

UNIVERSIDAD NACIONAL
Campus Omar Dengo
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESCUELA DE QUIMICA

“CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA DE LA LAGUNA HULE PARA LA
ESTIMACIÓN PRELIMINAR DE SU CONECTIVIDAD HIDROLÓGICA CON EL SISTEMA
SUBTERRÁNEO ALEDAÑO A LA DEPRESIÓN HULE”

Trabajo de graduación en la modalidad de tesis de grado sometido a consideración del Tribunal
Examinador de la Escuela de Química, como requisito parcial para optar por el grado de
Licenciatura en Química Industrial

Bach. Emanuel Montealegre Viales

Tutor

Dr. Germain Esquivel Hernández

Asesores

M.Sc. José Pablo Sibaja Brenes

M.Ed. Rolando Sánchez Gutiérrez

Heredia, Costa Rica

Junio, 2024

"Este trabajo de graduación fue _____ por el Tribunal Examinador de la Escuela de Química de la Universidad Nacional, como requisito parcial para optar al grado de Licenciatura en Química Industrial"

Miembros del Tribunal Examinador del Trabajo Final de Graduación:

	<u>NOMBRE</u>	<u>FIRMA</u>
Decano (a)	_____	_____
Director (a) de la Escuela	_____	_____
Tutor	_____	_____
Asesor	_____	_____
Asesor	_____	_____
Lector	_____	_____
Proponente	_____	_____

INDICE DE CONTENIDO

INDICE DE FIGURAS.....	V
INDICE DE CUADROS.....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	VII
AGRADECIMIENTOS.....	VIII
DEDICATORIA.....	X
RESUMEN.....	XI
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	13
1.1. Antecedentes y justificación.....	13
1.2. Marco teórico.....	15
1.2.1. Hidrología.....	15
1.2.2. Cuencas hidrográficas y lagos.....	16
1.2.2.1. Cuenca hidrográfica.....	16
1.2.1.2. Lagos.....	17
1.2.3. Hidrogeoquímica.....	18
1.2.4. Isótopos estables y radioisótopos en hidrología isotópica.....	21
1.2.4.1. Isótopos estables del agua.....	22
1.2.4.2. Radón-222 (^{222}Rn).....	24
1.2.4.3. Carbono-13 (^{13}C).....	26
1.2.4.4. Uso de los isótopos estables y radioisótopos en estudios limnológicos.....	28
CAPÍTULO II. OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y ACTIVIDADES.....	30
2.1. Objetivo General.....	30
2.2. Objetivos específicos.....	30
2.3. Hipótesis.....	30
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	31
3.1. Área de estudio.....	31
3.2. Metodología de muestreo.....	33
3.3. Análisis de las muestras.....	35
3.4. Análisis de datos.....	37
3.4.1. Construcción de la línea meteórica local.....	37
3.4.2. Análisis de las condiciones de evaporación.....	37
3.4.3. Modelado del análisis de miembros finales.....	40

3.4.4. Análisis estadístico descriptivo e inferencial	41
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
4.1. Resultados	42
4.1.1. Composición isotópica de la Laguna Hule, las nacientes, los ríos y la precipitación.	42
4.1.2. Hidrogeoquímica y composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en la Laguna Hule, las nacientes y los ríos.	46
4.1.3. Concentración de ^{222}Rn en la Laguna de Hule, las nacientes y los ríos	49
4.1.4. Condiciones de evaporación de la Laguna de Hule	51
4.2. Discusión de resultados	53
4.2.1. Esquema isotópico de la Laguna de Hule.	53
4.2.2. Interacción del agua subterránea en la Laguna de Hule.	55
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	58
CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las partes de una cuenca hidrográfica. Fuente: Novoa, 2011.	17
Figura 2. Estratificación de un lago con base en distribución vertical de la temperatura. Fuente: Betancourt & Labaut, 2013.	18
Figura 3. Interpretación del Diagrama de Piper. Fuente: Sen, 2015; Hernández et al., 2022.....	20
Figura 4. Variación en la composición isotópica del agua en comparación con la GMWL, ocasionados por diferentes procesos. Fuente: Domenico y Schawartz, 1998; Valenzuela et al., 2013.....	23
Figura 5. Diagrama del decaimiento α del ^{222}Rn . Fuente: Guisepe et al., 2011.	26
Figura 6. Distribución de las especies de DIC en el agua en función del pH. Fuente: Clark & Fritz, 1997.	27
Figura 7. A) Ubicación de la Depresion Hule en la región norte de Costa Rica. B) Disribución de las tres lagunas de la Depresion Hule (i.e. Laguna Congo, Laguna Bosque Alegre y Laguna de Hule) ubicadas dentro del Refugio Nacional de Vida Silvestre Bosque Alegre. Los puntos de muestreo incluyeron la Laguna de Hule (triangulos amarillos), ríos (caudros verdes) y nacientes (círculos rojos). También se india la salida de agua de la laguna (caudro amarillo) y el colector de agua de lluvia (triangulo rojo). Las lineas azules corresponden a las aguas superficiales, es decir, los ríos y las nacientes del área de estudio. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).....	32
Figura 8. Serie temporal, mensual, de las condiciones meteorológicas promedio del área de estudio y la Laguna de Hule. Donde: la precipitación (P, eje y izquierdo) se representa mediante barras de color azul; el porcentaje de humedad relativa (RH, eje y izquierdo externo) en líneas punteadas de color verde y la evaporación (E_0 , eje x derecho) del lago en barras de color rojo. La precipitación y la evaporación del lago son expresadas en mm/día, mientras que la humedad relativa es expresada en porcentaje (%). Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).	39
Figura 9. Diagramas de cajas de $\delta 18\text{O}$ en la laguna, las nacientes y los ríos, determinado en A) época seca y B) época lluviosa. En los diagramas se presentan los valores de las medías medio de cada uno, así como los valores atípicos. Se reportan los p-valores para la comparación de los valores de las medianas de cada tipo de agua. P-valores <0.05 indican una diferencia significativa entre los tipos de agua. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).....	43
Figura 10. $\delta 2\text{H}$ en función del $\delta 18\text{O}$, para A) época seca y B) época lluviosa. Donde los círculos azules, verdes, rojos y amarillos pertenecen a la precipitación, el agua de la laguna, el agua de las nacientes y el agua de los ríos respectivamente. La LMWL se representa mediante la línea punteada azul. La LEL de la Laguna de Hule se representa mediante la línea punteada verde y las líneas punteadas rojas y amarillas representan las tendencias lineales del agua de las nacientes y de los ríos respectivamente. La composición isotópica ponderada de la precipitación para cada estación se indica mediante la estrella de color cian. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).	45
Figura 11. Diagrama de Piper, para la determinación de la composición iónica de la Laguna (diamantes verdes), del agua de las nacientes (diamantes rojos) y del agua de los ríos (diamantes amarillos) Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).	46
Figura 12. Diagramas de cajas del ^{222}Rn en la laguna, las nacientes y los ríos, determinado en A) época seca y B) época lluviosa. En los diagramas se presentan los valores de las medías medio de cada uno, así como los valores atípicos., así como los valores atípicos. Se reportan los p-valores para la comparación de los valores de las medianas de cada tipo de agua. P-valores <0.05 indican una diferencia significativa entre los tipos de agua. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).	50
Figura 13. Contribución anual de agua hacia la Laguna de Hule. A) Diagrama isotópico dual para el agua de la laguna (círculos grises no rellenos) y valores promedio (barras de error) de tres miembros finales: precipitación (morado), agua subterránea (cian), y Río María Agilar (como “proxy” de la escorrentía de la	

cuenca superior, amarillo) B) Gráfico de densidad de las fuentes de contribución (como proporción) del agua subterránea y la escorrentía. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).52

Figura 14. Diagrama esquemático de la relación anual entre los componentes del balance de agua isotópico de la Laguna Hule. Las entradas de agua están reportas como equivalentes de profundidad con base al área de la laguna $5.5 \times 10^5 \text{ m}^2$ y una zona de captación de $2.1 \times 10^7 \text{ m}^2$, donde los porcentajes de “ I_R ”, “ I_P ” y “ I_{GW} ” equivalen aproximadamente a 8490 mm, 4283 mm y 19715 mm respectivamente. Los valores de los isotopos estables del agua y el carbón (i.e., $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) y las concentraciones de ^{222}Rn están dados por el promedio registrado durante el tiempo de estudio. Esta figura se elaboró por medio de la página de BioRender.com.53

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Georreferenciación de los puntos de muestreo.	34
Cuadro 2. Comparación estacional (época seca y época lluviosa) de los parámetros in situ, de los isotopos estables ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) y del ^{222}Rn . Los valores están expresados por el promedio de los datos obtenidos \pm la desviación estándar (i.e., un sigma o 1σ) de estos.	48
Cuadro 3. Resumen del análisis Bayesiano miembros finales y cálculos de los componentes del balance anual de la Laguna de Hule basados en isótopos.	51

LISTA DE ABREVIATURAS

$\delta^2\text{H}$: composición isotópica de hidrógeno (expresada en partes por mil, ‰)

$\delta^{18}\text{O}$: composición isotópica del oxígeno (expresada en partes por mil, ‰)

^{222}Rn : Actividad del radón-222 (expresada en Bq/m^3)

DIC: Carbono inorgánico disuelto

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$: composición isotópica del carbono en el carbono inorgánico disuelto (expresada en partes por mil, ‰)

GMWL: Línea Global de Agua Meteórica

LMWL: Línea Local de Agua Meteórica

LEL: Línea de Evaporación Local

VSMOW: estándar promedio de agua oceánica de Viena

VPDB: estándar Viena Pee Dee Belemnite

NOAA: Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos

pH: Potencial de hidrógeno

EC: Conductividad eléctrica

ORP: Potencial de oxidación-reducción

T: Temperatura

CRDS: Espectroscopia de Cavidad de Atenuación en Anillo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a Dios por permitirme ser parte de este proceso de aprendizaje, así mismo, por brindarme la fuerza necesaria, en aquellos momentos los cuales me hacían dudar de mí mismo, y la persistencia para los momentos en los cuales no quería saber nada acerca de la tesis.

