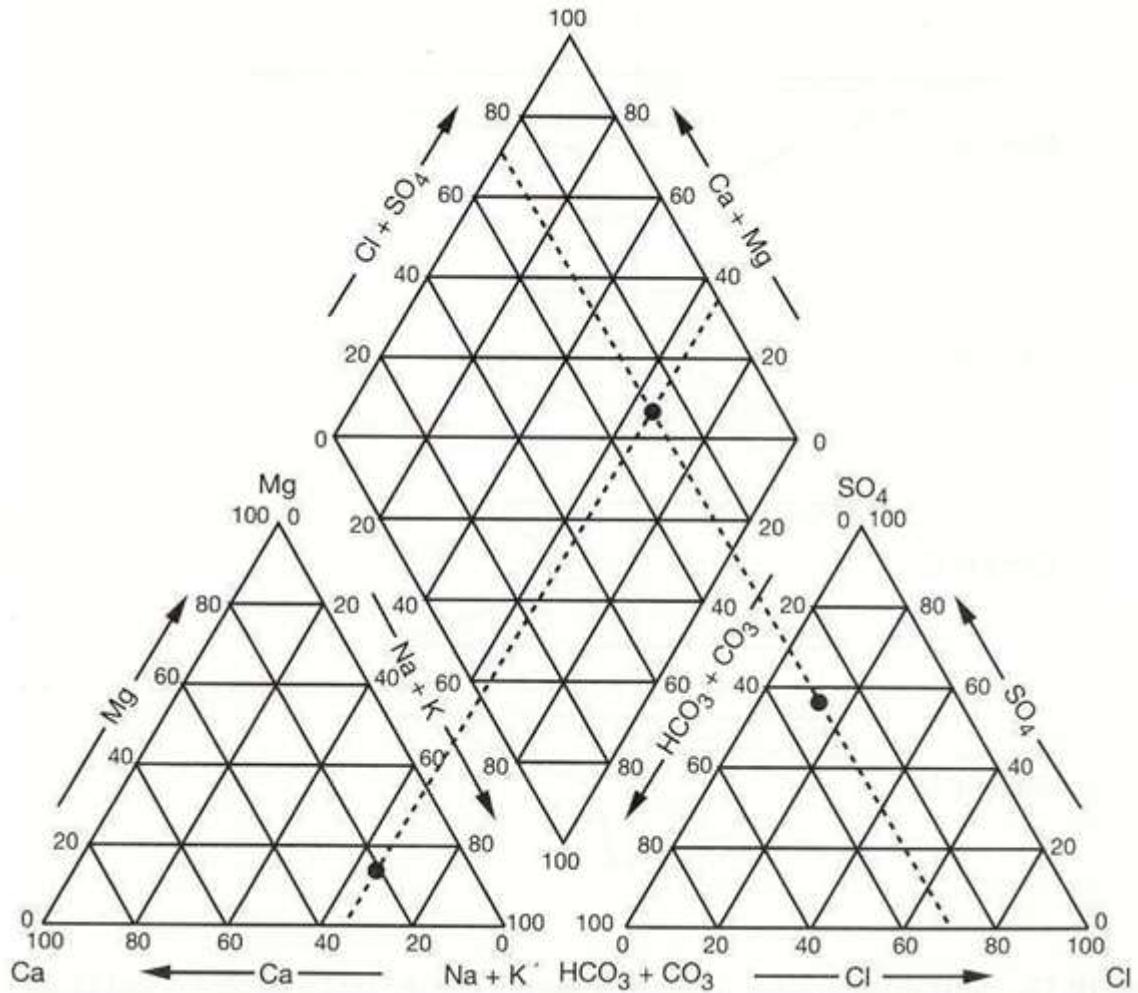


Figura 1-6 Ejemplo de representación gráfica compuesta de Piper
Fuente: Appelo y Postma, 2005

De entre varias formas de representar gráficamente la concentración mineral en aguas, muchas veces se prefiere utilizar el diagrama de Piper debido a que en él se puede representar el contenido de más de una muestra en un solo diagrama lo cual facilita el estudio (Appelo y Postma, 2005).

Capítulo 2 Metodología

En la figura 2-1 se muestra la metodología seguida en este trabajo. Se toma como punto de partida el problema de origen.

Se formula una hipótesis, los antecedentes investigados en medios electrónicos y físicos, así como las bases teóricas, ayudan a plantear un escenario.

Dichos escenarios se prueban valiéndose de las leyes y modelos fisicoquímicos, a este proceso se le llama simulación.

Para poder reconocer un escenario planteado como válido, se comparan los resultados de las simulaciones con los datos del muestreo. En los casos donde exista una desviación, mayor a 5 % asumido como valor de confianza. Se rechaza el modelo y este se ajusta buscando reducir la desviación.

Los resultados del muestreo son usados como datos de alimentación para la simulación, de esta manera se obtiene información que ayude a identificar que procesos son los que ocurren en la laguna.

Aun cuando un modelo es rechazado es importante realizar el análisis de los resultados ya que cada modelo rechazado genera una gran cantidad de información que puede ayudar a la comprensión de un sistema y los procesos que lo gobiernan. Morán *et al.* (2018) afirma que el objetivo principal de la modelación es la creación de modelos teóricos que proporcionen elementos que ayuden a explicar lo que se observa en la naturaleza.

El área de estudio es elegida usando como base los antecedentes investigados y los escenarios simulados. Así mismo, el modelo, indica qué parámetros se necesitan conocer sobre el área de estudio.

Por último, se analizan los resultados y se identifican los escenarios en los que se producen las condiciones planteadas en la hipótesis.

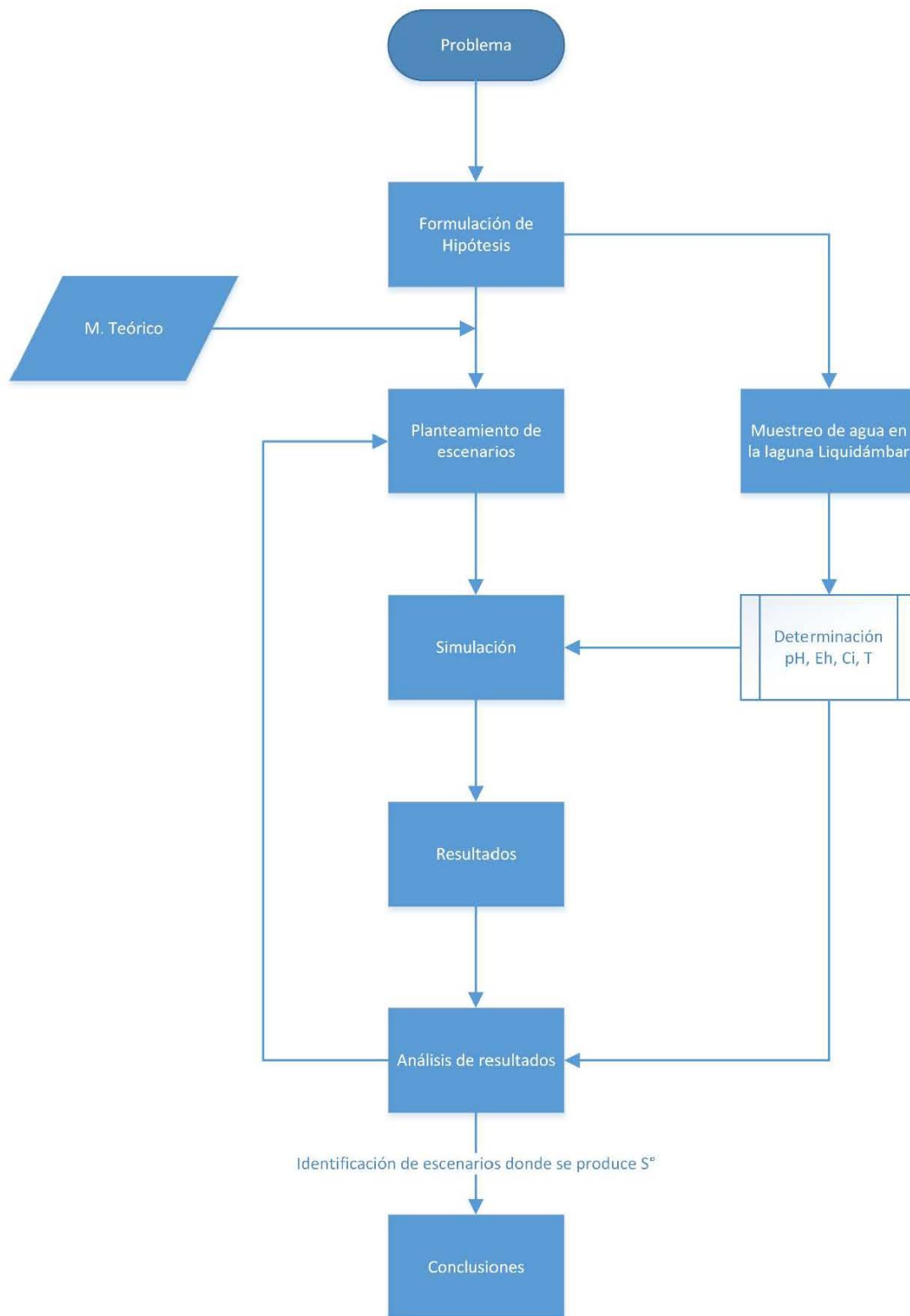


Figura 2-1 Diagrama de flujo para la metodología seguida para el presente trabajo.

2.1 Planteamiento del modelo.

Para plantear el modelo se utilizó el método propuesto por Zhu y Anderson (2002) y Sayago (2015).

La meta del modelo: Identificar si el cuerpo de agua estudiado puede producir Azufre en estado elemental. Considerando la reacción de degradación de materia orgánica por sulfato reducción.

Ubicar y comprender el sistema a estudiar: Para la construcción del modelo, se consideró un cuerpo de agua estratificado, no se consideran intercambios de materia, se desprecia la difusión, se consideran equilibrios locales.

Parametrización: Los parámetros analizados son

- Temperatura: la temperatura modifica la constante de equilibrio.
- pH: al ser reacciones de óxido reducción el pH tiene impacto directo en la reacción.
- Alcalinidad: necesario para calcular el cambio de pH producido por el desarrollo de la reacción.
- Potencial redox: necesario en su forma de pe^-
- Oxígeno disuelto: es el principal oxidante del medio.
- Demanda química de oxígeno: la materia orgánica es el principal reductor, se considera solamente la fracción disuelta por estar completamente disponible para su degradación.
- SO_4^{2-} : se considera debido a que se desea estudiar las transformaciones de azufre, incluyendo la sulfato reducción.
- S(II-): se considera debido a que se desea estudiar las transformaciones de azufre, incluyendo la oxidación de sulfuro, considerando sus intermediarios.

Tipo de modelo: De composición, especiación. Se considera equilibrio local. Se toma en cuenta las reacciones redox.

Reunir parámetros: En este trabajo se requirió reunir datos termodinámicos, localizados en textos académicos, así como la composición química y características fisicoquímicas del cuerpo de agua, las cuales se obtuvieron mediante muestreo.

Seleccionar un programa de computadora: PHREEQC v.3

Zhu y Anderson (2002) recomiendan elegir el programa a utilizar a partir de las siguientes cuestiones:

La capacidad: Este programa tiene la capacidad de realizar los cálculos necesarios para el presente trabajo, ya que se realizarán cálculos de índice de saturación, especiación y equilibrio en medio acuoso.

La disponibilidad: Este programa es libre, o de acceso gratuito, por lo que la disponibilidad es amplia.

La facilidad de uso: A pesar de existir programas computacionales, mucho más amigables con el usuario, PHREEQC no presenta una gran dificultad en su manejo. La principal desventaja es la salida de datos que presenta al dar los resultados, pues si el usuario no está familiarizado con la lógica de esta, los datos pueden resultar poco manejables.

Generalidades de PHREEQC

De acuerdo con Parkhurst y Appelo (2013) PHREEQC: La versión más actualizada de PHREEQC es la versión 3. Este es un programa capaz de realizar diversos tipos de cálculos como:

1. Especiación e índices de saturación, reacciones batch.
2. Transporte unidimensional con reacciones reversibles e irreversibles, así como, equilibrios acuosos, minerales, gaseosos, de solución sólida, de formación de superficie y de intercambio

iónico, transferencias molares especificadas de reactivos, reacciones cinéticamente controladas, mezcla de soluciones, cambios de presión y temperatura.

3. Modelado inverso, el cual encuentra conjuntos de transferencias de mol mineral y gaseoso que explican cómo se llega de un estado inicial a un estado final de composición del agua.

Así mismo, PHREEQC utiliza varios tipos de modelos acuosos: dos modelos acuosos de asociación de iones (LNLL y WATEQ4F), un modelo acuoso de interacción iónica específica de Pitzer y el modelo acuoso SIT.

2.2 Escenarios

De acuerdo a lo revisado en los antecedentes los escenarios probados se describen a continuación:

Al contrastar los estudios de Alcocer *et al.* (2016), Vera *et al.* (2015), Maya (2017), Mora *et al.* (2017), CONANP (2011) y CONAGUA (2013) se puede extraer que los cuerpos de agua en los que se ha observado la problemática comparten algunas características como son: aguas sulfatadas y son las primeras lagunas que reciben la descarga del Río Grande de Comitán. Por otra parte, la hipótesis propone que el cambio de coloración, el sobrenadante y el sulfuro de hidrógeno observados en el agua de la laguna Liquidámbur son producto de las transformaciones de azufre.

Por estas razones el proceso que se desea probar es la reacción de descomposición de materia orgánica en agua del tipo sulfatada, bajo condiciones de pe^- reductoras y oxidantes.

Se realizaron las simulaciones de celdas sin intercambio de materia con los alrededores, usando las condiciones que se encontraron durante el muestreo, el objetivo de esta simulación es observar si la reacción de degradación de la materia orgánica produce azufre en estado elemental bajo las condiciones en las que se encuentra el agua de la laguna Liquidámbur. Se excluye el dato de S(II-) con el objeto simular el inicio de la temporada de estratificación después del periodo de mezcla con condiciones óxicas.

Asumiendo que se ha llegado a un pseudo estado estacionario se indica el equilibrio con una fase gaseosa de O₂ con la presión suficiente para mantener la concentración observada en el muestreo, esta es calculada usando la ley de Henry. No se consideran fases minerales en equilibrio. Los datos ingresados a Notepad++ / PHREEQC se muestra en el anexo.

2.3 Muestreo

El sitio se muestreo basado en las características que describen Alcocer *et al.* (2016), Vera *et al.* (2015), Maya (2017), Mora *et al.* (2017), CONANP (2011) y CONAGUA (2013) las cuales son presentadas en las tablas 1-2, 1-3 y 1-4. Las características del sitio elegido se muestran en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. Características del sitio de muestreo

Laguna	Z _{max} (m)	Zr (%)*	Condición de Mezcla	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Condición
Liquidámbar	24	3.3	Estratificado	322	Eutrófico

*Profundidad relativa Zr: Definida como la profundidad máxima (Z_m) como porcentaje del diámetro promedio del lago (A₀) (ecuación 32)

$$Z_r = 50 * Z_m \sqrt{\pi} / \sqrt{A_0} \quad (32)$$

Como puede observarse, la laguna muestreada reúne las características importantes para el estudio, las cuales son la condición de estratificación, así mismo tiene la concentración más alta de sulfatos y de acuerdo con Alcocer *et al.* (2016), por su Zr, presenta tendencia a la estratificación la figura 2-2 muestra el punto de muestreo, el cual tiene las siguientes coordenadas latitud 1786736, longitud 629915, elevación 1457 msnm.

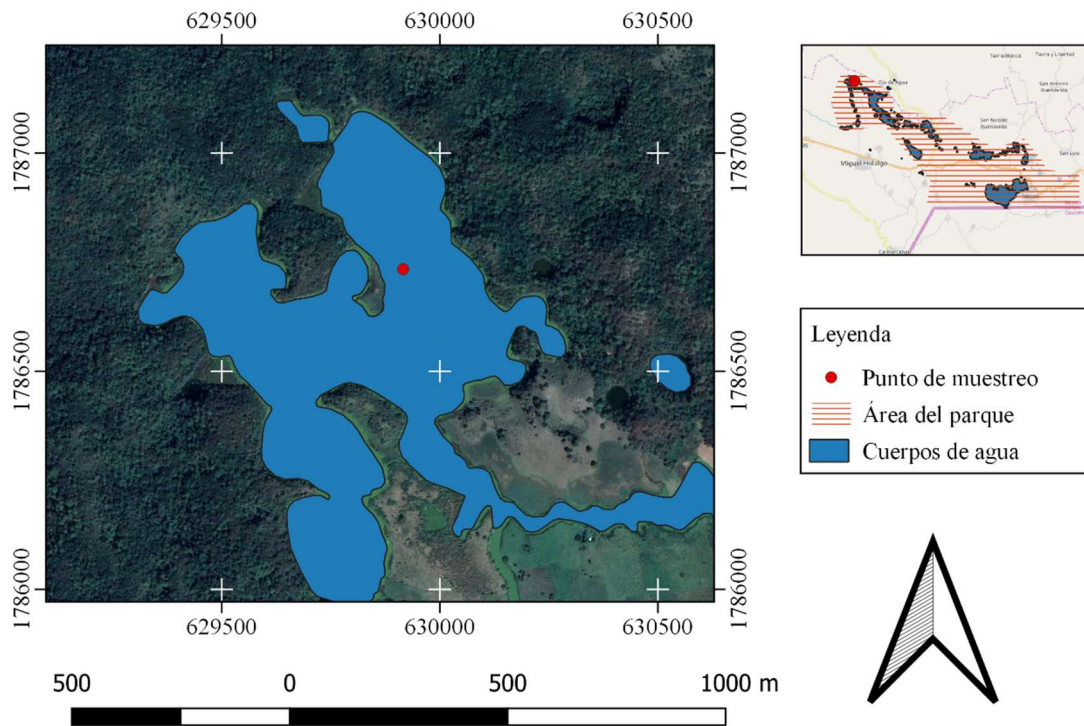


Figura 2-2. Sitio de muestreo

El muestreo se realizó el 28 y 29 de julio del 2018. Esta fecha se eligió ya que es en el periodo de mayo a agosto que, se reporta estratificación de las lagunas (Maya, 2017; Vera *et al.*, 2015)

Debido a que el objetivo del muestreo es determinar las características de la columna de agua, se tomaron muestras a 7 diferentes profundidades (tabla 2-2)

Tabla 2-2 profundidades de toma de muestra.

Muestra	Profundidad (m)
L0	0.5
L1	1
L2	2
L3	3
L4	4
L5	5
L6	6

Las muestras se tomaron con una botella de muestreo a profundidad tipo Van Dorn, se filtraron por una membrana de 0.45 micras de nitrocelulosa de 25mm de diámetro. Usando porta filtros *swinnex* y jeringa de 5 mL para ejercer presión.

Las muestras tomadas para el análisis de iones se filtraron y fueron almacenadas en tubos Corning de polipropileno para centrifuga (figura 2-3)



Figura 2-3. Muestras para iones en tubos Corning para centrifuga.

Del mismo modo, los tubos Corning se utilizaron para las muestras de sulfuros, adicionando 4 gotas de NaOH 6N y 8 gotas de acetato de zinc 2N como preservante. Se debe llevar la muestra a un pH superior a 8 para asegurar que los sulfuros permanezcan disueltos al momento de formar el precipitado de sulfuro de zinc (figura 2-4).



Figura 2-4. Tubos Corning con muestras para análisis de sulfuros

Para las pruebas de DBO, DQO y alcalinidad se llenaron botellas de polipropileno de 1 L, llenando la totalidad de la botella, sin dejar espacio libre. Las botellas utilizadas se muestran en la figura 2-5.



Figura 2-5. Botellas utilizadas para recolección de muestras para el análisis de DBO, DQO y alcalinidad.

Las muestras se mantuvieron sobre hielo.

2.4 Caracterización de la muestra

Para los parámetros de campo (temperatura, pH, oxígeno disuelto, potencial redox) se utilizó una sonda multiparamétrica Hanna Instruments modelo HI 9829 (figura 2-6).



Figura 2-6. Sonda Hanna Instruments HI 9829.

Para determinar la alcalinidad se utilizó el método descrito en la NMX-AA-036-1980 Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas, esta determinación se realizó antes de 7 horas de tomada la primera muestra.

Los sulfatos y los iones de la tabla 3-3, se analizaron mediante la técnica de cromatografía de iones con detección conductométrica, técnica realizada por el laboratorio de cromatografía del Instituto de Geología – LANGEM.

La determinación de la concentración del ion sulfuro se realizó mediante el método yododimétrico 4500-S²⁻-F descrito en “*Standard methods for the examination of water and wastewater*” 20^a edición (Clesceri *et al.*, 1999). Determinación de sulfuros en aguas naturales y residuales. Método Yododimétrico, el cual consiste en una titulación inversa, donde se agrega yodo excediendo la cantidad que reaccionará con el sulfuro, el yodo remanente se titula con tiosulfato de sodio utilizando almidón como indicador (figura 2-7)

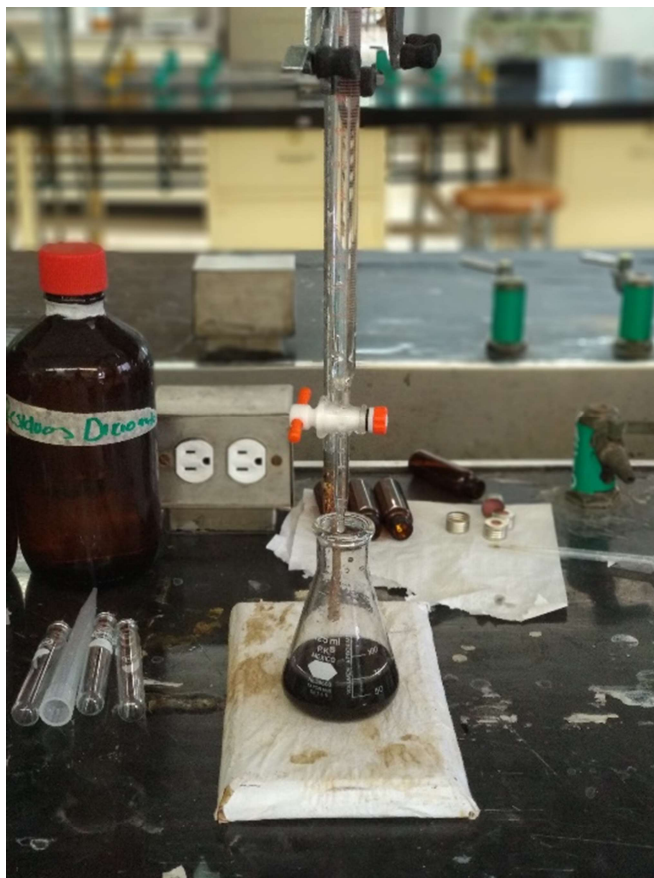


Figura 2-7. Equipo de titulación para determinar sulfuros.

Para estimar la concentración del carbono orgánico disuelto para la simulación de la degradación de materia orgánica, se utilizó los resultados de la prueba de DQO y de la demanda bioquímica de oxígeno última (DBOU), la cual es la cantidad de oxígeno requerida para oxidar completamente la materia orgánica y los compuestos de nitrógenos reducidos. Se utilizó la relación 12/32 (0.375), ya que de acuerdo a la ec. 30 se necesitan 32 g de oxígeno para oxidar 12 gramos de carbono hasta formar CO_2 , así mismo, este valor es cercano al 0.3271 reportado por Marín (2017).



La DQO se analizó utilizando el kit de reactivos de Hach “DQO rango ultrabajo” el cual tiene un intervalo de medición de 1 a 40 mg/L y consiste en una prueba de reflujos cerrado, conforme a lo dispuesto en NMX-AA-030/2-SCFI-2011(figura 2-8).



Figura 2-8. Tubos de prueba kit DQO rango ultrabajo, Hach.

La DBO₅ se realizó utilizando botellas Winkler, mostradas en la figura 2-9, siguiendo la técnica para DBO₅ (5210 B) descrito en “*Standard methods for the examination of water and wastewater*” 20^a edición, con la diferencia de resaturar de oxígeno la botella cuando este llegaba a valores de 2 mg/L. Los valores se tomaron por 60 días hasta ya no haber consumo de oxígeno. Para la medición de OD se utilizó un equipo YSI modelo 58, mostrado en la figura 2-10.



Figura 2-9. Botellas Winkler.



Figura 2-10. Oxímetro YSI modelo 58, utilizado en medición de DBO.

Los resultados obtenidos se utilizaron para el cálculo de la especiación química y el índice de saturación de los principales minerales, del mismo modo fueron utilizados como datos de entrada para la simulación de la degradación de materia orgánica, cuyos resultados son mostrados en el capítulo 3.

Capítulo 3 Resultados y Discusión

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de los análisis de laboratorio del agua de la laguna Liquidámbur, así como los resultados de los análisis de campo. Los parámetros se agruparon en gráficas de acuerdo a las variaciones de su perfil, con la finalidad de observar las diferentes capas formadas en la columna de agua. Así mismo, se presentan gráficas de Piper y Gibbs que ayudan al análisis del agua desde el punto de vista hidrogeoquímico. Se muestra el IS de azufre elemental y de minerales cercanos al equilibrio y finalmente se muestran los resultados de la simulación de degradación de materia orgánica.

3.1. Componentes químicos del agua

La concentración de calcio, magnesio y sulfatos se mantiene homogénea en los primeros metros ascendiendo a partir de los 4 metros de profundidad, en el caso de sodio y cloruros a la misma profundidad se nota un descenso de su concentración.

La variación en la concentración y el porcentaje de aumento entre la superficie y los 6 metros de profundidad fueron de 120.9 mg/L y 86% para bicarbonatos, 52.43 mg/L y 55.5% para calcio, 49 mg/L y 19.6% para sulfatos, por último, 4.06 mg/L y 11.8% para magnesio.

En el caso de los componentes que disminuyeron su concentración con la profundidad su disminución y porcentaje de la misma fueron 2.87 mg/L y 24 % para sodio, 0.29 mg/L y 9.4% para potasio, por último, 0.55 mg/L y 5.5 % para cloruros (tabla 3-1 y figura 3-1)

Tabla 3-1. Componentes químicos del agua

Muestras	Prof. (m)	Cl (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)
L0	0.5	9.9	34.24	94.47	11.89	249.64	3.06	140.5
L1	1	10.2	34.29	94.63	11.42	251.78	3.11	136.3
L2	2	11.1	34.39	95.31	11.82	249.21	4.33	132.6
L3	3	12.1	34.42	105.49	11.54	252.59	3.45	160.2
L4	4	10.6	35.55	112.22	11.65	260.49	3.04	181.3
L5	5	9.2	38.22	144.37	8.67	302.10	3.00	229.1
L6	6	9.3	38.30	146.90	9.03	298.72	2.78	261.4

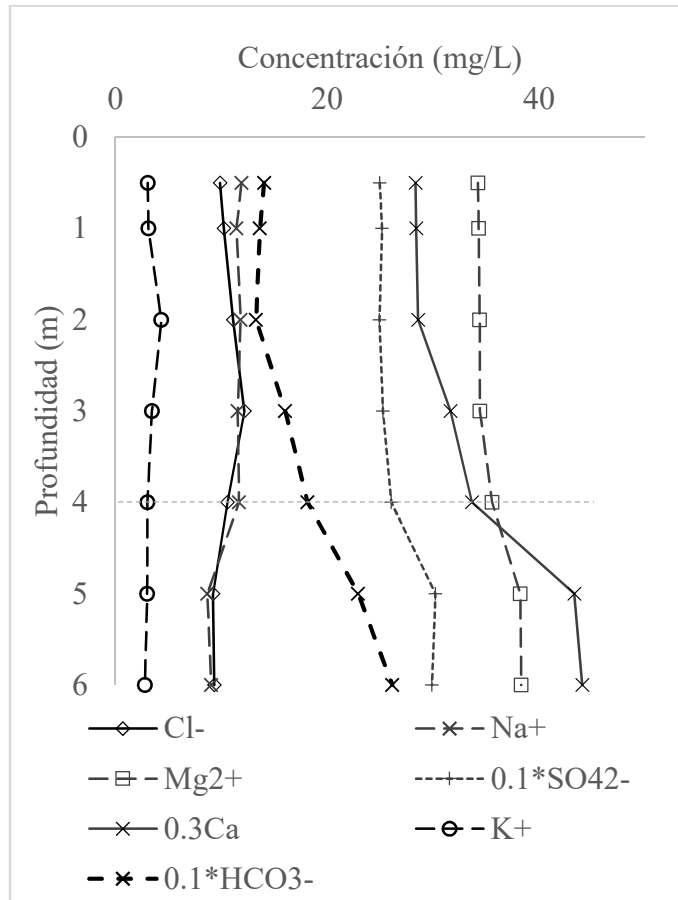


Figura 3-1. Perfiles de concentración de Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} y SO_4^{2-} , el perfil de concentración de SO_4^{2-} y HCO_3^- es mostrado como el 10% de la concentración real, concentración de Ca^{2+} es mostrada como 30 % del valor real, con el objetivo de facilitar la comparación visual entre ellos.