Quiero agradecer a mis padres, mis hermanos, mi novia, mi familia y mis amigos más cercanos, por siempre brindarme el apoyo y la confianza necesaria durante estos cinco años de carrera universitaria. Además de siempre estar ahí en los momentos más difíciles. Les agradezco por ser los pilares de mi vida, y por ser esas personas las cuales siempre estarán ahí en todo momento.

Al Dr. Germain Esquivel Hernández, por brindarme el apoyo, la confianza, las herramientas y el conocimiento necesario para llevar a cabo este proyecto de graduación bajo su tutela. Además, agradecerle por siempre estar presente cuando ocupaba su guía en los temas más complicados y por todas aquellas veces las cuales me hizo poner los pies sobre la tierra y darme a ver mis puntos débiles con el fin de que mejore para convertirme en un gran profesional. Agradezco la ayuda que me brindó y me sigue brindando desde un ámbito profesional, así como más allá de este.

Al M.Sc. José Pablo Sibaja Brenes y al M.Ed. Rolando Sánchez Gutiérrez, por haber aceptado ser mis asesores y brindarme su confianza y su conocimiento para llevar a cabo el proyecto. Además, agradecerles, por siempre aconsejarme y darme el apoyo necesario en aquellos momentos donde dejar la tesis, era una opción. Adicionalmente agradecer al M.Ed. Rolando por haberme acompañado a las giras y apoyarme en los muestreos.

Al Laboratorio de Manejo del Recurso Hídrico (LAMRHI) y al Grupo de Investigación en Isótopos Estables (UNA-SIL) por abrirme las puertas y brindarme las herramientas necesarias para ser parte de esta investigación de colaboración internacional. Así mismo, agradecerles por brindarme los reactivos y los equipos necesarios para realizar los análisis. Adicionalmente, agradecerles por facilitarme parte de su personal para brindarme el apoyo necesario en los muestreos.

Al LAQAT, por siempre brindarme el apoyo necesario, así como aquellos equipos faltantes, los cuales facilitarían los muestreos. Además, agradecerles por haberme abierto las puertas desde el 2022 para ser parte del equipo en una nueva aventura.

Al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) y a la FUNDA-UNA por el financiamiento necesario para llevar a cabo la investigación. Así mismo como a Ian Godfrey por el financiamiento para la compra del ORU KAYAK.

A las ASADAS de Pata Gallo, Crucero y Rio Cuarto y a su personal, por la recolección de muestras de agua de lluvia y por la ayuda brindada durante los periodos de muestreo. Además, agradecer al SINAC, por brindar los permisos necesarios para llevar a cabo la investigación dentro del Refugio Nacional de Vida Silvestre Bosque Alegre.

Al Centro Educativo Horizontes y al Colegio Humanístico Costarricense, por brindarme las herramientas y los conocimientos necesarios para convertirme en la persona y el profesional que soy hoy en día.

A todos los profesores que contribuyeron con su granito de arena para que me convirtiera en lo que es hoy en día Emanuel Montealegre Viales.

DEDICATORIA

Quiero dedicar este trabajo primeramente a Dios, por guiarme y darme la fuerza necesaria durante mi carrera y por ayudarme a cumplir uno de sueños de niño.

A mi madre Yamileth Viales Álvarez, por siempre brindarme el apoyo y el amor incondicional desde que nací. Por siempre aconsejarme cuando más lo necesitaba y por hacerme ver aquellas faltas que me estaban atando con el fin de eliminarlas y seguir adelante.

A mi hermana Fanny Newton y mi hermano Christian Montealegre porque a pesar de estar lejos, siempre me han apoyado y me han brindado todo lo que me ha hecho falta en los momentos más difíciles.

A mi abuela Guillermina Álvarez y mi abuelo Antonio Viales, por siempre velar por mi persona y por darme todo lo que necesito para salir adelante con mis estudios.

A mi novia Erika Alfaro Chavarría, porque desde que llego a mi vida, ha sido mi mayor pilar y mi fuerza para seguir adelante y luchar por mis sueños.

Y por último, y no menos importe, mi tío Pablo Viales, porque sé que desde allá arriba está celebrando y está orgulloso de haberme visto triunfar. Además de apoyarme en uno de los momentos más importantes de mi vida.

RESUMEN

La Laguna de Hule, es una laguna de origen volcánico ubicada en el área protegida del Refugio Nacional de Vida Silvestre Bosque Alegre, aproximadamente a 11 km al norte del Volcán Poás. Esta junto con las lagunas de Bosque Alegre y Congo, forman el complejo conocido como la Depresión de Hule. Estudios previos de esta laguna, han revelado ambientes anóxicos en un rango de 8 m a 10 m de profundidad debido a la oxidación de hierro y la producción de ácido sulfhídrico. Además se ha determinado, diferentes procesos de mezclado en las últimas décadas así como también se ha evidenciado que el agua de esta presenta un origen meramente meteórico.

A pesar de ello, ninguno de estos estudios hace referencia a las interacciones entre la Laguna de Hule con otros sistemas acuáticos a pesar de que se ha sugerido una posible interacción entre el agua superficial de la laguna con el agua subterránea de los acuíferos locales. Es por ello, que este estudio pretende identificar la posible conectividad hidrológica de la Laguna de Hule con el sistema subterráneo aledaño a la Depresión de Hule, mediante la caracterización física y química utilizando isótopos estables y radiogénicos, además de otras especies.

Con el fin de llevar a cabo este estudio preliminar, se realizaron dos campañas de muestreo (marzo del 2024 y septiembre del 2024), divididas en dos partes: (1) muestreo de la Laguna de Hule y (2) muestreo de las nacientes y ríos aledaños a la Depresión de Hule. A partir de estos, se determinaron parámetros físicos y químicos los cuales permitieron realizar una aproximación múltiple de trazadores isotópicos (i.e., $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ^{222}Rn) e hidroquímicos para mejorar la comprensión de la complejidad de las interacciones estacionales entre el agua subterránea y superficial de la Laguna de Hule.

Con base en los resultados obtenidos durante el estudio, se determinó que existe una baja variabilidad entre de la relación E/I (cociente de la evaporación y los flujos de entrada de agua a la laguna) de la época seca y la época lluviosa, con pérdidas por evaporación relativamente bajas (2.9 ± 1.0) % y (3.2 ± 1.8) % respectivamente. Además, mediante el análisis Bayesiano de componentes finales, se determinó los aportes anuales de agua subterránea, precipitación y escorrentía los cuales fueron de (61.3 ± 8.1) %, (24.4 ± 8.4) % y (14.3 ± 5.9) % respectivamente, concluyendo que el agua de la laguna pertenece mayoritariamente a agua subterránea. Adicionalmente, en las áreas donde predominan litologías volcánicas (e.g., Laguna de Hule), se determinó que las recargas por agua subterránea se deben mayoritariamente a intensas lluvias. Por

otra parte se identificaron variaciones temporales de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, que confirman el papel clave que presenta la amortiguación por carbonatos en la laguna, así mismo, estas variaciones indicaron que, durante la época lluviosa, existe una mayor desgasificación de CO_2 de las fuentes subterráneas que durante la época seca.

Este estudio, proporciona evidencia de interacciones previamente desconocidas entre agua subterránea y agua superficial en la Laguna de Hule. Adicionalmente, pretende abrir camino a futuras investigaciones hidrológicas enfocadas en la variabilidad estacional de la descarga de agua subterránea en las lagunas tipo maar presentes a lo largo del frente volcánico de Centroamérica.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes y justificación

La Laguna de Hule es un lago de origen volcánico ubicado en el cantón de Río Cuarto, Alajuela (Latitud: 10.2951°, Longitud: -84.2117°), específicamente a 11 km del Volcán Poás (Horn, 2001). Este lago se produjo por el depósito piroclástico ocasionado por erupciones freatomagmáticas, es por lo que se le categoriza como un maar (Alvarado et. al, 2011). La Laguna de Hule, tiene una profundidad máxima de ~23 m y se encuentra a una altura de 740 metros sobre el nivel del mar (m s.n.m.). Esta laguna, junto a la Laguna de Bosque Alegre y la Laguna Congo, conforman el complejo conocido como la Depresión de Hule, la cual se ubica entre la falla de San Miguel y el Volcán Congo. Estas dos últimas lagunas, se encuentran conectadas entre sí durante la época lluviosa, mas no están superficialmente conectadas con la Laguna de Hule debido a la colada balística que sirve de barrera (Salani & Alvarado, 2010).

En la Laguna de Hule se han realizado estudios limnológicos y morfológicos, de los cuales se han analizado algunas de sus características hidrogeoquímicas. Con base en estos estudios, se ha visualizado una relación inversamente proporcional entre la profundidad de la laguna y la concentración de oxígeno, en la cual después de 8 m a 10 m de profundidad, las concentraciones de oxígeno son menores a 1 mg/L, generando un ambiente anóxico en la laguna, el cual puede deberse a: (1) la oxidación química por parte de compuestos de hierro y (2) el aumento de concentraciones de ácido sulfhídrico (H₂S) producido por la reducción de sulfatos y la de descomposición anóxica de materia orgánica (Ramírez & Camacho, 1991). Adicionalmente, se ha evidenciado la presencia de al menos 4 a 5 procesos de mezclados durante las últimas cuatro décadas (i.e., antes de 1989, durante 1991 y 1996, en enero de 1996 y entre diciembre del 2001 y enero del 2002), los cuales se han producido por el gradiente de densidad del agua entre la capa superficial y profunda de la laguna (Tassi et al., 2009). En esta época se reporta una mayor turbidez de la laguna además de presentar fuertes olores, color rojizo debido al hierro, y una mayor tasa de muerte de la fauna acuática de la laguna debido a la disminución de la concentración de O₂ disuelto y la liberación súbita de altas concentraciones de dióxido de carbono presentes en sus profundidades (CO₂, 27 mg/L a 65 mg/L), el cual es producido debido a la oxidación de

hidrocarburos o un posible ingreso de CO₂ de origen volcánico (Haberyan & Horn, 1999; Cabassi et al., 2014; Alvarado et al., 2011).