La figura 3-2 muestra el comparativo de las propiedades del agua a diferentes profundidades utilizando el gráfico de Piper, generado mediante el uso del programa de computo «Diagrammes» de la Universidad d'Avignon, en este se puede observar que todos los puntos comparten una química muy similar, aunque manteniendo una diferencia en cada uno de sus parámetros. De acuerdo con Piper (1944) y Singhal y Gupta (2010) se puede clasificar el agua de la laguna Liquidámbar como agua de tipo cálcico sulfatada, así mismo, se observa que todas las muestras se encuentran en las áreas 1, 4, 6 del diagrama por lo que se puede

indicar que los elementos alcalinotérreos exceden a los alcalinos, los ácidos fuertes exceden a los ácidos débiles, así como, la dureza no carbonatada excede el 50%. De acuerdo a Holmer y Storkholm (2001) Liquidámbar tiene una concentración de sulfatos alta, entre 3111.7 y 2600 $\mu\text{mol/L}$, considerando que para un cuerpo de agua dulce están entre 10 a 500 $\mu\text{mol/L}$, por lo que se puede considerar a Liquidámbar un medio adecuado para llevarse la sulfato reducción al tener una alta disponibilidad de sulfatos y al mismo tiempo sugiere la posibilidad de que la rapidez de la sulfato-reducción, en los sedimentos, sea alta como se ha observado en cuerpos de agua enriquecidos por sulfatos como con el lago Anna en Estados Unidos, el lago Holmson en Finlandia o el río Gran Ouse en Reino Unido ((Holmer y Storkholm, 2001).

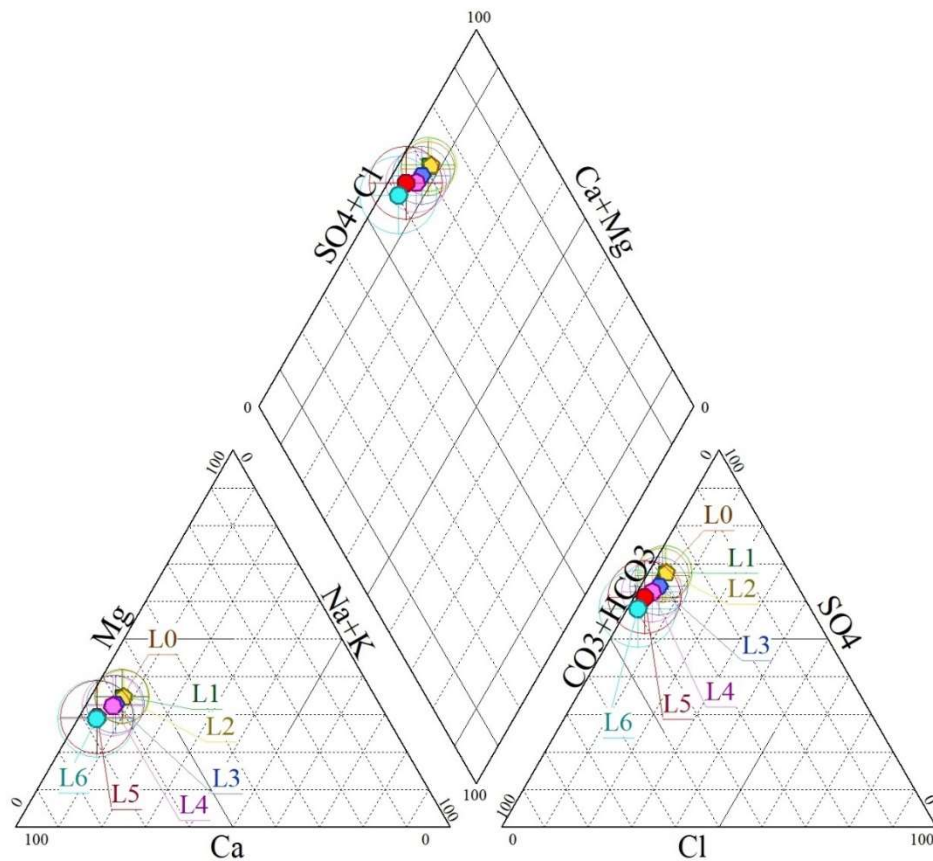


Figura 3-2. Diagrama de Piper, comparativo de la química de la columna de agua en la laguna Liquidámbar en el sistema lagunar Montebello Chiapas.

De acuerdo con Gibbs (1970), el agua de la laguna Liquidámbar se encuentra en la zona de “*Rock Dominance*”, por lo que el proceso que controla la química del agua es la disolución del medio. Gibbs (1970) indica que el agua de este tipo se encuentra parcialmente en equilibrio con el material de la cuenca, lo cual puede observarse en los resultados del cálculo del índice de saturación para calcita, aragonita, dolomita y yeso, estos se pueden observar en la tabla 3-9. En la figura 3-3 se muestra el diagrama de Gibbs, las líneas punteadas indican las zonas donde diferentes mecanismos controlan la química del agua.

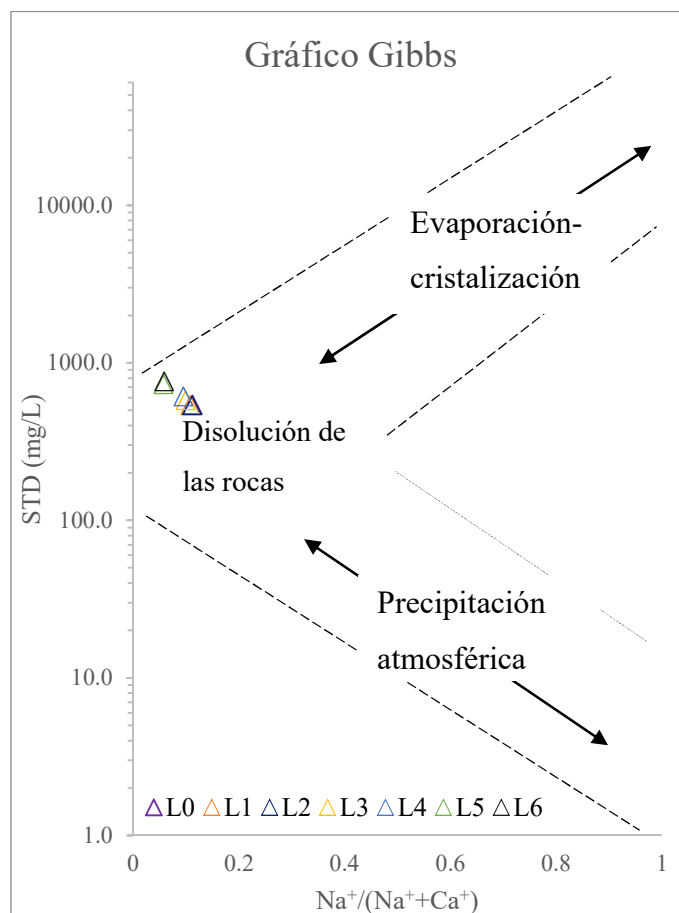


Figura 3-3. Diagrama de Gibbs del agua de la laguna Liquidámbar.

La figura 3-4 presenta los resultados del muestreo representados en un gráfico de Stiff, también generado usando el programa de computo «Diagrammes», aquí se puede observar que a mayor profundidad los iones calcio, magnesio, bicarbonatos y sulfatos tienen mayor

concentración. Para el caso de el sodio el potasio y cloruros hay una ligera disminución conforme aumenta la profundidad.

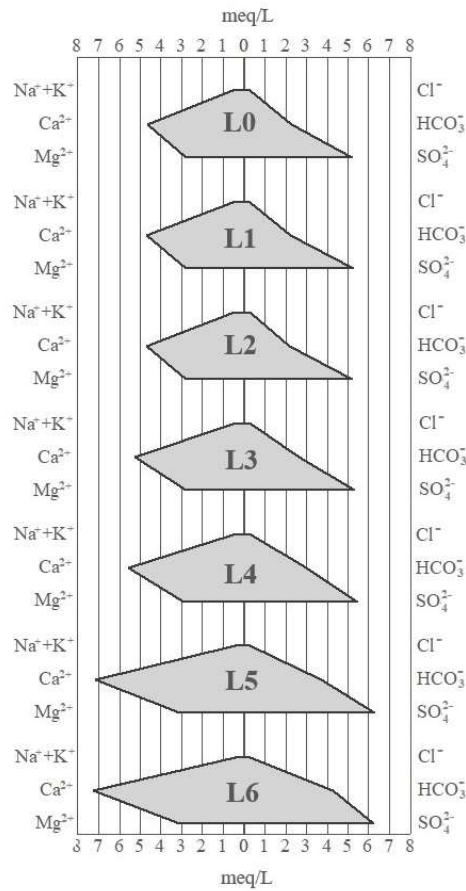


Figura 3-4. Diagrama de Stiff del agua de la laguna Liquidámbar.

Considerando las figuras 3-2, 3-3, 3-4, el agua de la superficie tiene menor concentración de sólidos disueltos totales. Se puede atribuir este cambio de concentración al agua de lluvia ya que, en el gráfico de Gibbs (figura 3-4), las muestras L0, L1 y L2 se alejan de las muestras L6 y L5 tomando como transición L4 y L3 hacia la zona donde el principal mecanismo que controla la química del agua es la precipitación pluvial, así mismo, el gráfico de Stiff (figura 3-4), la figura 3-1 y la tabla 3-1 muestran que el sodio y los cloruros aumentan su concentración según se acercan a la superficie, lo cual, considerando que, de acuerdo con

Appelo y Postma (2005), la atmósfera es una de las principales fuentes de estos dos componentes en agua dulce no contaminada.

En el caso de la concentración de NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , Br^- , F^- se encontraba por debajo del límite de detección de la técnica, por lo que no pudo ser determinada. Para NH_4^+ se pudo determinar la concentración en la profundidad 5 y 6 obteniéndose valores de concentración de 2.05 y 2.25 mg/L respectivamente, en los puntos superiores la concentración era inferior al límite de detección. (tabla 3-2).

Tabla 3-2. Componentes químicos del agua de la laguna Liquidámbar, concentraciones menores

Muestra	Prof. (m)	F^-	Br^-	NO_2^-	NO_3^-	PO_4^{3-}	NH_4^+
L0	0.5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L1	1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L2	2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L3	3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L4	4	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
L5	5	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.05
L6	6	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2.25
LD (mg/L)		5.000	0.800	2.000	1.500	2.200	0.2

3.2 Temperatura, pH, alcalinidad, bicarbonatos y SDT

La tabla 3-3 y la figura 3-5 muestran los valores de Temperatura, pH, alcalinidad, bicarbonatos y SDT, en el caso del pH y la temperatura se puede observar que sus valores descienden conforme aumenta la profundidad. El pH comienza con un valor de 8.33 a 0.5 metros y alcanza un valor de 7.27 a la profundidad de 6 metros, esto puede deberse a la producción de OH^- por parte de la fotosíntesis en la superficie y degradación de materia orgánica en el fondo. La temperatura, por otra parte, comienza en 25.5 °C y desciende a 22.2 °C a los 6 metros de profundidad (Dupraz *et al.*, 2009; Stumm y Morgan, 1996).

Para SDT y alcalinidad se puede observar que la tendencia es a aumentar conforme aumenta la profundidad comenzando en 205 y llegando a 263 mg/L en el caso de SDT y 90 a 176 mg/L para la alcalinidad, lo cual podría ocurrir debido a un proceso de precipitación de

carbonatos en la superficie, debida a la desgasificación de CO₂ y al aumento del pH por vía fotosintética (Dupraz *et al.*, 2009; Karami *et al.*, 2019; Stumm y Morgan, 1996).

Tabla 3-3. Resultados de la Temperatura, pH, alcalinidad, bicarbonatos y SDT

Muestras	Prof. (m)	T (C)	pH	SDT (ppm)	Alcalinidad (mg/L)
L0	0.5	25.5	8.33	543.7	90
L1	1	25.3	8.20	541.8	92
L2	2	25.4	8.16	538.9	92
L3	3	24.3	7.65	579.9	118
L4	4	23.6	7.65	614.9	124
L5	5	22.9	7.21	734.8	168
L6	6	22.2	7.27	766.5	176

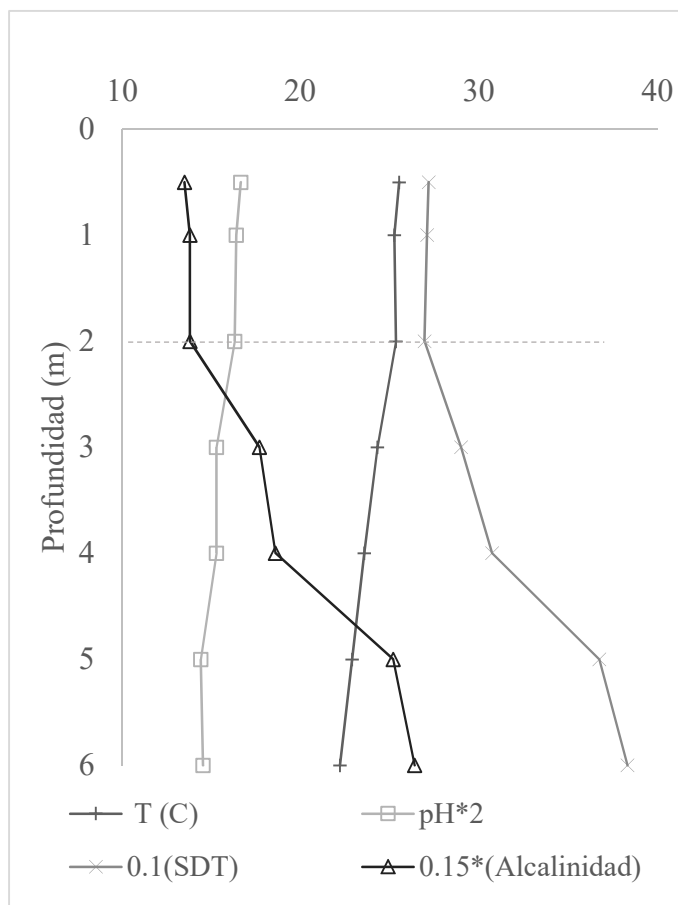


Figura 3-5. Perfiles de Temperatura, pH, SDT, y alcalinidad. pH, SDT y la alcalinidad son mostrados como 2, 0.1 y 0.15 del valor real, con el objetivo de facilitar la comparación visual entre ellos.

En las figuras 3-1 y 3-5 se agruparon las características que presentan cambios a profundidades similares estos patrones coinciden con lo mencionado por Davis y Masten (2005), Llata (2003), Henry y Heinke (1996) y Roldán y Ramírez (2008) donde señalan que diferentes tipos de perfiles pueden generarse en cuerpos de agua estratificados donde las características que cambian pueden ser de tipo físico o químico y se pueden dar en grupo o de una propiedad en específico. En este caso se puede observar el perfil conocido como quimioclina (*chemocline*) de 4 a 5 metros de profundidad en la figura 3-1, por otro lado, la figura 3-5 se puede observar la termoclina (*thermocline*) y haloclina (*halocline*) a partir de los 2 metros de profundidad sin ser posible observar el techo del hipolimnion.

3.3 Potencial redox (E_H)

E_H presenta valores que van 400.3 a -8 mV, relativo al electrodo estándar de hidrógeno, estos valores se muestran en orden descendente conforme aumenta la profundidad.

Se pueden identificar 3 zonas, dos con cambio mínimo y una zona donde el cambio es más abrupto, la primera se da en los puntos 0.5, 1, 2 donde la variación no es mayor a 6 mV, presentando un mínimo en 1m de profundidad para subir nuevamente a los 2m, posteriormente se puede identificar, de 2 a 5 metros de profundidad, una zona donde los valores descienden más de 410.9 mV lo cual corresponde a una variación promedio de 137.56 mV /m_{descenso}, finalmente los valores parecen estabilizarse de 5 a 6 metros de profundidad variando solamente 1.3 mV. En la tabla 3-4 y la figura 3-6 se pueden observar estos cambios de potencial.

La forma del perfil de potencial redox (E_H), tiene sentido ya que el OD, que es el principal oxidante, disminuye conforme a la profundidad y la materia orgánica disuelta, la cual es la mayor reductora, aumenta según la profundidad (Bachmann *et al.*, 2001).

Tabla 3-4. Resultados de la medición del potencial E_H en la laguna Liquidámbar

Muestras	Prof. (m)	E_H (mV)	pe^-
L0	0.5	400.9	6.80
L1	1	394.6	6.69
L2	2	406.7	6.89
L3	3	76.5	1.30
L4	4	33.7	0.57
L5	5	-4.2	-0.07
L6	6	-5.1	-0.09

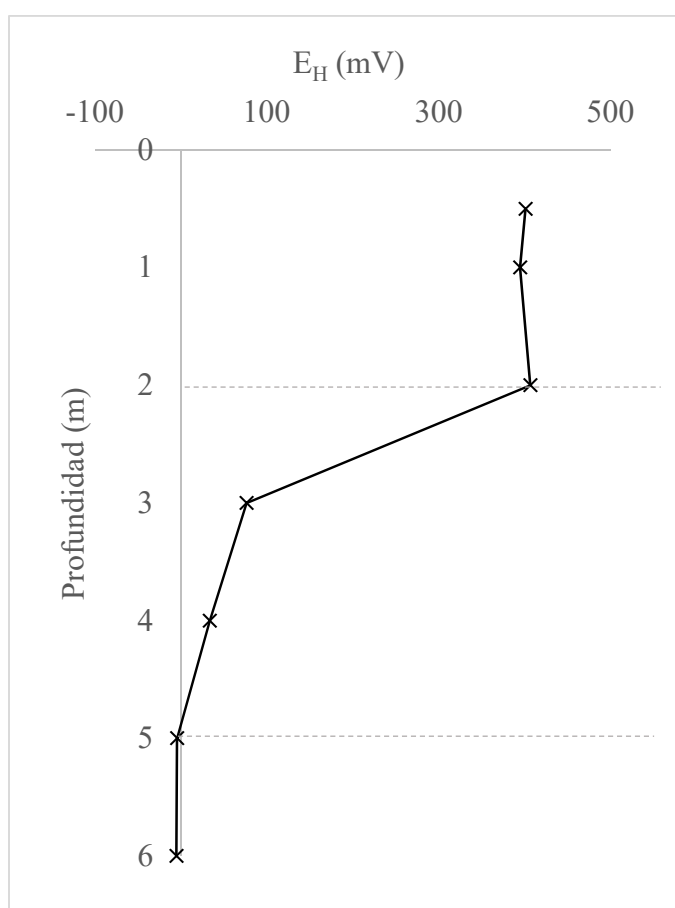


Figura 3-6. Perfil de E_H . Laguna Liquidámbar, Montebello.

Como se indicó en el capítulo correspondiente a la hidrogeoquímica, el E_H puede expresarse como pe^- estas equivalencias se reportan en la tabla 3-4.

3.4 S(II-)

Se encontraron sulfuros (SII-) en todas las profundidades muestreadas teniendo valores desde 0.113 mg/L a 0.5 metros de profundidad hasta 1.127 mg/L a 6 metros, los sulfuros aumentaron conforme el descenso de la profundidad, desarrollándose así una zona de baja variación (0.016 mg/L por metro de descenso) de 0.5 m a 4 m de profundidad y otra zona donde el cambio es mayor (0.474 mg/L por metro de descenso), no se puede apreciar si existe una estabilización de la variación a la máxima profundidad muestreada. Estas tendencias se pueden observar la tabla 3-5 y figura 3-7.

Tabla 3-5. S(II-) en el agua de la laguna Liquidámbar

Muestras	Prof. (m)	S(II- (mg/L)
L0	0.5	0.113
L1	1	0.107
L2	2	0.148
L3	3	0.157
L4	4	0.179
L5	5	0.839
L6	6	1.127

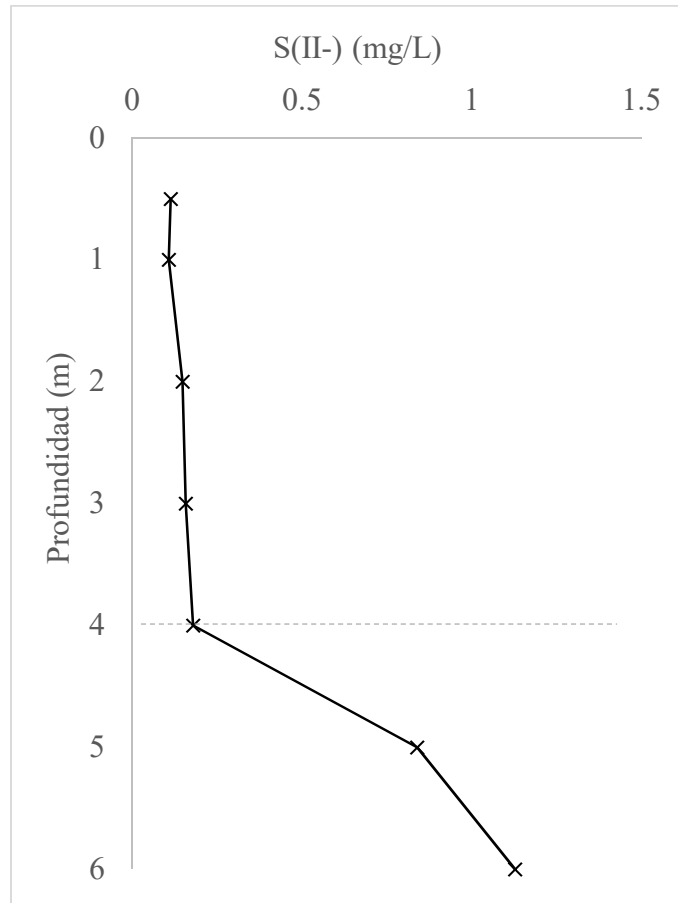


Figura 3-7. Perfil de concentración de sulfuros en el agua de la laguna Liquidámbar, Montebello, Chiapas.

3.5 Oxígeno disuelto (OD)

La tabla 3-6 y la figura 3-8 muestran la concentración de oxígeno disuelto (OD), este presenta un descenso paulatino desde la profundidad 0.5 m con 9.32 mg/L, hasta llegar a 3.3 mg/L a una profundidad de 6 m. En este caso no se observa la tendencia a mantener los estratos, sino que desde los primeros metros el descenso de la concentración se mantiene sin observarse variaciones abruptas, las variaciones se encuentran entre 0.5 y 1.2 mg/L por cada metro de descenso, siendo este, máximo entre las profundidades 4 a 5 m. Se puede observar que a la profundidad de 0.5 m el oxígeno se encuentra sobresaturado ya que la concentración de saturación ronda el valor de 8.6 mg/L, esto es probablemente causado por la producción de oxígeno debido el fitoplancton (Stumm y Morgan, 1996).

Tabla 3-6. Oxígeno disuelto en el agua de la laguna Liquidámbar.

Muestras	Prof. (m)	OD (mg/L)
L0	0.5	9.32
L1	1	6.86
L2	2	6.04
L3	3	4.51
L4	4	5.04
L5	5	3.8
L6	6	3.31

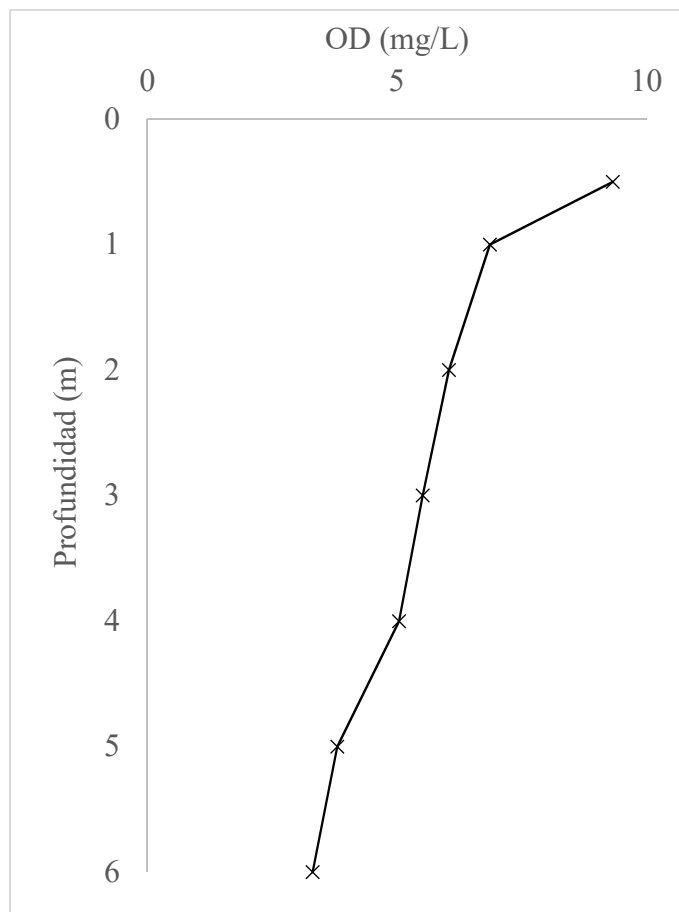


Figura 3-8. Perfil de OD en el agua de la laguna Liquidámbar, Montebello, Chiapas.

La figura 3-9 muestra la redoxclina, así como los perfiles de oxígeno disuelto y los sulfuros, en $\mu\text{mol/L}$, donde se puede observar que tanto la desaparición del sulfuro y oxígeno no

coincide con los límites de la redoxclina, contrastando con lo reportado por Havig *et al.*, (2015). Este cambio abrupto en el E_H puede ser debido a las transformaciones de Fe(III)/Fe(II) las cuales ocurren en los alrededores de $E_H = 100\text{mV}$, así como por la transformación de $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ la cual ocurre en la zona de $E_H = 400\text{mV}$ (Stumm y Morgan 1996)

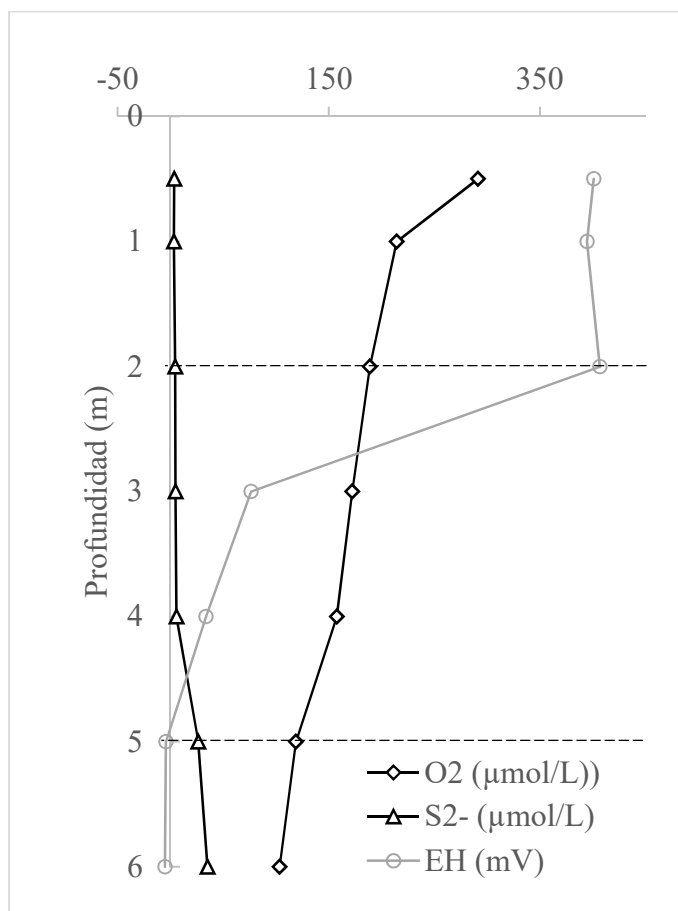


Figura 3-9. E_H , OD y $S(II^-)$ mostrados en $\mu\text{mol/L}$

Del mismo modo en la figura 3-9 se puede observar que el oxígeno y el sulfuro coexisten más allá de unos cuantos centímetros contrastando con lo reportado por Havig *et al.* (2015), Findlay *et al.* (2014), Murray *et al.* (1989), Glazer *et al.* (2006), Jørgensen *et al.* (1979), Kohler *et al.* (1984) Knossow *et al.* (2015), Steenbergen *et al.* (1993), Hadas y Pinkas (1995), Sass *et al.* (1997) y Köhl *et al.* (1998).