Adicionalmente, según Cabassi et al., (2014), el agua de la laguna presenta un origen mayoritariamente meteórico debido a que existe una relación lineal significativa entre la composición isotópica del agua ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), similar a la de la Línea Meteórica Global (GMWL por sus siglas en inglés). Este estudio, basado en el uso de isótopos estables, se limitó a estimar el origen del agua, más la información isotópica no se utilizó para determinar otras propiedades como el tiempo de residencia del agua, la relación cuantitativa entre las entradas y las salidas de agua en la laguna (e.g., balance de masa), las condiciones de mezcla de la laguna y/o la dinámica estacional del almacenamiento de agua, las cuales pueden ser calculadas a partir de isótopos estables (Gibson et al., 2016a; Gibson et al., 2016b). Un ejemplo de este tipo de cálculos es el estudio realizado en lagos de origen glacial ubicados en el Parque Nacional Chirripó, para los cuales, a partir del balance de masa y, datos de isótopos estables de agua, se determinó que estos lagos presentan solamente aportes de agua provenientes de la precipitación, la cual se encuentra en equilibrio isotópico con el vapor de agua; además estimó que el tiempo de residencia para uno de los lagos es aproximadamente de 0.53 años o ~ 6 meses (Esquivel et. al, 2019).

En general, no existen estudios los cuales identifiquen interacciones entre el agua de la Laguna de Hule con otros reservorios de agua; de hecho, solamente se ha evidenciado que existe una conectividad entre la Laguna Congo y la Laguna Bosque Alegre a nivel superficial. Con base en lo anterior, cabe destacar que es posible que no solo existan interacciones entre aguas superficiales de los lagos, sino también posibles interacciones entre las aguas subterráneas presentes en los acuíferos locales, las cuales pueden ser determinadas por medio de una combinación entre información isotópica estable y la actividad del radioisótopo radon-222 (^{222}Rn) (Ortega et al., 2022). En un ámbito social, es importante denotar que el conocimiento de estas interacciones puede de ser de gran ayuda para evaluación de la calidad del agua de la zona, dado a que si existe una posible interacción, la entrada de posibles contaminantes a la laguna, puede afectar el reservorio de agua subterránea afectando la potabilidad del agua distribuida por las ASADAS (e.g., Crusero, Pata Gallo y Río Cuarto) conectadas a las nacientes aledañas a la Depresión Hule.

Debido a la falta de estudios hidrológicos-isotópicos y ante la ausencia de un monitoreo continuo de las condiciones hidrogeoquímicas de la laguna, este trabajo final de graduación tiene como objetivo estudiar el sistema hidrológico de la Depresión Hule por medio de una caracterización física y química utilizando isótopos estables y radiogénicos (^{18}O , ^2H , ^{13}C y ^{222}Rn , respectivamente), así como otras especies químicas (e.g., análisis de iones mayoritarios y alcalinidad). Además, se pretende abrir el camino a futuras investigaciones de la hidrología de otras lagunas de origen volcánico, las cuales pueden presentar características biogeoquímicas similares.

1.2. Marco teórico

1.2.1. Hidrología

La hidrología, es la ciencia que se encarga de estudiar la distribución, el almacenamiento, el movimiento (e.g. evaporación, precipitación, infiltración, escorrentía, flujo subterráneo) y las propiedades físicas y químicas del agua, así como su relación con el medio ambiente dentro de las distintas fases del ciclo hidrológico (Water Science School, 2019; Davie, 2019). Según Béjar (2004), la hidrología, permite determinar el volumen de una fuente de agua con el fin de determinar si esta es suficiente para abastecimiento y la satisfacción de su demanda. Además, menciona que esta ciencia, permite definir la capacidad de diseño de obras (e.g., puentes, vertederos, presas, entre otros); y la calidad del agua durante los diferentes procesos a través del ciclo hidrológico.

Salas et al., (2014) menciona que con el fin proporciona una mejor comprensión del ciclo del agua en los diferentes reservorios acuáticos, se han aplicado diferentes leyes físicas y estadísticas, así como el uso de modelos matemáticas para medir variables de estado, de entradas y salidas en distintos puntos en función del tiempo y el espacio. Además, estos autores mencionan que los sistemas acuáticos, presentan hoy en día un mayor impacto negativo debido a la influencia antropogénica, por lo que los estudios hidrológicos también permiten cuantificar dichos efectos.

Según Beven, (2024), el estudio de aguas superficiales inicia a partir de su llegada a la superficie por precipitación, hasta su pérdida mediante evapotranspiración (pérdida de agua superficial mediante evaporación y transpiración (United States Geological Survey (USGS), 2018)) o por flujos superficiales y subterráneos hacia el mar. Este autor también menciona, que a

pesar de la existencia de diferentes disciplinas (e.g, hidráulica, hidrografía, hidrometría, hidrogeología, entre otras), éstas suelen centrarse en la evaluación de uno o más conceptos de la ecuación de balance de agua representada en la Ecuación 1.

$$\frac{dS}{dt} = P - Q - ET \pm G \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde “dS/dt” es la derivada del almacenamiento de agua en la cuenca con respecto al tiempo, “P” es la precipitación durante ese tiempo, “Q” es la descarga del agua o esorrentía en el área de estudio, “ET” es la evapotranspiración y “G” son las entradas y salidas de agua subsuperficial o subterránea.

1.2.2. Cuencas hidrográficas y lagos.

1.2.2.1. Cuenca hidrográfica

Una cuenca hidrográfica, es una unidad natural en la cual el agua proveniente de la precipitación, del derretimiento de nieve o de ambas fuentes. Es canalizada hacia un río o arroyo hasta su desembocadura en un punto común, llamado punto de salida de la cuenca; los cuales pueden ser endorreicos (cuencas que no desembocan en el mar) o exorreicos (cuencas que desembocan en el mar) (Black, 1996; National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), s.f). Según López & Patrón (2013). Estas permiten cuantificar e identificar los impactos generados por la naturaleza y las actividades humanas a lo largo del sistema acuático, así como el entendimiento espacial del ciclo hidrológico. Adicionalmente, Araque et al., (2019), mencionan que las cuencas hidrográficas tienen como función: ser constituyentes sumideros de CO₂, regular la carga hídrica, drenar el agua de precipitación, recargar aguas superficiales y subterráneas, entre otros.

Según Villon, (2022), las cuencas hidrográficas, pueden clasificarse en pequeña o grande dependiendo de su tamaño. En el caso de las cuencas pequeñas, son todas aquellas cuencas menores a 250 km², las cuales responden ante intensas lluvias con corta duración y donde las características de sus suelos y vegetación presentan mayor relevancia que las de su cauce. Por su contraparte, las cuencas grandes son aquellas que presenta áreas mayores a 250 km² y sus características fisiográficas (e.g. pendiente, elevación, cauce, entre otros) son de mayor relevancia.

Las cuencas hidrográficas, se dividen en tres partes (Figura 1): la cuenca alta, corresponde a las áreas montañosas limitadas por divisiones de aguas en su parte superior; cuenca media, área en la cual se recogen las aguas de la cuenca alta y los ríos mantienen un cauce definido; y cuenca baja o zonas transicionales, es la zona de desembocadura de los ríos (e.g. lagos, mares, océanos, entre otros). Esta división, permite el estudio y el análisis del comportamiento de los distintos componentes del balance hídrico así mismo como las delimitaciones de las zonas funcionales de la cuenca (Novoa, 2011).

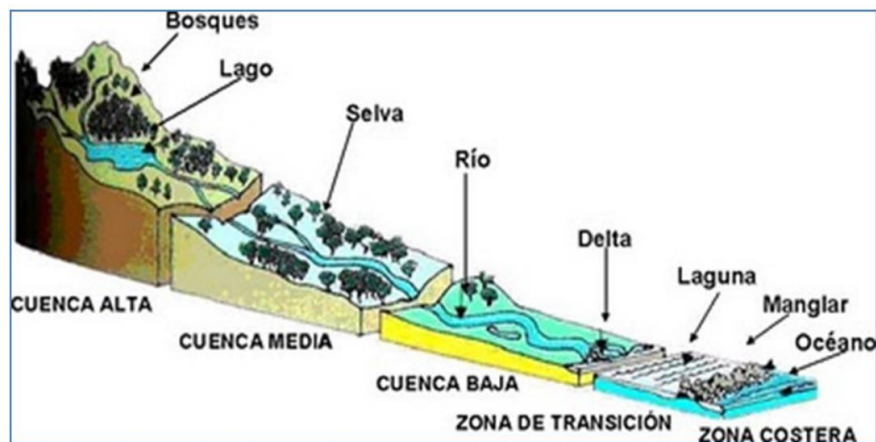


Figura 1. Esquema de las partes de una cuenca hidrográfica. Fuente: Novoa, 2011.