Se puede observar que la zona subóxica descrita por Murray *et al.* (1989) no está definida ya que no se cumple la condición de concentración de sulfuros (S(II-)) y oxígeno ($[O_2] < 3\mu\text{M}$; $[S(II-)] < 0.2\mu\text{M}$), ya que las concentraciones mínimas fueron encontradas en $103\mu\text{M}$ para O_2 y $3.5\mu\text{M}$ para S(II-)

3.6 DQO y DBOU disuelta

La DQO disuelta presenta una concentración promedio de 17.1 mg/L, con una concentración de 12.7 mg/L en la superficie y un aumento constante conforme aumenta la profundidad sin apreciarse algún cambio en la tendencia del perfil hasta alcanzar los 22.6 mg/L (tabla 3-7, figura 3-10)

La DBOU disuelta presenta una concentración promedio de 10 mg/L. En este caso se puede observar nuevamente una capa de baja variación en los primeros 4 metros de profundidad con tendencia a reducir la concentración conforme aumenta la profundidad desde 9.9 mg/L alcanzando un mínimo de 6.5 mg/L a los 4 metros de profundidad, a partir de este punto la tendencia es a aumentar con la profundidad, el mayor valor observado es 17.4 mg/L a los 6 metros de profundidad, sin poderse apreciar si existe una estabilización de la variación a la máxima profundidad muestreada, el perfil de concentración de DBOU disuelta se muestra en la tabla 3-7 y la figura 3-10.

Tabla 3-7. DQO, DBOU disuelta y estimado de COD en el agua de la laguna Liquidámbar

Muestras	Prof. (m)	DBOU (mg/L)	DQO (mg/L)	COD est. (mg/L)
L0	0.5	9.9	12.7	4.8
L1	1	8.5	13.5	5.1
L2	2	7.8	15.8	5.9
L3	3	8.1	16.9	6.3
L4	4	6.5	18.4	6.9
L5	5	12.1	19.6	7.3
L6	6	17.4	22.6	8.5

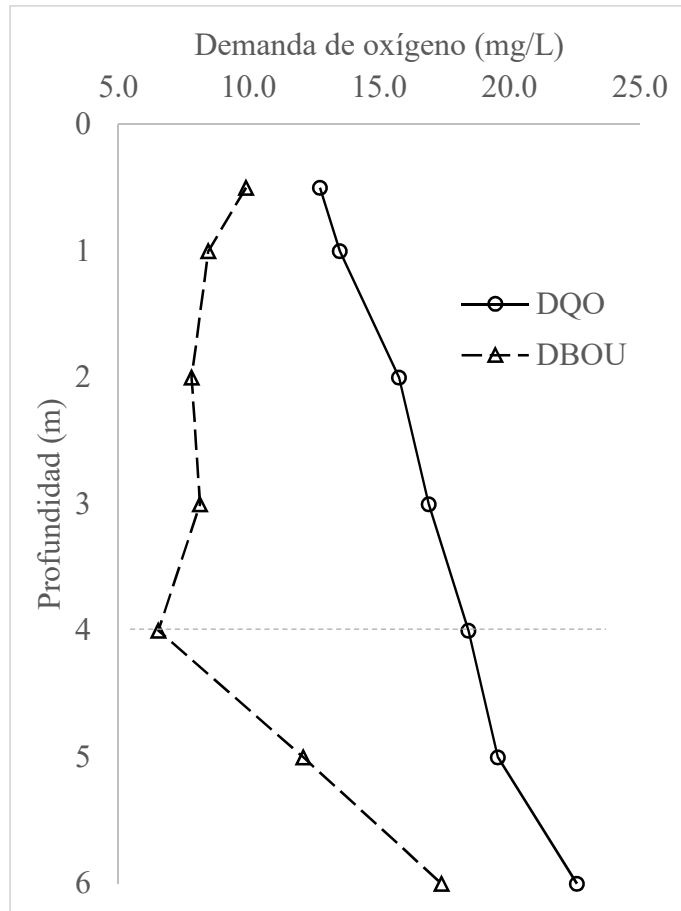


Figura 3-10. Perfil de DQO u DBOU disuelta, laguna Liquidámbar, Montebello, Chiapas.

La estimación del COD muestra valores de alrededor de 4.8 mg/L en la superficie a 8.5 mg/L el fondo, lo cual es consistente con lo reportado Findlay y Sinsabaugh (2003) donde se indica que para lagos los valores normales se encuentran entre 1 a 28 mg/L. Así mismo, indican que la principal fuente de materia orgánica disuelta es la excreta de microorganismos debida a su metabolismo, por lo que la razón del aumento con la profundidad podría ser debida a la actividad microbiana en los sedimentos, en el punto del muestreo la profundidad era de aproximadamente 22 m.

3.7 Especiación e índices de saturación de azufre elemental

Usando los datos obtenidos en el muestreo se realizó el cálculo de especiación e índice de saturación (IS).

A grandes rasgos, se puede mencionar que PHREEQC calcula la especiación mediante ecuaciones de equilibrio y balances de materia resueltas de manera simultánea y usando un proceso iterativo. Por otra parte, el cálculo del índice de saturación de azufre elemental se realiza mediante el uso de la ecuación 31.

En la figura 3-11 se muestra el logaritmo de la concentración molar de las especies de azufre disueltas, en ella se puede observar en color azul las especies de S(VI), en rojo las especies de S(II-) y en negro las especies de S_n^{2-} . Se puede observar que en profundidad 6, $[S_5^{2-}]$ es del mismo orden que $[HS^-]$.

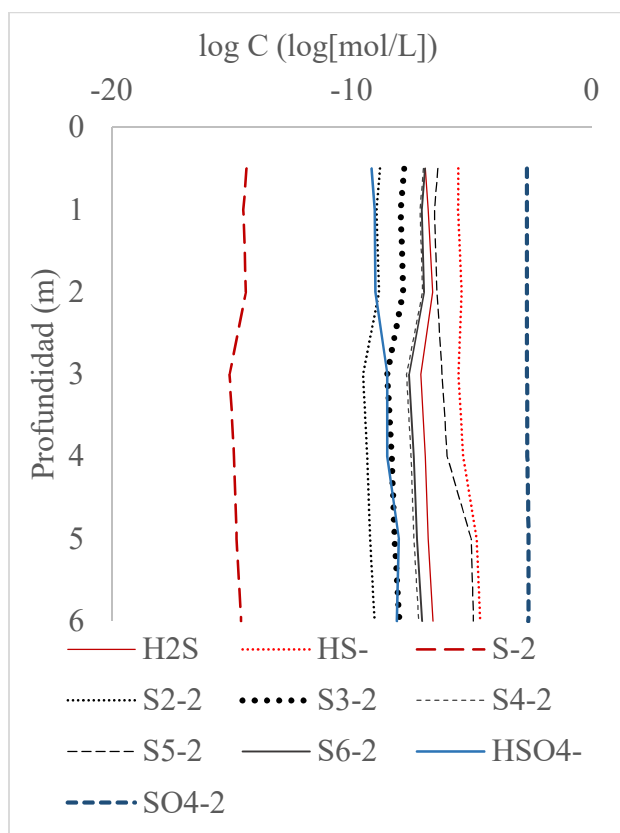


Figura 3-11. Distribución de especies de azufre de acuerdo a datos de muestreo

La tabla 3-8 y figura 3-12 muestran que, para todas las profundidades, el IS de S(0) es negativo en un intervalo de -104.0 a -106.8 con ΔG_r entre -594.6 y -610.9 kJ/mol.

Tabla 3-8. Resultados IS a diferentes profundidades laguna Liquidámbar

Muestra	Prof. (m)	$S(0) + H_2O + 1\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	
		IS	ΔG_r (kJ/mol)
L0	0.5	-106.8	-610.9
L1	1	-106.4	-608.3
L2	2	-106.2	-607.4
L3	3	-105.1	-601.2
L4	4	-105.1	-600.8
L5	5	-104.0	-594.4
L6	6	-104.0	-594.6

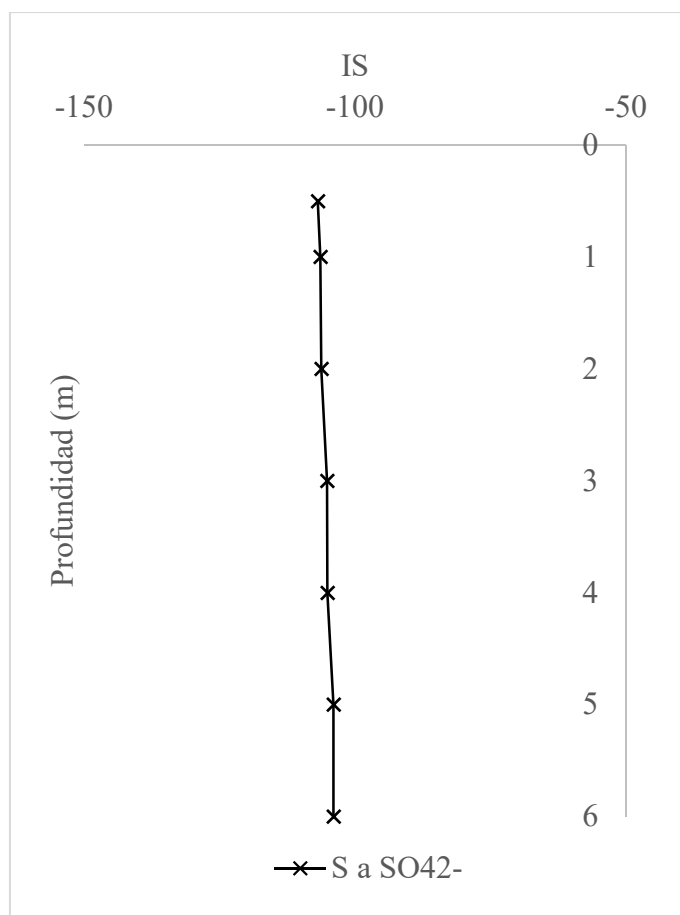


Figura 3-12. Perfil del índice de saturación del azufre en estado elemental.

De acuerdo a la sección 1.4.4, los valores negativos de IS indican que la especie se encuentra por debajo de la concentración de saturación, por lo que aún tiene capacidad de disolverse.

Otra forma de interpretar estos resultados es que, considerando la ecuación 19, cuando el ΔG_r es negativo, la reacción tenderá a la formación de productos para alcanzar el equilibrio. En este caso tanto el IS como ΔG_r indican que la reacción de oxidación de S(0) tiende a la formación de SO_4^{2-} .

Usando el programa PHREEQC y la herramienta Phreeplot se realizó el diagrama de predominancia de especies al equilibrio, figura 3-13, considerando un valor de 3.1×10^{-3} mol/kgw el cual corresponde a la concentración de azufre total a la profundidad de 6 metros. Para facilitar la observación, se indican sobre el diagrama los puntos muestreados de acuerdo al pe^- y pH observados.

De acuerdo a la figura 3-13 la especie predominante al equilibrio es el sulfato. También es importante observar que el azufre elemental sería el predominante a pH bajos, menores a 4 y en un rango de pe^- muy limitado, en los alrededores de 2.5. Por otro lado, se aprecia que, a pH elevados, superiores a 8.5, y pe^- por debajo de -5 la especie predominante es el polisulfuro S_5^{2-} .

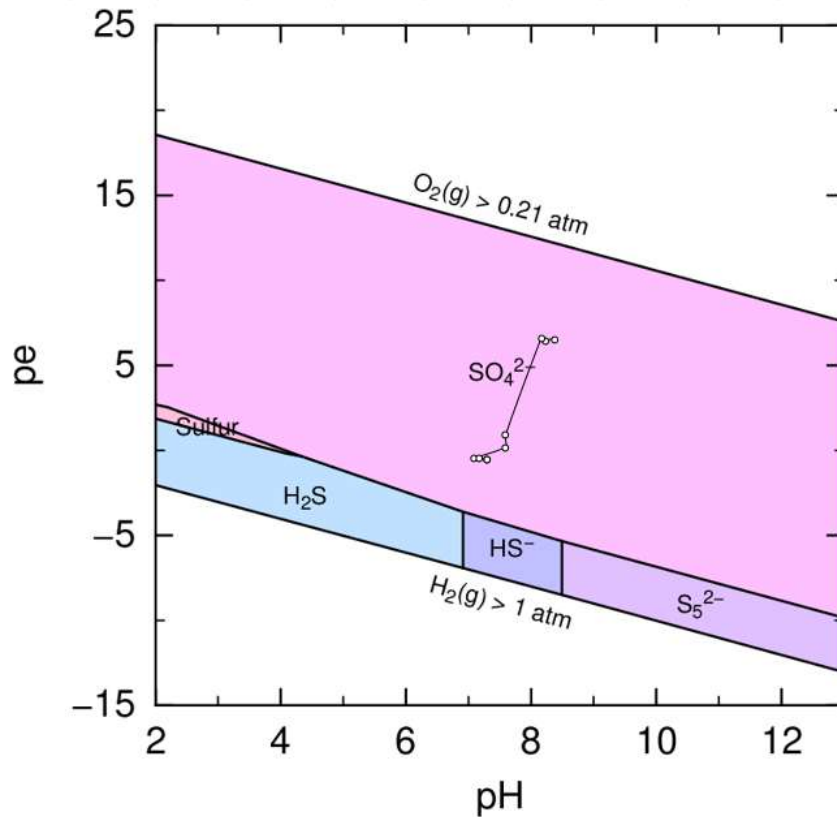


Figura 3-13. Diagrama de predominancia de especies de Azufre con PHREEQC
 $[S_T]=3 \times 10^{-3} M$, $T=25^\circ C$

Usando las herramientas antes descritas, se realizó el trazado de los diagramas de especiación para azufre, debido a que el diagrama de predominancia no nos muestra todas las especies disueltas. En este caso debido a la variación con respecto al pH se presentan las dos gráficas extremo, profundidad 0.5 m (figura 3-14a) y 6 m (figura 3-14b). En estas se puede apreciar que, en el equilibrio, tanto una disolución con las características del agua muestreada a 0.5 m, (concentración de azufre total de 2.6×10^{-3} mg/L, pH de 8.33 y temperatura de $25.5^\circ C$) y otra con las características del agua muestreada a 6 m (concentración de azufre total de 3.1×10^{-3} mg/L, pH de 7.27 y temperatura de $22.2^\circ C$). En estas figuras también se puede apreciar que la concentración de sulfuros al equilibrio para ambas muestras es menor a 10^{-40} mol/Kg.