1.2.1.2. Lagos

Los lagos representan el 87 % de agua superficial del planeta y presentan una alta importancia para el abastecimiento de agua para el consumo humano (Vasistha & Ganguly, 2020; Vincent, 2018). Según Vincent (2018), los lagos, pueden ser definidos de distintas maneras: se describen como oasis en los cuales microbios, plantas y animales forman una red de interacciones o como reactores que intercambian gases con la atmósfera. Adicionalmente, este menciona que los lagos se estratifican en tres capas (ver Figura 2): (1) epilimnio, área trofогénica de los sistemas lénticos, donde el proceso de mezcla a través del viento y las olas, así mismo como la fotosíntesis, exceden el consumo de oxígeno de los organismos mediante la respiración (Artiola et al., 2019); (2) metalimnio o termoclina, zona intermedia entre el epilimnion y el hipolimnion donde existe una relación inversamente proporcional entre la temperatura y la profundidad (Brusseau et al., 2019); y (3) hipolimnio, región trofолítica, donde la materia orgánica es sintetizada y mineralizada por bacterias (Artiola et al., 2019). Estas capas difieren en temperatura, oxígeno disuelto, color,

concentraciones de sales, composición del plancton, etc., debido a los procesos de mezclado ocasionados por las variaciones temporales y factores ambientales. Con base en lo mencionado anteriormente, y al hecho de que los procesos de evaporación de los lagos son controlados por condiciones hidroclimáticas, se determina que estos tienen como función ser los centinelas de las variaciones ambientales y climáticas (Woolway et al., 2020; Wang et al., 2018; Vystavna et al., 2021).

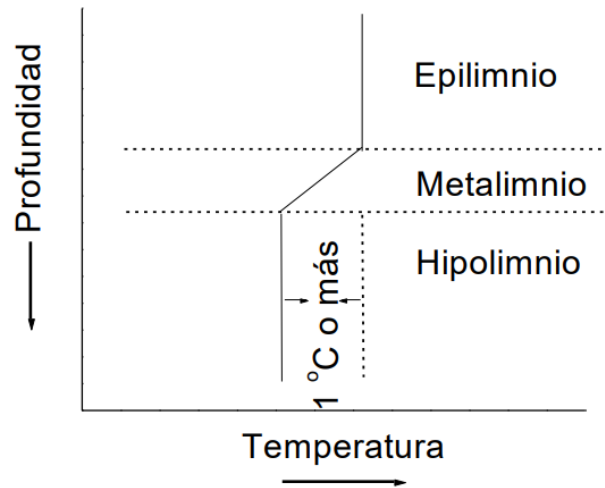


Figura 2. Estratificación de un lago con base en distribución vertical de la temperatura. Fuente: Betancourt & Labaut, 2013.

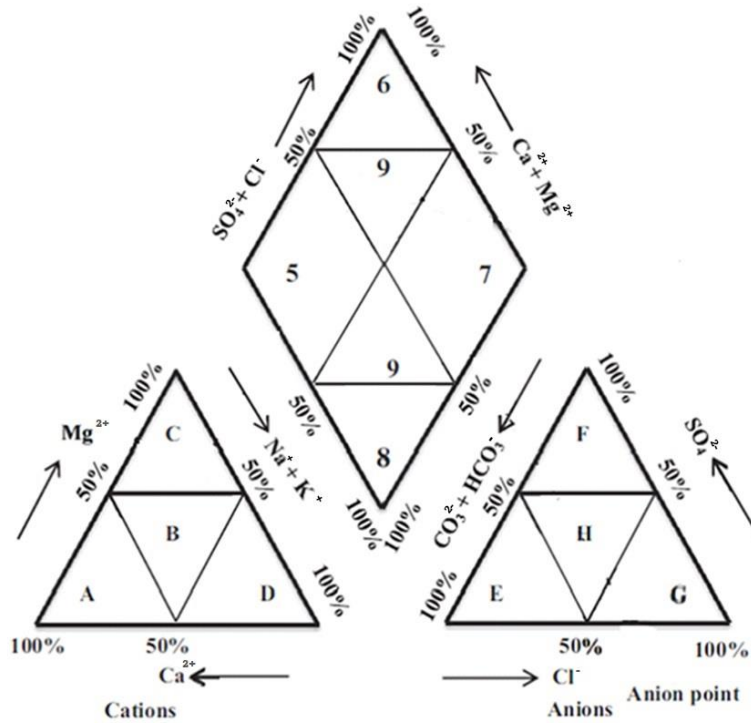
Debido a su función como centinelas, los lagos generan respuestas inmediatas ante la problemática del cambio climático, las cuales se pueden visualizarse a través de señales como: pérdidas de cobertura de hielo en los lagos de tipo glacial ubicados en zonas templadas del planeta, cambios en la evaporación del reservorio, modificación del nivel del agua y alteraciones en los procesos de mezclado. Estas variaciones, interactúan entre sí, dificultando la capacidad de predicción de las respuestas físicas ante las variaciones climáticas; es por ello que su estudio, permite determinar e identificar efectos primarios del cambio climático para con la función y estructura del ecosistema (Rodell et al., 2018; Adrian et al., 2009; Verburg et al., 2003).

1.2.3. Hidrogeoquímica

La hidrogeoquímica es la ciencia que estudia tanto la composición de aguas subterráneas y aguas superficiales como los principios termodinámicos que generan variaciones en la

composición de estas aguas debido a las interacciones químicas, físicas, biológicas y geológicas (Lloyd y Heathcote, 1985). Su concepto proviene a partir de la unión de los términos geoquímica, estudio de las interacciones, químicas, físicas y geoquímicas de los sistemas terrestres (Cutter, 2005; Albarède, 2009); e hidrología. Adicionalmente, la hidrogeoquímica puede beneficiarse de la hidrología isotópica donde la combinación de ambos permite, con mayor facilidad, determinar el origen de las aguas de un reservorio, como un lago, al identificar las fuentes de recarga del sistema acuático (Rommanelli, 2014; Clark & Fritz, 1997).

A nivel hidrogeoquímico, es necesario tomar en consideración las variables como los son el potencial de hidrógeno (pH), la conductividad eléctrica (EC, por sus siglas en inglés, $\mu\text{S}/\text{cm}$), la temperatura (T en $^{\circ}\text{C}$), el potencial de oxidación-reducción (ORP, por sus siglas en inglés, mV), la alcalinidad ($\text{mg}/\text{L CaCO}_3$), los cationes como: el sodio (Na^+), magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+), entre otros; y los aniones (e.g. cloruro, Cl^- ; sulfato, SO_4^{2-} ; bicarbonato, HCO_3^- ; entre otros). Estos últimos parámetros, son utilizados para brindar diferente información acerca del estado y composición de las fuentes hídricas como es el caso del EC, la cual da a conocer si es el reservorio presenta mineralización o la temperatura que permite la determinación de una posible estratificación. Por otro lado, la composición iónica del sistema es utilizada para delinear las rutas de flujo en acuíferos (Güler et al., 2002). También, es utilizada para clasificar e identificar las fuentes minerales más probables mediante un diagrama de Piper (Figura 1). Este también permite identificar y evaluar la composición química del agua, es decir, que se puede conocer la dominancia aniónica y catiónica del agua, para categorizar al agua en diversos tipos (Cuadro 2, e.g. bicarbonatada cálcico magnésica, cálcico sulfatada, entre otros) (Piper, 1944). Cabe destacar que, las correlaciones entre diferentes variables determinan de la evolución espacial del sistema desde un nivel hidrogeoquímico (Madrigal et al., 2020).



Triángulos equiláteros		Diamante
Cationes	A: Tipo cálcico	1: Tipo bicarbonatada cálcica y/o magnésica
	B: Tipo no dominante	2: Tipo clorurada y/o sulfatada cálcica y/o magnésica
	C: Tipo magnésico	3: Tipo clorurada y/o sulfatada sódica
	D: Tipo sódico	4: Tipo bicarbonatada sódica
Aniones	E: Tipo bicarbonatado	5: Tipo mixto
	F: Tipo sulfatado	
	G: Tipo clorurado	
	H: Tipo no dominante	

Figura 3. Interpretación del Diagrama de Piper. Fuente: Sen, 2015; Hernández et al., 2022.

Costa Rica es un país que presenta diversos estudios limnológicos acerca de las lagunas de origen volcánico (e.g., Laguna Barva, Laguna Hule, Laguna Botos, ente otros); debido a que se encuentra predominado por dos cadenas volcánicas cuaternarias (Lawton et al., 2016; Umaña, 1990, Umaña, 2001, Ramirez & Camacho, 1991). Según Haberyan (2003), los lagos volcánicos de la región central presentan un rango de elevación de 380 m a 2 840 m y con base en, Horn y Haberyan (2016), se ha determinado que el pH de estas lagunas se encuentra en un rango entre 7.24 a 8.16. Sin embargo, es necesario mejorar el monitoreo de estos lagos para incrementar el

entendimiento sobre las fuentes de agua de estos sistemas hidrológicos, incluyendo cambios asociados con la estacionalidad (época seca vs. época lluviosa), presiones ambientales (e.g., cambios de uso de tierra) y el cambio climático. Dentro de estos estudios limnológicos se ha evidenciado que la mayoría de estas lagunas presentan un epilimnio y un hipolimnio bien definido, es decir que se encuentran estratificadas. Esto se ha determinado por medio de la medición de gradientes en la temperatura y de la composición iónica, parámetros que evidencia la presencia de dos capas de agua diferente. Además, se ha visualizado que en la Laguna de Hule, presentan un aumento de CO₂ conforme aumenta su profundidad, lo que indica la presencia de niveles anóxicos (Ramírez & Camacho, 1991; Tassi et al., 2009; Horn & Haberyan, 2016; Umaña, 2010).

1.2.4. Isótopos estables y radioisótopos en hidrología isotópica

Los isótopos son átomos de un mismo elemento, que presentan igual cantidad de protones, pero difieren en la cantidad de neutrones, provocando una variación entre sus masas atómicas. Con base en lo anterior, los isótopos discrepan en sus propiedades físicas, más sin embargo, mantienen su similitud entre sus propiedades químicas. Un ejemplo de ello es el hidrógeno, el cual presenta tres isótopos: protio (¹H), deuterio (²H) y tritio (³H); de los cuales los dos primeros son isótopos estables, ya que son átomos que presentan un núcleo estable y por ende no emiten radiación. Por su contraparte, el tritio es un isótopo inestable el cual presenta un núcleo inestable por lo que emite radiación; a estos isótopos se les conoce como radioisótopos (Chang & Goldsby, 2017; Daya, 2022).