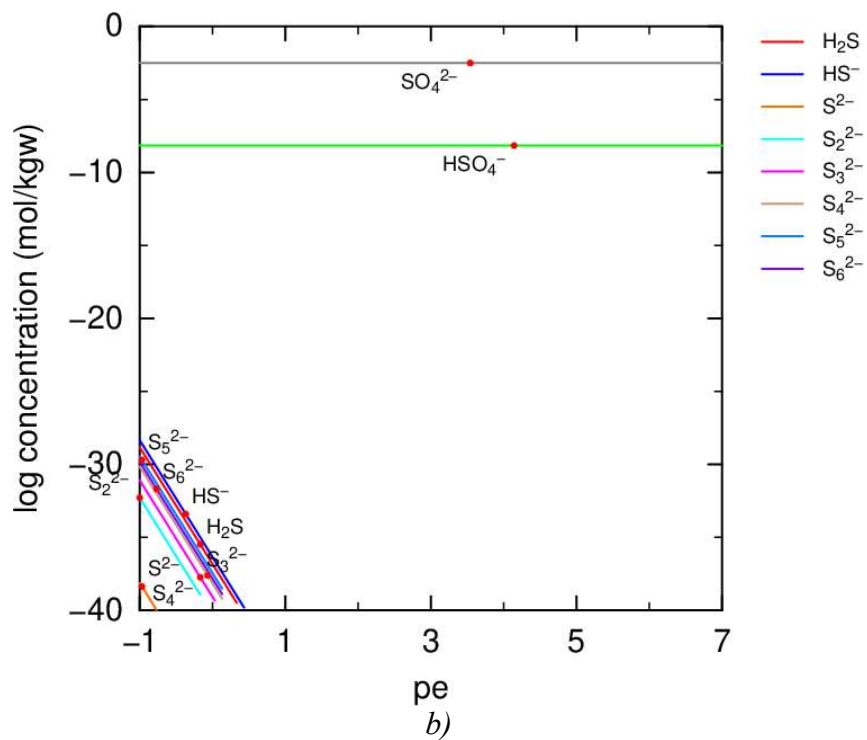
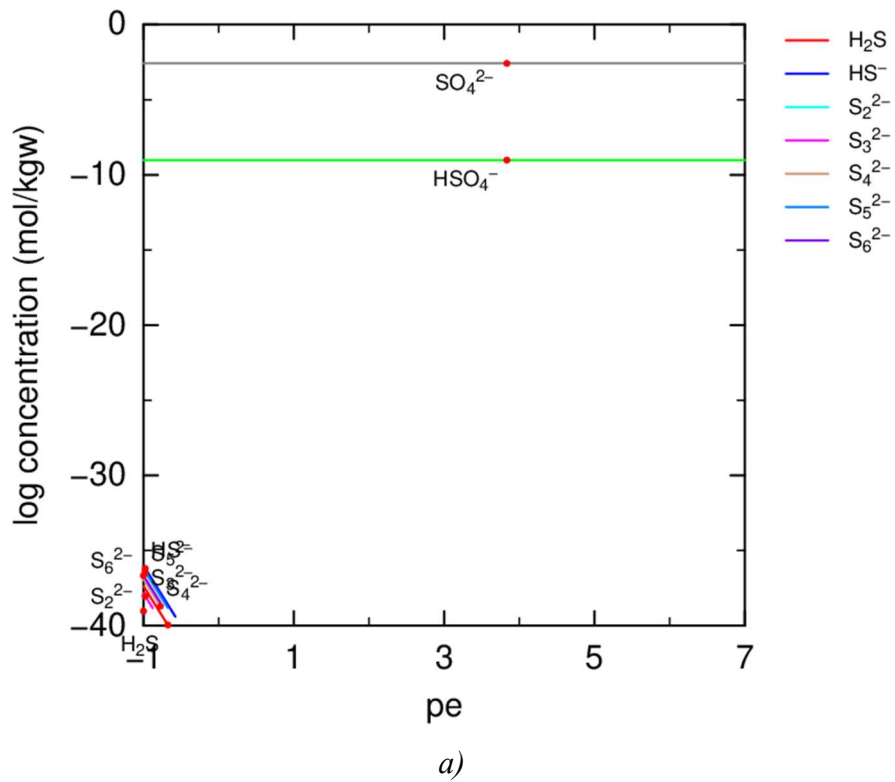


Figura 3-14. Diagrama de distribución de especies de azufre, correspondiente al azufre total y pH del agua de la laguna Liquidámba; a) 0.5m, b) 6m

Las instrucciones para generar los diagramas presentados en las figuras 3-13, 3-14a y 3-14b se presentan en el anexo.

De acuerdo a la tabla 3-8 y a las figuras 3-12, 3-13, 3-14a, 3-14b, la concentración de S(II-), temperatura, pH y pe^- no son las adecuadas para la formación de azufre elemental al equilibrio, dado que los S(II-) presentes en el sistema serán oxidados hasta SO_4^{2-} para alcanzar el equilibrio.

3.8 Otros índices de saturación

En la tabla 3-9 y figura 3-15 se pueden observar los índices de saturación de los minerales más cercanos al equilibrio, los cuales fueron aragonita, calcita, dolomita y yeso.

Tabla 3-9. Índices de saturación de principales minerales

Profundidad	Aragonita	Calcita	Dolomita	Yeso
0.5	0.68	0.86	1.66	-1.19
1	0.54	0.72	1.38	-1.18
2	0.50	0.68	1.29	-1.18
3	0.09	0.27	0.41	-1.14
4	0.15	0.34	0.52	-1.11
5	-0.14	0.05	-0.15	-0.98
6	-0.02	0.17	0.08	-0.98

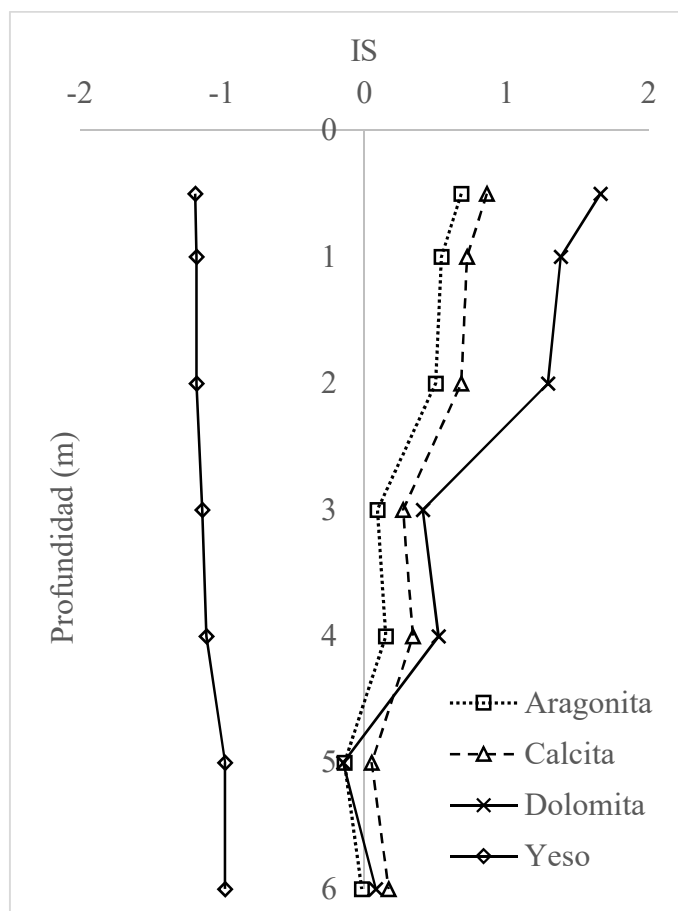
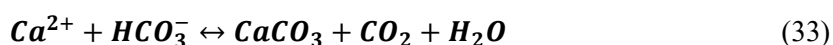


Figura 3-15. Perfiles de índices de saturación aragonita, calcita, dolomita y yeso

Se puede observar que los minerales de carbonato se encuentran sobresaturados en la superficie, siendo la dolomita el de mayor IS con 1.66 y aragonita con el menor con 0.68 mientras que a la profundidad de 6 m estos mismos se encuentran en los alrededores del equilibrio donde la calcita tiene el mayor IS con 0.17 y la aragonita con el menor IS de -0.02.

Lo anterior sugiere que puede estarse presentando un evento de blanqueado por precipitación de carbonatos (*whiting event*), el cual es un fenómeno que ocurre en la columna de agua de lagos de agua dura, en el periodo cálido productivo, esta es una de las formas de producción interna de partículas inorgánicas la cual proporciona turbiedad y es un componente de atenuación de luz (Effler *et al.*, 1987; Effler y Johnson, 1987).

Algunos estudios indican que la precipitación de carbonatos ocurre inducida tanto biótica como abióticamente siendo la fotosíntesis el proceso que más influye en la precipitación de mineral de carbonato, al aumentar el pH mediante la disociación del bicarbonato (HCO_3^-) en dióxido de carbono (CO_2) y iones hidróxido (OH^-), lo que a su vez disminuye la solubilidad de los minerales de carbonato, así mismo, otro proceso que impacta en la solubilidad de los carbonatos es la desgasificación de CO_2 al alterar el equilibrio de la reacción de disolución de CaCO_3 mostrada en la ecuación 33 (Dupraz *et al.*, 2009; Karami *et al.*, 2019; Parker *et al.*, 2010, Walsh *et al.*, 2019).



Como puede observarse en la tabla 3-3, el pH es mayor en la superficie y desciende con la profundidad, lo que explica que el IS de minerales de carbonato sean mayores en la superficie (Appelo y Postma, 2005). Así mismo, la sobresaturación de oxígeno en la superficie con un valor de 9.32 mg/L (tabla 3-6) sugiere actividad fotosintética por lo que esta podría ser la causa del aumento de pH, por otra parte, de acuerdo con los resultados de especiación la concentración de CO_2 en el agua de la laguna sobrepasa la saturación, de acuerdo a la ley de Henry, la presión parcial de CO_2 atmosférica que corresponde a la concentración de CO_2 del agua es de 6.02×10^{-4} considerando la presión parcial de CO_2 atmosférico de 4.08×10^{-4} se puede considerar que el proceso de desgasificación está ocurriendo, lo cual sería un factor adicional de aumento en el IS (Dupraz *et al.*, 2009; Karami *et al.*, 2019; Stumm y Morgan, 1996).

3.9 Resultados de la simulación

Se realizó la simulación de degradación de materia orgánica a las condiciones de cada punto muestreado en la laguna, con el objetivo de determinar si esta es capaz de generar la reducción de los sulfatos a sulfuros y de esta manera explicar la concentración de sulfuros en los puntos de muestreo.

Para realizar la simulación se usaron los parámetros descritos en «parametrización» de la sección 2.1, exceptuando el sulfuro (S(II-)), esto con la finalidad de simular un estado inicial de estratificación después del periodo de mezcla donde el sulfuro haya sido oxidado por el oxígeno o por su separación como volátil.

En la figura 3-16 se hace la comparación de la gráfica de concentración de sulfuros vs pe^- tanto del muestreo como de la simulación, se puede observar que la concentración de sulfuro en el muestreo siempre es mayor que la concentración de sulfuro producido en la simulación al mismo pe^- . También se puede observar que la producción de sulfuro es posible sólo a pe^- por debajo de -3.92. el cual no fue alcanzado en el muestreo. Sin embargo, de acuerdo a la tendencia del COD y OD es probable que la reacción de sulfato reducción se dé a mayor profundidad y el sulfuro observado a la profundidad muestreada sea producto de la difusión o de un evento reciente de mezcla en la columna de agua.

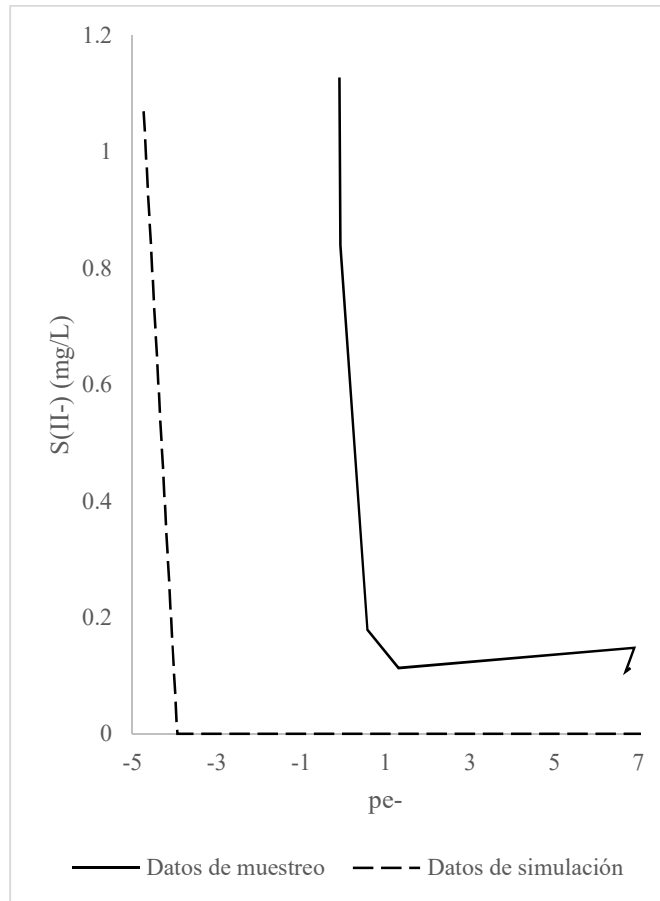


Figura 3-16 Concentración de S(II-) vs pe-, simulación y datos de muestreo.