A nivel mundial, los isótopos empezaron a ser utilizados en una gran variedad de aplicaciones científicas dentro de áreas de la medicina, ciencias ambientales, ciencias nucleares, ciencias de la tierra, entre otras (National Isotope Development Center (NIDC), s.f.; Aggarwal et al., 2005; Mabit et al., 2018; Capote et al., 2007). Dentro de las aplicaciones que pueden tener, se sabe que los isótopos radioactivos como el lutecio-177 (¹⁷⁷Lu) y el gadolinio-68 (⁶⁸Ga), son empleados en oncología para el tratamiento y el diagnóstico de tumores cancerígenos (Burkhardt et al., 2021). Adicionalmente, los isótopos como el carbono-13 (¹³C) y el nitrógeno-15 (¹⁵N), cumplen su función como trazadores químicos, en las ciencias agrarias para la determinación de efectos persistentes de cultivos sobre sistemas acuáticos (Whorley & Wehr, 2022). Además el ¹⁵N permite determinar la absorción de fertilizantes en diferentes cultivos (Koren'kov & Faust, 1977).

Dentro del área de estudios ambientales, específicamente en hidrología e hidrogeoquímica, la mayor cantidad de aplicaciones de los isótopos se evidencian en el campo de la hidrología isotópica. Esto se debe a que esta aplicación permite entender e identificar los componentes del ciclo del agua, de tal manera que facilita la evaluación de la sostenibilidad y la calidad del agua (Ortega & Gil, 2019; Peralta et al., 2007; Salem, 2004). Adicionalmente, la hidrología isotópica utiliza los isótopos como trazadores para caracterizar diferentes tipos de reservorios naturales de tal manera que permite identificar su origen, su edad aparente y definir el impacto de cambios ambientales (e.g., la Oscilación Sur del Niño, ENSO por sus siglas en inglés), así como la determinación de la posible ruta que seguiría un contaminante al entrar en sistema acuático (Peralta et al., 2015; Zongyu et al., 2005; Zhang et al., 2010; Salem, 2004). Dentro de los trazadores más comunes de la hidrología isotópica, se tienen los isótopos estables del agua, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, el radón-222 y el carbono ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{14}\text{C}$); los cuales se explican a continuación, así como la relación del uso de los isótopos en la hidrología.

1.2.4.1. Isótopos estables del agua

Los isótopos estables del agua permiten realizar la determinación del balance de masa de las aguas de los reservorios, la interacción entre las aguas superficiales y las aguas subterráneas, el tiempo de residencia, los procesos de mezclado y las contribuciones de la nieve al ciclo hidrológico (Petermann et al., 2018; Beria et al., 2018; Gibson et al., 2016b). Esto es posible debido a que los isótopos presentan un comportamiento conservativo en el agua, ya que forman parte de dicha molécula y porque presentan una variabilidad en sus proporciones isotópicas, $^2\text{H}/^1\text{H}$ y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Mook, 2001). Cabe destacar que dichas proporciones, pueden ser expresadas como valores delta “ δ ” (reportado en partes por mil, ‰), los cuales se representan en la Ecuación 2 (Mook, 2001).

$$\delta^2D = \frac{(^2_1\text{H}/^1_1\text{H})_S}{(^2_1\text{H}/^1_1\text{H})_R} - 1 \quad \& \quad \delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}_8\text{O}/^{16}_8\text{O})_S}{(^{18}_8\text{O}/^{16}_8\text{O})_R} - 1 \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde “S” hace referencia a la proporción isotópica de la muestra y “R” a la del estándar “Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)”.

La existencia de una correlación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^2\text{H}$ en aguas meteóricas, dió origen a la Línea Meteórica Global (GMWL, por sus siglas en inglés) la cual se expresa como: $\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$

+10 (Craig, 1961); donde su pendiente, está en función de la temperatura ambiental, la humedad relativa, concentraciones de sales y otros factores (Gat & Gonfiantini, 1981). Esta relación lineal se utiliza como referencia para la determinación de desviaciones regionales o locales con respecto a procesos en equilibrio (e.g., procesos de condensación atmosférica, la hidratación de la anhidrita a gypsum, entre otros; Gat & Gonfiantini, 1981). Un ejemplo de ello es la desviación generada por el proceso de evaporación, el cual genera un cambio en la relación lineal (i.e., pendiente) entre $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^2\text{H}$ debido al enriquecimiento del cuerpo de agua residual, provocando que la pendiente de la relación lineal entre ambos isótopos sea menor a 8, con valores típicamente entre 3 y 6 (Coplen et al., 2000), como se visualiza en la Figura 4. Adicionalmente a ello, se mencionan desviaciones debido a un aumento en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ como resultado de la interacción del agua con rocas a alta temperatura en sistemas hidrotermales, la cual genera un desplazamiento de la pendiente hacia la derecha de la GMWL y la hidrólisis de silicatos, la cual desvía la pendiente hacia la izquierda de la línea (Figura 4). También, menciona que en reservorios donde exista la presencia de descomposición orgánica, con producción de metano, puede enriquecer el contenido de $\delta^2\text{H}$, generando relaciones lineales por encima de la GMWL.

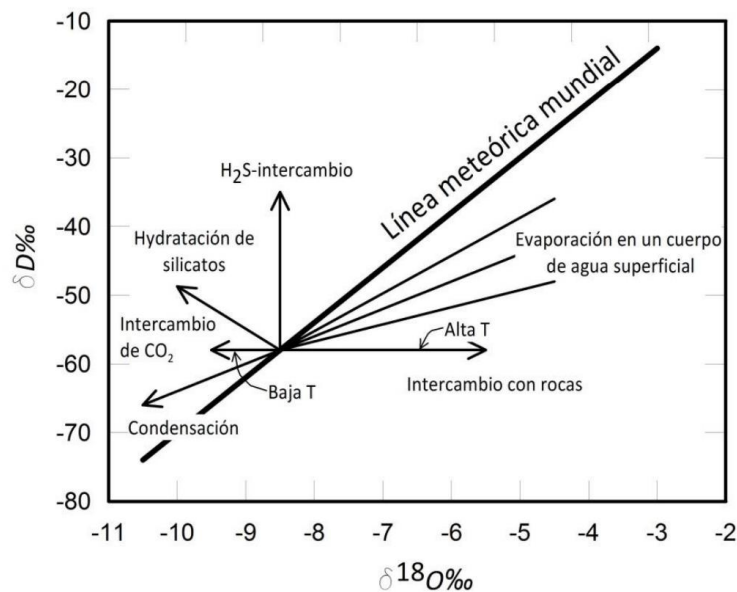


Figura 4. Variación en la composición isotópica del agua en comparación con la GMWL, ocasionados por diferentes procesos. Fuente: Domenico y Schwartz, 1998; Valenzuela et al., 2013.

Adicionalmente, existen otros factores los cuales pueden generar variaciones espaciales y temporales en la composición isotópica del agua, como la humedad relativa, el transporte de humedad a través de las masas de aire, la latitud, la elevación, los mecanismos de formación de la precipitación, la composición isotópica del vapor atmosférico y el fraccionamiento cinético-isotópico experimentado durante su transformación en el océano y el transporte hacia la atmosfera (Sánchez et al., 2015; Barbieri, 2019; Daansgard, 1964; Chen et al., 2018).

Adicionalmente a la GMWL, existe otra relación entre el $\delta^{18}\text{O}$ y el $\delta^2\text{H}$, conocida como exceso de deuterio (d) o “d-excess”, la cual es definida por la Ecuación 3 y representa al intercepto de GMWL cuando la humedad relativa es ~80 % (Daansgard, 1964).

$$d = \delta_1^2\text{H} - 8 \cdot \delta_8^{18}\text{O} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde “ $\delta^2\text{H}$ ” es la composición isotópica en deuterio y “ $\delta^{18}\text{O}$ ” la correspondiente en oxígeno-18.

El exceso de deuterio, esta correlacionado con condiciones físicas como la humedad relativa, la temperatura de la superficie oceánica, la difusividad de los isótopos estables, la velocidad del viento, entre otros. Este parámetro isotópico secundario puede utilizarse para la identificación de fuentes de vapor preferenciales (Froehlich et al., 2002; International Atómica Energy, s.f; Pfahl & Sodemann, 2014). Cabe destacar, además, que el uso de los isótopos estables como parámetros isotópicos secundarios, “d-excess”, permiten comprender diferentes procesos hidrológicos, entre ellos: la formación de humedad atmosférica y la incorporación de flujos de evapotranspiración y la recarga de aguas subterráneas (Sánchez et al., 2015; Froehlich et al., 2002).

1.2.4.2. Radón-222 (^{222}Rn)

El ^{222}Rn es el isótopo del radón más común en la naturaleza. Este es uno de los productos de la serie de decaimiento del uranio-238 (^{238}U), y se produce a partir del decaimiento de partículas alfa “ α -decay” del radio-226 (^{226}Ra). El ^{222}Rn presenta un tiempo de vida media de 3.82 días, es soluble en agua y presenta un coeficiente de partición en el agua de 0.23 a 0.25 a una temperatura de 20 °C (Jobbágy et al., 2017); además su movilidad en aguas subterráneas se da por difusión y convección. Con base en su solubilidad, se ha determinado que tanto su comportamiento como su concentración en aguas subterráneas, son influenciadas por la naturaleza geológica del sustrato (Barbieri, 2019).

Debido a la influencia de la litología local en la cual se formaron los acuíferos, se sabe que las mayores concentraciones de ^{222}Rn se encuentran a lo largo de las fallas y las fracturas, sobre todo de aquellos lugares han sido expuestos a actividad tectónica. El decaimiento radioactivo del ^{222}Rn y la difusión gaseosa, a lo largo y dentro de los acuíferos, genera una acumulación y enriquecimiento en el agua subterránea (GW) (Strydom et al., 2021; Wu et al., 2004).

Al igual que los isótopos estables del agua y debido a su alta presencia en aguas subterráneas (2 kBq m^{-3} a 100 kBq m^{-3}), el ^{222}Rn es utilizado para la determinación de zonas de intercambio hiporreicas, la cuantificación de flujos de descarga de las aguas subterráneas hacia aguas superficiales y la conectividad de sistemas hídricos (Cook et al., 2008; Dabrowski et al., 2020; Schmidt et al., 2009). Además, debido a su corta vida en la naturaleza, el ^{222}Rn genera gradientes de concentración muy marcados entre las aguas superficiales y las aguas subterráneas, los cuales permiten identificar el intercambio gaseoso o la determinación de la mezcla vertical u horizontal cerca del límite inferior de los sistemas acuáticos (Kluge et al., 2007). Según Schubert et al., (2011), el ^{222}Rn también puede ser empleado para estimar la velocidad de los flujos de agua subterránea.

Adicionalmente, para la medición de la concentración del ^{222}Rn es necesario tomar en consideración el tiempo de muestreo así mismo como el tiempo de inicio del análisis con el fin de aplicar una corrección por decaimiento; ya que según Jobbágy et al., (2019), mediciones de 24 h y 2,5 d, generan disminuciones en la actividad del radón de 17% y 36% respectivamente; es por ello que estos autores mencionan que las muestras con baja actividad de radón, deben de analizarse en un corto periodo de tiempo después de su recolección, específicamente dentro del periodo de tiempo de vida media del ^{222}Rn . Esto se debe a que conforme avanza el tiempo, el ^{222}Rn emite partículas alfa (α) que decaen a polonio-218 (^{218}Po) y finalmente decae hasta uno de los isótopos estables del plomo, el plomo-206 (^{206}Pb) (Figura 2; Kluge et al., 2007; Weiss et al., 1983; Iglesias & Taboada, 2014; Moreno et al., 2014).

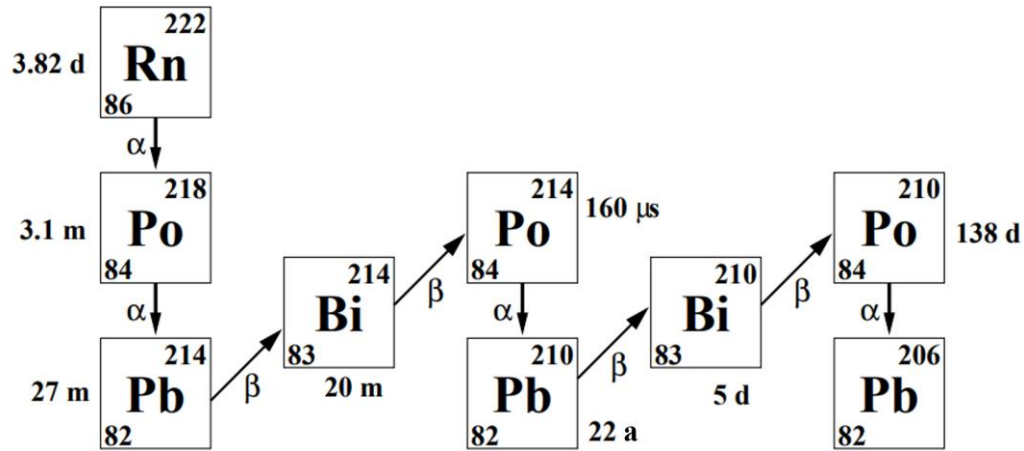


Figura 5. Diagrama del decaimiento α del ^{222}Rn . Fuente: Guiseppe et al., 2011.

1.2.4.3. Carbono-13 (^{13}C)

El carbono, presenta una gran variedad de estados de oxidación los cuales le permiten que este sea un elemento fundamental tanto en la biósfera como en la hidrósfera. Debido a ello, su isótopo estable, el carbono-13 (^{13}C), es utilizado como trazador de las fuentes de carbono, orgánico e inorgánico, así como las distintas reacciones que ocurren entre estas especies (Clark & Fritz, 1997). Adicionalmente, según Doctor et al., (2008), el ^{13}C también puede ser empleado para la determinación de aportes “soil-water” y de agua subterránea hacia los flujos de entrada y de salida de un sistema hídrico por medio de la cuantificación tanto de la concentración del carbono inorgánico disuelto (DIC, por sus siglas en inglés), como de su composición isotópica ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$). La notación delta del ^{13}C está definida mediante la Ecuación 4 (Carballo et al., 2022).

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_S}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_R} - 1 \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde “S” hace referencia a la proporción isotópica de la muestra y “R” a la del estándar “Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB)”.

Según Clark & Fritz (1997); Cole et al., (2007); Drake et al., (2018) y Raymond et al., (2013) en las aguas subterráneas, el ciclo del carbono inicia con las reacciones de meteorización en las áreas de recarga, las cuales se ven impulsadas por el CO_2 disuelto. Debido a ello, la evolución geoquímica de estas aguas está dada por las reacciones de carbonato, donde el bicarbonato actúa como el anión dominante en los reservorios de agua dulce (e.g., ríos, lagos,

humedales, entre otros). Adicionalmente, estos autores mencionan que existe una relación proporcional entre el carbono inorgánico disuelto y la disolución del CO_2 y que el DIC evoluciona a través de la meteorización del carbonato y del silicato, el cual genera un aumento de pH, provocando que el que las especies de DIC se distribuyan hacia las especies de bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}). La distribución de las especies de DIC en función del pH, pueden visualizarse en la Figura 5, donde a bajos valores de pH predomina el ácido carbónico (H_2CO_3), a un pH de 6.4 domina el HCO_3^- y a un pH mayor o igual a 10.3, domina el CO_3^{2-} .

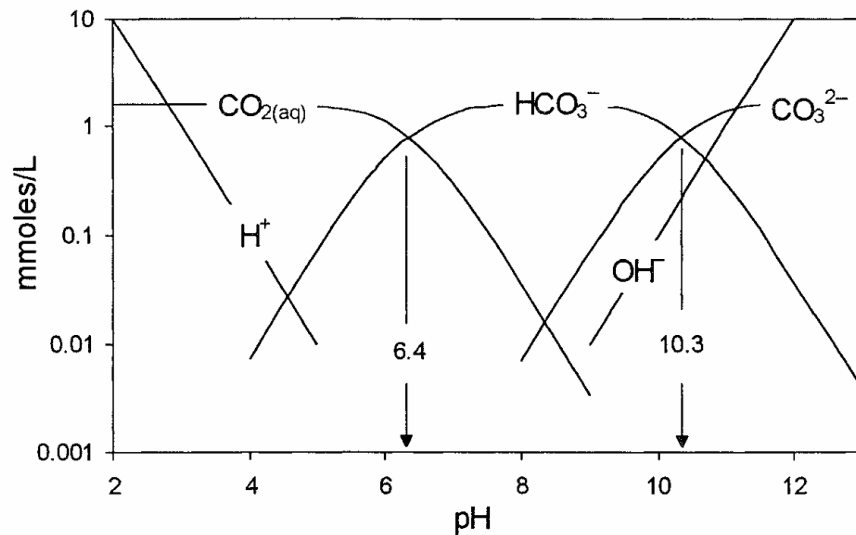


Figura 6. Distribución de las especies de DIC en el agua en función del pH. Fuente: Clark & Fritz, 1997.

Debido a ello, el DIC se define mediante la siguiente ecuación (Winnick & Saccardi, 2024):

$$DIC = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde las concentraciones de bicarbonato y carbonato conforman la alcalinidad de carbonatos. Cabe destacar que el DIC difiere de la alcalinidad total (Alk), concentración de especies disueltas que actúan como aceptores de protones (H^+) y amortiguadores de pH, debido a que esta es la suma total de las especies HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- , menos la concentración total de H^+ (Ecuación 7, Winnick & Saccardi, 2024; Clark & Fritz, 1997)

$$Alk = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{Ecuación 7})$$

A pesar de ello y que el CO₂ y la alcalinidad varían en ordenes de magnitud en sistemas acuáticos, el “almacenamiento” de CO₂ disuelto presenta una relación proporcional con la alcalinidad, donde si aumenta la alcalinidad, aumenta el almacenamiento de CO₂ y por lo tanto aumenta el DIC (Broecker et al., 1979; Revelle & Suess, 1975).

Debido a su característica como trazador químico isotópico, el $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ ha sido utilizado en diferentes estudios hidrológicos e hidrogeoquímicos. Un ejemplo es el caso de “Fontaine de Vaucluse”, en Francia, en el cual fue empleado tanto para evaluar la contribución de los diferentes componentes acuáticos que desembocan en la fuente kárstica, así como para separar su hidrograma de inundación (Emblanch et al., 2003). Otro ejemplo del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ es en el estudio de, Atekwana (2003), en el cual este trazador permitió describir los procesos de mezcla de agua salada en estuarios durante la época lluviosa, así como para describir los procesos de mezclado de la concentración y la composición isotópica de carbono en flujos laminares con respecto al agua de río y desde el agua del río para con el agua salada durante la época lluviosa y la época seca.

1.2.4.4. Uso de los isótopos estables y radioisótopos en estudios limnológicos

Los lagos son sistemas acuáticos que funcionan como hábitat de diferentes especies, mitigadores del cambio climático, retenedores de sedimentos y nutrientes, reguladores hidrológicos y fuentes de agua para el consumo, agricultura y generación de electricidad (Schallenberg et al., 2013). Sin embargo, estos sistemas están expuestos a diferentes actividades antropogénicas (e.g., pesca, actividades de recreación, etc.) así como a diferentes impactos meteorológicos los cuales generan variabilidades en las características del lago. Debido a esto, el estudio de lagos es de suma importancia, debido a que permite determinar la posible vulnerabilidad del sistema ante la entrada de contaminantes y sus efectos en el sistema (Petermann et al., 2018; Schulte et al., 2011; Masse-Dunfrense et al., 2021). Además, permite estudiar las posibles respuestas hidroclimáticas del lago ante variaciones de la temperatura ambiental y entrada de precipitación (Martin et al., 2020; Michelutti et al., 2016).