Los resultados de la simulación coinciden con lo observado en investigaciones anteriores realizadas por Havig *et al.* (2015), Findlay *et al.* (2014), Murray *et al.* (1989), Glazer *et al.* (2006), Jørgensen *et al.* (1979), Kohler *et al.* (1984) Knossow *et al.* (2015), Steenbergen *et al.* (1993), Hadas y Pinkas (1995), Sass *et al.* (1997) y Kühl *et al.* (1998) Murray *et al.* (1989), Jørgensen *et al.* (1979), Stumm y Morgan (1996), Taylor y Wirsén (1997), Berg *et al.*, (2014), entre otros, donde muestran que la coexistencia de oxígeno y sulfuro ocurre en una zona muy limitada y en cuerpos de agua con un contenido de sulfatos alto como son las aguas hipersalinas, o en su defecto en la superficie de los sedimentos, lo cual difiere con lo observado en la laguna Liquidámbar en el periodo de muestreo.

Capítulo 4 Conclusiones

Con base en los resultados se concluye que:

El azufre elemental no es termodinámicamente estable en las condiciones de pH, E_H , OD, SO_4^{2-} , S(II-) y temperatura, a las que se encuentra el agua de la laguna Liquidámbar en los puntos muestreados.

La degradación de la materia orgánica, en las condiciones del agua de la laguna Liquidámbar en los puntos muestreados (pH, E_H , OD, SO_4^{2-} , COD y temperatura), no es termodinámicamente capaz de llevar a cabo la sulfato-reducción, lo que a su vez provoca la incapacidad de producción de azufre elemental por oxidación de sulfuro mediante oxígeno molecular.

Desde el punto de vista termodinámico, no es posible que el sobrenadante observado en el agua de la laguna Liquidámbar sea producto de las transformaciones de óxido-reducción de azufre ya que la simulación, la especiación e IS indican que no es posible la estabilidad del azufre elemental.

Los minerales de aragonita, calcita y dolomita se encuentran sobresaturados por lo que la turbidez, cambio de coloración y el sobrenadante blanquecino podrían deberse a la precipitación de minerales de carbonato.

Para futuros trabajos, se recomienda profundizar en el estudio de los mecanismos de precipitación de carbonatos, bióticos y abióticos. Se recomienda la caracterización del agua de la laguna Liquidámbar en al menos dos periodos del año, aumentar la profundidad de muestreo, así como, adicionar las mediciones de minerales de carbonato suspendidos en la columna de agua, turbidez, color, determinación de actividad fotosintética y concentración atmosférica de CO_2 .

Referencias

- Alcocer, J., Merino, E. y Escobar, B. (Editores). (2015). *Tendencias de investigación en Limnología tropical: Perspectivas universitarias en Latinoamérica*. Asociación Mexicana de Limnología, A.C., Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México. ISBN 978-607-02-7199-1.
- Alcocer, J., Oseguera, L., Sánchez, G., González, C., Martínez, J., y González, R. (2016). Bathymetric and Morphometric Surveys of the Montebello Lakes, Chiapas. *Journal of Limnology*, 75 (1). 1-8. doi: <https://doi.org/10.4081/jlimnol.2016.1343>
- André, L., Franceshi, M., Pouchan, P., y Atteia, O. (2005). Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin, south-west of France. *Journal of Hydrology*, 305, 40-62.
- Appelo, C., y Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. Amsterdam: Balkema.
- Avetisyan, K., Buchstav, T. y Kamyshny A. (2019). Kinetics and mechanism of polysulfides formation by a reaction between hydrogen sulfide and orthorhombic cyclooctasulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 247, 96-105.
- Babenzien, H., Caspar P. y Babenzien C. (1991). Bacterial processes in sediments: comparative studies in the Lake Stechlin area. *Verhandlungen der internationale Vereinigung fuèr theoretische und angewandte Limnologie*, 24, 2613-2617.
- Bachmann, T., Friese, K., y Zachmann, D. (2001). Redox and pH conditions in the water column and in the sediments of an acidic mining lake. *Journal of Geochemical Exploration*, 73, 75-86.

- Barić, A., Grbec, B., Kušpilić, G., Marasović, I., Ninčević, Ž. y Grubelić, I. (2003). Mass mortality event in a small saline lake (Lake Rogoznica) caused by unusual holomictic conditions. *Scientia Marina* 67.129-141.
- Berg J., Schwedt A., Kreutzmann A., Kuypers M. y Milucka J. (2014). Polysulfides as intermediates in the oxidation of sulfide to sulfate by *Beggiatoa* spp. *Applied and Environmental Microbiology* 80, 629–636.
- Brookins, D. (1988). *Eh-pH Diagrams for geochemistry*. Albuquerque: Springer-Verlag.
- Bura, E., Helz, G., Ciglencečki, I. y Ćosović, B. (2009). Reduced sulfur species in a stratified seawater lake (Rogoznica Lake, Croatia); seasonal variation and argument for organic carriers of reactive sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73. 3738–3751
- Chang, R. (2007). *Química*. México: Mc Graw Hill.
- Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. Mc Graw Hill.
- Ciglencečki, I., Carič, M., Kršinić, F., Viličić, D. y Ćosović, B. (2004). The extinction by sulfide-turnover and recovery of a naturally eutrophic, meromictic seawater lake. *Journal of Marine Systems* 56. 29-44.
- Clesceri, L., Greenberg, A. y Eaton, A. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th edition*. Washington, D.C.: American Public Health Association.
- CONAGUA. (2013). Estudio hidrológico y de calidad del agua del sistema lagunar de Montebello, Chiapas.
- CONANP. (2011). *Parque Nacional Lagunas de Montebello: Estudio para monitorear los parámetros de calidad del agua de las lagunas comunicadas con el sistema lagunar Tepancoapan*. Comitán de Domínguez.

- Davie, T. (2008). *Fundamentals of hydrology*. New York: Routledge.
- Davis, M., y Masten, S. (2005). *Ingeniería y ciencias ambientales*. Michigan: Mc Graw Hill.
- Dupraz, C., Reid, R., Braissant, O., Decho, A., Norman, R. y Visscher, P. (2009). Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth Science Reviews*, 96. 141-162.
- Dean, J. (1999). *Lange's Handbook of chemistry*. Tennessee: McGraw-Hill.
- Durán, I., Escolero, O., Muñoz, E., Castillo, M., y Silva, G. (2014). Cartografía geomorfológica a escala 1:50000 del Parque Nacional. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 66 (2), 263-277.
- Effler, S. y Johnson, D. (1987). Calcium carbonate precipitation and turbidity measurements in Otisco Lake, New York. *Water Resources Bulletin*, 23-1, 73-79.
- Effler, S., Perkins, M., Greer, H. y Johnson, D. (1987). Effect of “whiting” on optical properties and turbidity in Owasco Lake, New York. *Water Resources Bulletin*, 23-2, 189-196.
- Espinoza, J., Revah, S. y Le Borgne, S. (2010). Rutas metabólicas de oxidación del azufre en bacterias quimiolitioautótrofas, relevancia ambiental y biotecnología. *Mensaje Bioquímico*, Vol. XXXIV, 101-120.
- Fagundo, J. R., y González, P. (2005). *Hidrogeoquímica*. La Habana: CENAMENT.
- Findlay, A., Di Toro, D. y Luther III, G. (2017). A model of phototrophic sulfide oxidation in a stratified estuary. *Limnology and Oceanography*. 62, 1853–1867.
- Findlay, A., Gartman, A., MacDonald, J., Hanson, E., Shaw J. y Luther III, W. (2014). Distribution and size fractionation of elemental sulfur in aqueous environments: the

- Chesapeake Bay and Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 142, 334–348.
- Findlay, S. y Sinsabaugh, R. (2003). *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*. Elsevier, New York, 512 pp.
- Gibbs, R. (1970). Mechanisms Controlling World Water Chemistry, *Science*, 170(3962): 1088-1090.
- Glazer, B., Luttler III, G., Konovalov, S., Friedrich, G., Nuzzio, D., Trouwborst, R., Tebo, B., Clement, B., Murra, K. y Romanov, A. (2006). Documenting the suboxic zone of the Black Sea via high-resolution real-time redox profiling. *Deep Sea Research* 53: 1740–1755. doi:10.1016/j.dsr2.2006.03.011
- González, M., Orozco, C., Pérez, A., Alfayate, J., y Rodríguez, F. (2002). *Contaminación ambiental. Una visión desde la química*. Madrid: Parainfo.
- Gorshkov, G., y Yakushova, A. (1970). *Geología General*. Moscú: MIR.
- Guerrero, R., Montesinos, E., Pedros, C., Esteve, I., Mas J., Van Gernerden H., Hofman, P., y Bakker, J. (1985). Phototrophic sulfur bacteria in two Spanish lakes: Vertical distribution and limiting factors. *Limnology and Oceanography* 30. 919–931. doi:10.4319/lo.1985.30.5.0919
- Hadas O. y Pinkas R. (1995). Sulphate reduction in the impact of *Chironimus plumosus* larvae on organic matter decay and nutrient (N, P) Exchange in a shallow eutrophic lake sediment following a phytoplankton sedimentation. *Hydrobiologia*, 364, 65-74.
- Hargrave, B., Homer, M. y Newcombe, C. (2008). Towards a classification of organic enrichment in marine sediments based on biogeochemical indicators. *Marine Pollution Bulletin* 56, 810-824.

- Hargrave, B., Duplesia, D., Pfeiffer, E., y Wildish, D. (1993). Seasonal changes in benthic fluxes of dissolved oxygen and ammonium associated with marine cultured Atlantic salmon. *Marine Ecology Progress Series* 96, 249–257.
- Havig, J., McCormick, M., Hamilton, T., Kump, L. (2015). The behavior of biologically important trace elements across the oxic/euxinic transition of meromictic Fayetteville Green Lake, New York, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 165, 389-406.
- Henry, J., y Heinke, G. (1996). *Environmental science and engineering*. New Jersey: Prentice hall.
- Holmer, M. y Storkholm, P. (2001). Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology* 46, 431-451.
- IMPLAN Comitán. (2009). *PLAN DE GESTIÓN DE LA CUENCA DEL RÍO GRANDE - LAGUNAS DE MONTEBELLO - CHIAPAS MÉXICO*. Recuperado de <http://www.implancomitan.org.mx/index.php/productos/61-plan-de-gestion-de-la-cuenca-del-Río-grande>
- IPCC. (2001). *Cambio climático 2001: Informe de síntesis*. Recuperado de https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/08/TAR_syrfull_es.pdf
- Janssen P, Schuhmann A., Bak F. y Liesack W. (1996). Disproportionation of inorganic sulfur compounds by the sulfate-reducing bacterium *Desulfocapsa thiozymogenes* gen. nov., sp. nov. *Archives of microbiology* 66, 184-192.
- Jørgensen B., Fossing H., Wirsen C. y Jannasch H. (1991). Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 38, 1083–1103.

- Jørgensen, B., Bang, M. y Blackburn, T. (1990). Anaerobic mineralization in marine sediments from the Baltic Sea- North Sea transition. *Marine Ecology Progress Series* 59: 39–54. doi:10.3354/meps059039
- Jørgensen, B., Kuenen, J. y Cohen, Y. (1979). Microbial transformations of sulfur compounds in a stratified lake (Solar Lake, Sinai). *Limnology and Oceanography* 24(5), 799-822.
- Karami, F., Balci, N. y Guven, B. (2019). A modeling approach for calcium carbonate precipitation in a hypersaline environmental: A case study from a shallow, alkaline lake. *Ecological Complexity*, 39, 1-12.
- Kamyshny A. y Ferdelman T. (2010). Dynamics of zerovalent sulfur species including polysulfides at seep sites on intertidal sand flats (Wadden Sea, North Sea). *Marine Chemistry* 121, 17–26.
- Kamyshny A., Zerkle A., Mansaray Z., Ciglenecki I., Bura-Nakie E., Farquhar J. y Ferdelman T. (2011). Biogeochemical sulfur cycling in the water column of a shallow stratified sea-water lake: speciation and quadruple sulfur isotope composition. *Marine Chemistry* 127, 144–154.
- Köhler, P., Ahring, B., Albella, C., Ingvorsen K., Keweloh, H., Laczkó, E., Stupperinch y Tomei, F. (1984). Bacteriological studies on the sulfur cycle in the anaerobic part of the hypolimnion and in the surface sediments of Rotsee in Switzerland. *FEMS Microbiology Letters* 21, 279-286.
- Kühl, M., Steuckart C., Eickert G. y Jeroschewski P. (1998). A H₂S microsensor for profiling biofilms and sediments: application in an acidic lake sediment. *Aquatic Microbial Ecology*, 15, 201-209.
- Lambers, H., Chapin, F., y Pons, T. (2008). *Plant Physiological Ecology*. New York: Springer. doi:10.1007/978-0-387-78341-3

- Lichtsclag A., Kamyshny A., Ferdelman T. y deBeer D. (2012). Intermediate sulfur oxidation state compounds in the euxinic surface sediments of the Dvurechenskii Mud Volcano (Black Sea). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 105, 130–145.
- Llata, M. (2003). *Ecología y medio ambiente*. México: Progreso.
- Luther, G., Findlay, A., MacDonald, D., Owings S., Hanson T., Beinart R. y Girguis P. (2011). Thermodynamics and kinetics of sulfide oxidation by oxygen: a look at inorganically controlled reactions and biologically mediated processes in the environment. *Frontiers in Microbiology* 2.
- Luther, G. (1991). Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2839–2849.
- Luther, G., Ferdelman T. y Tsamakis E. (1988) Evidence suggesting anaerobic oxidation of the bisulfide ion in Chesapeake Bay. *Estuaries and Coasts* 11, 281–285.
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la Química Ambiental*. Ciudad de México: Reverté.
- Maya, E. (2017). *Estimación del estado trófico de 18 lagos del Parque Nacional “Lagunas de Montebello”, Chiapas. México* (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México. México.
- Melendez, B., y Fuster, J. (1980). *Geología*. Madrid: Thomson.
- Metcalf y Eddy (2003). *Wastewater Engineering, Treatment and reuse*. McGraw hill.
- Marín, R. (2017). Sobre la sustitución de la DQO por el COT para medidas de la material orgánica en aguas residuales: ventajas e inconvenientes. *RETEMA*, may/jun 2017, 64-68

- Mora, L., Bonifaz, R., y López, R. (2016). Unidades geomorfológicas de la cuenca del Río Grande de Comitán, Lagos de Montebello, Chiapas-México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68 (3), 377-394.
- Mora, L., García, L., Ramos, Y., Bonifaz, R., y Escolero, O. (2017). Description of chemical changes in a large karstic system: Montebello, México. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 829-832.
- Morán J., Ramos, J., López, B., Carranco, S., y Santacruz- De León, G. (2013). Comportamiento hidrogeoquímico de flujos subterráneos en acuíferos cársticos fracturados, aplicando modelación inversa: Caso Huasteca Potosina. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 65 (1), 71-82.
- Mottana, A., Crespi, R., y Libocio, G. (1997). *Guia de minerales y rocas*. Barcelona: Grijalbo.
- Murray, J., Jannasch, H., Honjo, S., Anderson, R., Reeburgh, W., Top, Z., Friederich, G., Codispoti, L. e Izdar E. (1989). Unexpected changes in the oxic-anoxic interface in the Black Sea. *Nature* 338: 411– 413. doi:10.1038/338411a0
- Parkhurst, D., y Appelo. C. (2013). *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Department of the Interior; U.S. Geological Survey. Recuperado de: <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/pdf/tm6-A43.pdf>
- Parker, J., Thomson, S., Lennie, A., Potter, J. y Tang, C. (2010). A study of the aragonite-calcite transformation using Raman spectroscopy, synchrotron powder diffraction and scanning electron microscopy. *CrystEngComm*, 125, 1590-1599.
- Parkin T. y Brock T. (1981) The role of phototrophic bacteria in the sulfur cycle of a meromictic lake. *Limnology and Oceanography*, 26, 880-890.