El uso de los balances de masa isotópicos permite entender la variabilidad de las condiciones de los sistemas hídricos con respecto a fenómenos naturales como El Niño, el cual genera variaciones en las características hidrológicas de los diferentes sistemas acuáticos mediante las variaciones en la precipitación, humedad relativa, radiación solar y evaporación (Petermann et

al., 2018; Vystavna et al., 2021). Según Esquivel et al., (2022) se logró determinar, por medio de las correlaciones entre el exceso de deuterio del lago y las anomalías de la temperatura producidas por El Niño, una respuesta hidrológicamente sensible de los lagos glaciales del Cerro Chirripó ubicados en las desviaciones cíclicas entre los dominios de océano/atmósfera de los episodios cálidos/fríos del Niño. Además, los isótopos permiten identificar la descarga de aguas subterráneas tanto en aguas superficiales como en aguas subterráneas de poca profundidad (Ortega et al., 2022) lo cual permite determinar el transporte de los contaminantes en el sistema hídrico, y su tiempo de residencia.

Los isótopos en la hidrología son un método simple para determinar interacciones entre aguas subterráneas y superficiales, así como la posible conectividad entre diferentes sistemas hídricos. Adicionalmente son una excelente herramienta para la identificación y la estimación de los posibles impactos ambientales que pueden generar los diferentes fenómenos naturales, así como la respuesta de los reservorios ante estos.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS, HIPÓTESIS Y ACTIVIDADES

2.1. Objetivo General

Caracterizar física y químicamente el sistema lacustre conocido como Complejo Hule mediante análisis hidroquímico e isotópico para la estimación preliminar de su conectividad hidrológica con el sistema subterráneo local.

2.2. Objetivos específicos

1. Describir la variabilidad espacial y estacional de la composición química e isotópica ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C-CO}_2$ y ^{222}Rn) de la Laguna Hule y los sistemas hídricos aledaños para la estimación de su conectividad.

2. Realizar una estimación preliminar de los flujos de agua que contribuyen al balance hídrico de la Laguna de Hule usando isótopos estables del agua.

3. Identificar las posibles interacciones entre el agua superficial de la Laguna de Hule y el sistema de aguas subterráneas local usando ^{222}Rn .

2.3. Hipótesis

Las variaciones espaciales y temporales en la composición isotópica del agua y la concentración de ^{222}Rn en la Laguna Hule y el sistema hídrico aledaño evidencian la conectividad entre este lago y las aguas subterráneas de esta zona.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1. Área de estudio

La Laguna Hule, presenta una forma de medialuna la cual posee un área de $5.5 \times 10^5 \text{ m}^2$ y un volumen de agua estimado de $6.9 \times 10^6 \text{ m}^3$ (Cabassi et al., 2014; Umaña, 1993). Esta se encuentra en un área protegida, concretamente en el Refugio Nacional de Vida Silvestre Bosque Alegre aproximadamente a 11 km al norte del Volcán Poás, específicamente en el flanco norte del Cordillera Volcánica Central, el cual junto a los volcanes Poás, Congo y otros centros eruptivos menores, forma parte de un extenso complejo volcánico el cual se caracteriza por ser una depresión volcánica subcircular que presenta un eje mayor de 2.3 km y un eje menor de 1.8 km que abarca un área total de $\sim 3.5 \text{ km}^2$ (Salani & Alvarado, 2010); por lo que el área de la laguna se caracteriza por la presencia de altos muros de calera, de $\sim 200 \text{ m}$ sobre el nivel del agua del lago, y pendientes pronunciadas de hasta 45° .

Este complejo, presenta un sistema de lagos formado por la Laguna de Hule, el Lago Congo ($\sim 15 \text{ m}$ de profundidad) y el Lago Bosque Alegre ($\sim 5 \text{ m}$ de profundidad) (Figura 7, Alvarado et al. 2011; Horn & Haberyan, 1993). Como se mencionó anteriormente, la Laguna de Hule se encuentra separada de los otros dos lagos por una columna piroclástica secundaria, además de no presentar conexión con estas. Cabe destacar que este sistema de lagos pertenece a la parte alta de la cuenca hidrográfica del Río Tercero, el cual presenta un área de 24.7 km^2 y una precipitación anual aproximada del 4235 mm/año (Arcienega-Esparza et al., 2022).

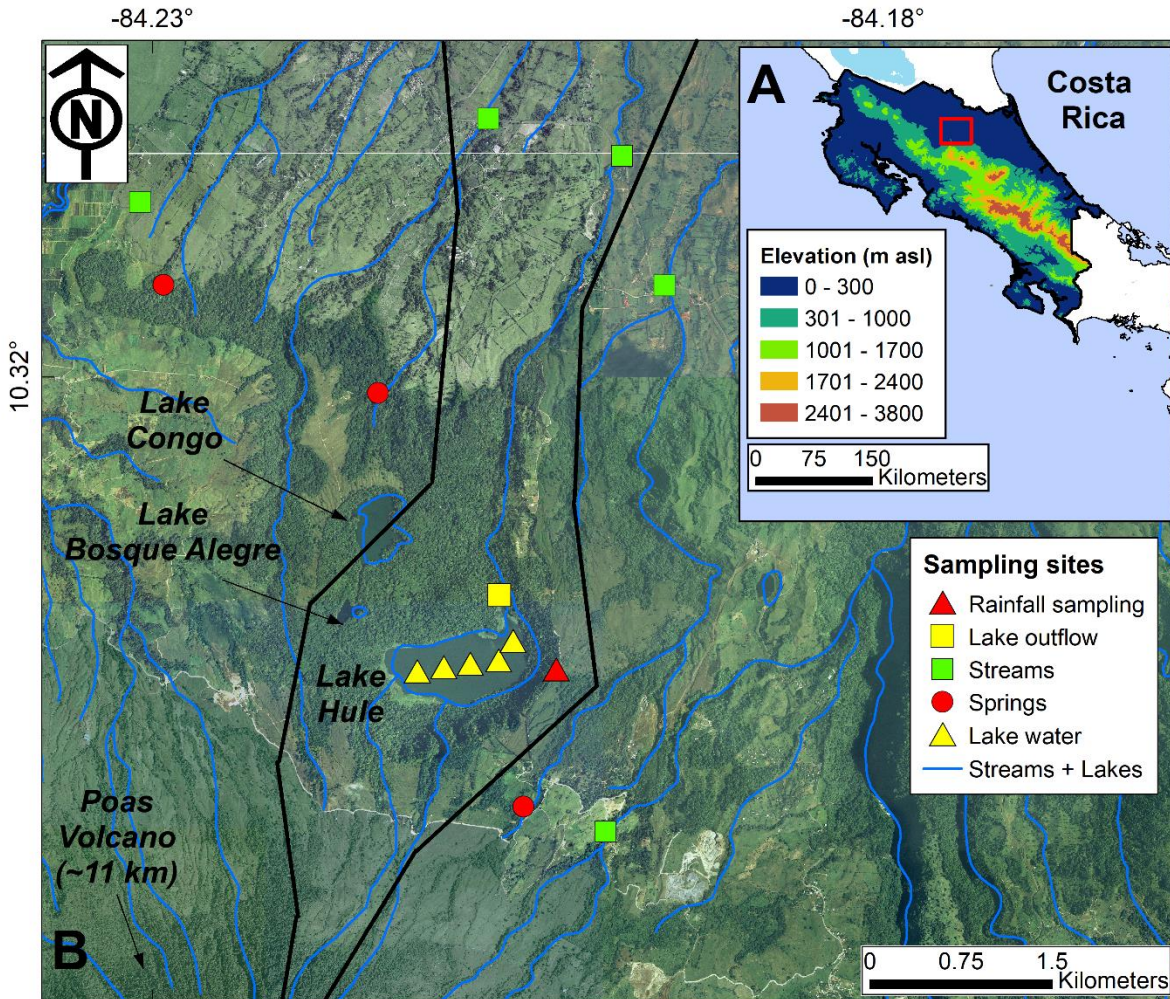


Figura 7. A) Ubicación de la Depresión Hule en la región norte de Costa Rica. B) Distribución de las tres lagunas de la Depresión Hule (i.e. Laguna Congo, Laguna Bosque Alegre y Laguna de Hule) ubicadas dentro del Refugio Nacional de Vida Silvestre Bosque Alegre. Los puntos de muestreo incluyeron la Laguna de Hule (triángulos amarillos), ríos (caudros verdes) y nacientes (círculos rojos). También se indicó la salida de agua de la laguna (caudro amarillo) y el colector de agua de lluvia (triángulo rojo). Las líneas azules corresponden a las aguas superficiales, es decir, los ríos y las nacientes del área de estudio. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

La Laguna de Hule desemboca en el río Hule mediante un canal con un área transversal 1.93 m^2 ubicado en la costa noroeste (Figura 7). Adicionalmente, presenta una estratificación termal producida por la diferencia de temperaturas de sus aguas superficiales y profundas, donde la temperatura de su agua superficial (epilimnio) varía entre $22.2 \text{ }^\circ\text{C}$ a $26.5 \text{ }^\circ\text{C}$ y la del agua subterránea (hipolimnio), a 21 m de profundidad, varía entre $20.9 \text{ }^\circ\text{C}$ a $21.4 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, presenta

un metalimnio con un agotamiento de O₂ entre los 10 m y los 12 m de profundidad (Horn, 2001; Alvarado et al., 2011; Haberyan & Horn, 1999; Cabassi et al. 2014; Göcke, 1997; Umaña, 1993).