- Rodríguez, J. (2016). *Ecología*. Madrid: Pirámide.
- Roldán, G., y Ramírez, J. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical*. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia.
- Sánchez, Ó., Herzig, M., Peters, E., Márquez, R., y Zambrano, L. (2007). *Perspectivas sobre conservación de ecosistemas acuáticos en México*. México: Instituto Nacional de Ecología.
- Sayago, C. (Dirección). (2015). *Curso de Modelamiento Hidrogeoquímico con PHREEQC* [Película]. Recuperado de <https://youtu.be/1eqoD9psZfi?list=PL1K8S6wSTh2ZQyB1ZJ0w7dz8xOuOauvPb>
- Sass, H., Cypionka, H. y Babenzien, H. (1997). Vertical distribution of sulfate-reducing bacteria at the oxic-anoxic interface in sediments of the oligotrophic Lake Stechlin. *FEMS Microbiology Ecology* 22, 245-255.
- Steenbergen, C., Sweerts, J. y Cappenberg T. (1993). Microbial biogeochemical activities in lakes: stratification and eutrophication. *Aquatic Microbiology: an Ecological Approach* (Ed. T.E. Ford), pp. 69-99. 22 Blackwell Scientific Publications Oxford.
- Strahler, A. (1992). *Geología Física*. Barcelona: Omega.
- Stumm, W., y Morgan, J. (1996). *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*, 3rd ed. John Wiley & Sons.
- Sweerts, J., Bär-Gilissen M., Cornelese A. y Cappenberg T. (1991). Oxygen-consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, The Netherlands). *Limnology and Oceanography*, 36, 1124-1133.
- Tarback, E., y Lutgens, F. (2005). *Ciencias de la tierra*. Madrid: Pearson Education.

- Taylor, C. y Wirsen, C. (1997) Microbiology and ecology of filamentous sulfur formation. *Science* 277, 1483–1485.
- Tikhomirov, V. (2016). Hydrogeochemistry Fundamentals and Advances Vol II. Salem: Wiley.
- Vera, M., Hernandez, P., Alcocer, J., Ardiles, V., y Oseguera, L. (2015). Concentración y distribución vertical de la clorofila-a fitoplanctónica en los Lagos de Montebello. Chiapas. En Alcocer, J., M. Merino-Ibarra, E. Escobar-Briones. (Editores). (2015). Tendencias de investigación en Limnología tropical: Perspectivas universitarias en Latinoamérica. Asociación Mexicana de Limnología, A.C., Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM, y Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México. ISBN 978-607-02-7199-1.
- Walsh, J., Corman, J. y Munoz, S. (2019). Coupled long-term limnological data and sedimentary records reveal new control on water quality in a eutrophic lake. *Limnology and Oceanography* 64, S34 – S48.
- Wicander, R., y Monroe, J. (1999). *Fundamentos de Geología*. Michigan: Thomsom Editores.
- Yao W. y Millero F. (1993). The rate of sulfide oxidation by 8MnO_2 in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3359–3365.
- Yücel M., Konovalov S., Moore T., Janzen C. y Luther, III, G. (2010). Sulfur speciation in the upper Black Sea sediments. *Chemical Geology* 269, 364–375.
- Zerkle A., Kamyshny A., Kump L., Farquhar J., Oduro H. y Arthur M. (2010). Sulfur cycling in a stratified euxinic lake with moderately high sulfate: constraints from quadruple S isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4953–4970.

Zhu, C., y Anderson, G. (2002). *Environmental Applications of Geochemical Modeling*.
Cambridge: Cambridge University Press.

Zhu, C., y Schwartz, F. (2011). Hydrogeochemical Processes and Controls on Water Quality
and Water Management. *Elements*, 7 (3), 169-174. doi: 10.2113/gselements.7.3.169

Anexo

Concepto de la expresión pe^-

Análogo al pH se usa la expresión « pe^- » la cual se define como el logaritmo inverso de « e^- » o cantidad de electrones ($pe^- = -\log[e^-]$), los electrones en estado libre no existen en soluciones acuosas, sin embargo, el uso de este concepto es muy útil para realizar análisis de especiación para reacciones redox (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005).

Este concepto es el resultado de analizar un par redox como, si la mitad de una reacción redox ocurriera por separado. Usando como ejemplo el par Fe^{3+}/Fe^{2+} , se puede llegar a la siguiente expresión de equilibrio:

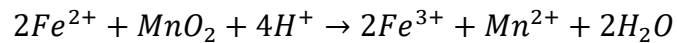
$$K = \frac{[Fe^{3+}][e^-]}{[Fe^{2+}]} = 10^{-13.05}$$

Donde si se aplica un rearrreglo logarítmico se obtiene el término;

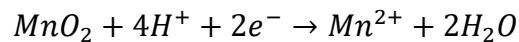
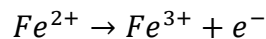
$$\log K = \log[Fe^{3+}] - pe^- - \log[Fe^{2+}] = -13.05$$

$$pe^- = -\log[e^-]$$

De este modo se puede obtener ecuaciones similares por ambos medios; tanto para la ecuación de Nernst como por el método de la pe^- (Appelo y Postma, 2005; Fagundo y González, 2005). Por ejemplo, para la reacción:



Para cada par redox se puede expresar:



En la tabla 6-1 se muestran las expresiones para ambas convenciones.

Tabla A-0-1. Expresiones del diagrama redox del sistema: $2Fe^{2+} + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + Mn^{2+} + 2H_2O$

Para $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$	Para $[H^+]/[Mn^{2+}]$
Método de pe^-	
$\log K = \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} - pe^- = -13.05$	$\log K = \log \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]} - 2pe^- = -41.52$
Ecuación de Nernst	
$E_h = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	$E_h = 1.23 + 0.03 \log \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]}$

Fuente: Modificado de Appelo y Postma 2005

De este modo se pueden crear diagramas redox para múltiples pares redox, análogamente a los anteriores fenómenos.

La relación que existe entre Eh y pe^- es de aproximadamente:

$$Eh = \frac{2.303RT}{F} pe^- = 0.059 \text{ Volt}$$

Para calcular la K de equilibrio para la ecuación que usa pe^- , se puede recurrir a calcular el ΔG_r^o de cada semireacción como sigue:

$$\Delta G_r^o = \Delta G_f^o \text{ productos} - \Delta G_f^o \text{ reactivos}$$

Posteriormente se despeja K de:

$$\Delta G_r^o = -RT \ln K$$

Equilibrios químicos

Tabla A-0-2. Algunos equilibrios químicos y constantes de equilibrio considerados en el presente trabajo.

Reacción	Log K
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	-14
$CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$	10.329
$CO_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow H_2CO_3^*$	16.681
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow CaCO_{3ac}$	3.224
$Ca^{2+} + H_2O \leftrightarrow CaOH^+ + H^+$	-12.78
$Ca^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow CaHCO_3^+$	11.435
$Mg^{2+} + H_2O \leftrightarrow MgOH^+ + H^+$	-11.44
$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrow MgCO_{3ac}$	2.98
$Mg^{2+} + CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow MgHCO_3^+$	11.399
$Mg^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow MgSO_{4ac}$	2.37
$CaMg(CO_3)_2 \leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	-16.54
$Na^+ + OH^- \leftrightarrow NaOH_{ac}$	-10
$Na^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow NaCO_3^-$	1.27
$Na^+ + HCO_3^- \leftrightarrow NaHCO_{3ac}$	-0.25
$Na^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow NaSO_4^-$	0.7
$K^+ + SO_4^{2-} \leftrightarrow KSO_4^-$	0.85
$HS^- \leftrightarrow S^{2-} + H^+$	-12.918
$HS^- + H^+ \leftrightarrow H_2S$	6.994
$NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$	1.6025
$CH_2O_{ac} + 2H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + 5H^+ + 4e^-$	0.2524
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- \leftrightarrow 4H_2O + H_2S$	40.6
$HS^- \leftrightarrow S^0 + H^+ + 2e^-$	2.1449
$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow CaSO_{4ac}$	2.25
$Ca^{2+} + HSO_4^- \leftrightarrow CaHSO_4^+$	1.08
$SO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSO_4^-$	1.988
$S^0 + 4H_2O \leftrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^-$	-36.2

Fuente: Modificado de Brookins, D., 1988; Dean, J., 1999; Base de datos PHREEQC 3.0, MINTEQV4; log K a 25 °C

Ejemplo de archivo de entrada para simulación de escenarios

DATABASE c:\phreeqc\database\minteq.v4.dat

TITLE Cálculo de especiación en Liquidámbar. EQ_PH.O2
#Se usa la fase de O2 como suministro cte, simulando la difusión
#desde la superficie.

SOLUTION 1. Profundidad 0.5 m

Temp	25.5
pH	8.33
units	ppm
S(6)	249.63
O(0)	9.32
C(4)	140.52
Cl	9.89
Na	11.89
K	3.06
Ca	94.47
Mg	34.24

EQUILIBRIUM_PHASES

O2(g)	-0.64294
-------	----------

REACTION 1

CH2O	7.04e-5
------	---------

END

Instrucciones para diagrama de predominancia.

SPECIATION

```
jobTitle "S" #aqueous, minerals and surface species
calculationType ht1
calculationMethod 1
mainSpecies "S"
xmin 2.0
xmax 13.0
ymin -90.0
ymax 0.0
resolution 300
```

PLOT

```
plotTitle "Especiación de azufre"
xtitle pH
pymin -15
yscale pe
```

CHEMISTRY

```
include 'ht1.inc'
include 'minteq.v4.dat'
```

SOLUTION 1

```
pH 1.8
units ppm
S 300.32
```

SAVE Solution 1

END

USE solution 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1

```
Fix_H+ -<x_axis> NaOH 10
-force_equality true
O2(g) <y_axis> 0.1
Sulfur 0 0
END
```

Instrucciones para diagrama de especiación

SPECIATION

```
jobTitle "Speciation vs pe for sulfur" #aqueous,  
minerals and surface species  
calculationType species  
calculationMethod 1  
mainSpecies S  
xmin -100  
xmax 100  
resolution 500
```

PLOT

```
plotTitle "Distribución de especies de azufre"  
customXcolumn 0  
pxmin -1  
pxmax 7
```

CHEMISTRY

```
include 'logspeciesvspe.inc'  
include 'minteq.v4.dat'
```

SOLUTION 1

```
Temp 22.2  
pH 7.15  
units ppm  
S 300.32
```

SAVE Solution 1

END

USE solution 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1

```
O2(g) <x_axis> 0.1  
sulfur 0 0
```

END

Especiación de azufre del muestreo

Tabla A-0-3. Concentración de especies disueltas de azufre en del muestreo S(II-) y S(VI)

Profundidad	H ₂ S (mol/L)	HS ⁻ (mol/L)	S ²⁻ (mol/L)	SO ₄ ²⁻ (mol/L)	HSO ₄ ⁻ (mol/L)
-0.5	1.18E-07	2.79E-06	4.20E-15	2.05E-03	6.79E-10
-1	1.58E-07	2.74E-06	3.01E-15	2.06E-03	9.17E-10
-2	2.40E-07	3.81E-06	3.85E-15	2.04E-03	9.96E-10
-3	7.76E-08	2.81E-06	8.21E-16	2.04E-03	3.11E-09
-4	1.19E-07	4.42E-06	1.24E-15	2.09E-03	3.10E-09
-5	1.58E-07	1.63E-05	1.61E-15	2.36E-03	9.20E-09
-6	2.45E-07	2.28E-05	2.47E-15	2.33E-03	7.74E-09

Tabla A-0-4. Concentración de especies disueltas de azufre en del muestreo S_n²⁻

Profundidad	S ₂ ²⁻ (mol/L)	S ₃ ²⁻ (mol/L)	S ₄ ²⁻ (mol/L)	S ₅ ²⁻ (mol/L)	S ₆ ²⁻ (mol/L)
-0.5	1.49E-09	1.54E-08	9.85E-08	3.88E-07	1.15E-07
-1	1.07E-09	1.11E-08	7.08E-08	2.79E-07	8.38E-08
-2	1.37E-09	1.42E-08	9.05E-08	3.56E-07	1.06E-07
-3	2.94E-10	3.06E-09	1.97E-08	5.90E-07	2.45E-08
-4	4.46E-10	4.66E-09	3.00E-08	9.44E-07	3.89E-08
-5	5.88E-10	6.17E-09	3.98E-08	9.67E-06	5.35E-08
-6	9.07E-10	9.56E-09	6.18E-08	1.20E-05	8.64E-08