El agua subterránea principalmente proviene de las nacientes de Pata Gallo (ubicada en la zona sur del lago) y Río Cuarto y Cruceo (ubicados en el lado norte del sistema de lagos) (Figura 7). Adicionalmente, se reporta que la Laguna de Hule es alimentado por dos arroyos que fluyen desde el sur y por encima de la caldera. También, existe la presencia de diferentes ríos a lo largo de la cuenca del Río Tercero (e.g. María Aguilar, Sardinal, Tercero y Río Cuarto; Figura 7). Cabe destacar que el área de estudio está caracterizada por actividad hidrotermal moderada y las entradas de CO₂ hacia la Laguna Hule, pueden ser relacionados a la circulación de flujos hidrotermales de la actividad volcánica local (Alvarado et al., 2007; Cabassi et al., 2014)

Dentro de otras características, debido a que la Laguna de Hule se ubica en la Vertiente Caribe del país y además según a las zonas de vida de Holdrige y la clasificación Köppen-Geiger, esta pertenece al Bosque Tropical Lluvioso (Esquivel et al., 2017), zona que se caracteriza por presentar una temperatura promedio de 25 °C. Según el Instituto Meteorológico Nacional (IMN), las precipitaciones en esta región son cercanas a 3300 mm/año. Su periodo más lluvioso se presenta entre los meses de mayo a noviembre, donde precipita el 40 % del agua total de las lluvias de la vertiente (Instituto Meteorológico Nacional (IMN), s.f). Con base en esto se puede determinar que la Laguna de Hule se encuentra en una región húmeda y lluviosa por lo cual la precipitación es abundante en la zona.

3.2. Metodología de muestreo

El estudio en la Laguna de Hule se llevó a cabo en dos muestreos, divididos en dos campañas: (1) muestreo de la Laguna de Hule y (2) muestreo en las nacientes y los ríos locales. Cabe destacar que el primer muestreo se realizó durante el periodo de época seca, en marzo del 2024, y el segundo durante la época lluviosa, en septiembre del mismo año. En el caso de la Laguna de Hule, primeramente, se determinaron los puntos de muestreo, para lo cual se estableció un transecto en la laguna formado por cinco puntos a lo largo de esta (P1, P2, P3, P4 y P5; Cuadro 1), los cuales se georreferenciaron mediante un GPS modelo etrex 30 (Garmin, USA)

Cuadro 1. Georreferenciación de los puntos de muestreo.

Punto de Muestreo	Latitud (°)	Longitud (°)
P1	10.29487	-84.21372
P2	10.29515	-84.21177
P3	10.29540	-84.20978
P4	10.29567	-84.20770
P5	10.29710	-84.20662
Naciente Pata Gallo	10.28285	-84.21398
Naciente Crucero	10.32350	-84.23254
Naciente Río Cuarto	10.31549	-84.21664
Río María Aguilar	10.2950	-84.1868
Río Tercero	10.32966	-84.23429
Río Hule	10.33582	-84.20847
Río Sardinal	10.33309	-84.19852

Adicionalmente, se georreferenció los puntos de muestreo en las nacientes, Pata Gallo (982 m s.n.m.), Crucero (617 m s.n.m) y Río Cuarto (651 m s.n.m), y los ríos, Tercero (417 m s.n.m), Hule (418 m s.n.m), Sardinal (453 m s.n.m) y María Agilar (736 m s.n.m) (Tabla 2). Para los puntos de muestreo de la laguna, se determinó su profundidad utilizando un sensor de profundidad modelo F12 (RICANK, USA)

Durante los muestreos en la Laguna de Hule, se recolectó tanto agua superficial como agua profunda (un metro por encima del fondo del lago). Con el fin de muestrear el agua profunda, se utilizó una botella Van Dorn de 2,2 L (botella Niskin), marca Beta (Wildco, USA). La recolección del agua superficial se realizó un metro por debajo de la superficie de la laguna.

La determinación de los parámetros físicos y químicos, como el pH, la temperatura, ORP, EC y alcalinidad total, se realizó *in situ*. En el caso del pH, la temperatura y el ORP y la EC, se analizaron mediante el uso de sensores de campo modelo HI98121 y HI98311 (Hanna Instruments, USA) respectivamente. En el caso de la alcalinidad, se midió mediante el uso colorímetro tipo Checker modelo HI775 (Hanna Instruments, USA) para su cuantificación preliminar.

Para el análisis de ^{222}Rn , se recolectaron muestras de agua, en botellas de vidrio de 250 mL, con septum, las cuales se llenaron por completo para evitar la formación de burbujas. Cabe destacar que, para las muestras recolectadas en la laguna, solamente se recolectaron muestras de agua profunda con el fin de identificar las entradas de agua subterránea. Para el caso de las muestras de isótopos estables y de DIC, estas se recolectaron en botellas de 30 mL de HDPE y se preservaron a una temperatura de $<6\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis. Las muestras de agua para el análisis iónico se tomaron en botellas de 30 mL de HDPE, previamente tratados según las especificaciones del método 1060C del “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (Rice et al. 2012), y se congelaron hasta su análisis. Tanto las muestras para el análisis de isótopos estables, DIC y composición iónica se filtraron, mediante el uso un filtro de Teflón Minisart de 0,45 micras (Sartorius, Alemania), antes de ser vertidas transferencias a las respectivas botellas.

Las muestras de agua de lluvia se recolectaron con un muestreador pasivo marca Palmex (Palmex Ltd., Croacia; Gröning et al., 2012), periódicamente. El volumen recolectado se transferirá a botellas de 30 mL de HDPE, las cuales se preservarán a una temperatura de $<6\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su análisis. En el área de la Laguna de Hule, se registraron las condiciones meteorológicas (e.g., temperatura ambiental, porcentaje humedad relativa, presión atmosférica, precipitación, evapotranspiración real, radiación solar, dirección del viento) cada hora, utilizando una estación meteorológica modelo Vantage Pro2 Plus (Davis Instruments, USA) instalada junto al colector pasivo de precipitación a 2 m de altura.

3.3. Análisis de las muestras

La determinación de ^{222}Rn se llevó a cabo mediante el uso de un analizador de radiación alfa, RAD7 (DurrIDGE Inc., USA) y sus respectivos accesorios para la medición de este en agua. Las actividades del ^{222}Rn , son expresadas en Bq/m^3 , con una incertidumbre analítica de $\pm 2\sigma$ al 95 % de confianza (Ortega et al., 2015, 2022). Cabe destacar, que las concentraciones del ^{222}Rn en el agua, permitieron identificar aquellos sitios que presentan una posible descarga significativa de agua de la laguna hacia los sistemas aledaños o una recarga de agua subterránea en la laguna. Para ello se realizará un análisis espacial con el fin de identificar la variación de la concentración de ^{222}Rn a lo largo de los puntos de muestreo en la laguna

El análisis de la composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y la alcalinidad total se determinó mediante un analizador de espectroscopia de cavidad laser de anillo bajo (CRDS, por sus siglas en inglés) modelo G2201-i (Picarro Inc., USA) con una incertidumbre asociada de $\pm 0.1 \text{ ‰}$ (1σ) y calibrado con los estándares secundarios: “University of McGill, Canada” (proporción de mezcla: 1553 ppmv, $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2 = -43.15\text{‰}$): “NOAA Global Monitoring Division” (proporción de mezcla: 394.85 ppmv, $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2 = -8.292\text{‰}$): “Heredia’s compressed air (proporción de mezcla: 419,1 ppmv, $\delta^{13}\text{C}-\text{CO}_2 = -10.09\text{‰}$) (Carballo et al., 2020). Sánchez et al., (2022), presenta una descripción detallada del procedimiento analítico. Las proporciones de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ son presentadas en su notación δ (‰, por mil) con referencia a la escala VPDB (Craig, 1957) y con una precisión de $\pm 0.1 \text{ ‰}$ de $\delta^{13}\text{C}$ en DIC. La alcalinidad, en mg/L CaCO_3 , también se calculó a partir del promedio de la concentración de CO_2 analizado durante el análisis isotópico. Las concentraciones de CO_2 , medidas por el CRDS, fueron estandarizadas contra una disolución de Na_2CO_3 (Sigma Aldrich, >99.0 %, 5 mg/L a 200 mg/L). Solamente se cuantificó aquellas muestras con una alcalinidad >10 mg/L CaCO_3 debido al poco volumen que es analizado por este método. Cabe destacar, que el análisis de los estándares se llevó a cabo mediante el mismo método descrito para las muestras de composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$.

La determinación de las concentraciones de los iones amonio, sodio, potasio, magnesio, calcio, cloruro, nitrito, nitrato y sulfato se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de iones Dionex modelo ICS 5000 (Thermo Scientific, CA, USA) siguiendo el método 4110 “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” (Rice et al. 2012). Los límites de detección para cada uno de los iones, en mg/L, son: 0.02, 0.041, 0.05; 0.05, 0.07, 0.06, 0.07, 0.24 y 0.17 respectivamente. La interpretación de la información iónica se realizó con un diagrama de Piper para determinar la dominancia aniónica y catiónica del agua para su respectiva categorización. Con el fin de llevar a cabo el diagrama Piper, la alcalinidad determinada a partir del análisis de la composición isotópica del carbono-13, fue utilizada para contribuir los iones carbonatos. La identificación de las concentraciones de las especies en equilibrio de carbonato, en mol/m^3 , se realizaron mediante una hoja de cálculo (Vollenweider, 1974; Golterman et al., 1978) tomando en cuenta el pH y la temperatura medidas en campo.

El análisis isotópico del agua de lluvia, superficial y agua subterránea, se ejecutó por el Laboratorio de Manejo de Recurso Hídrico (LAMRHI) y el Grupo de Investigación de Isotopos

Estables (UNA-SIL) en la Universidad Nacional (UNA) (Heredia, Costa Rica). Este se llevó a cabo mediante el uso de un analizador de CRDS modelo L2140-I (Picarro Inc., USA) y un analizador de espectroscopia laser modelo LWIA-45EP (Los Gatos, USA); calibrados con los estándares secundarios: “Moscow Tap Water”, MTW3 ($\delta^2\text{H} = -130.28\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -16.73\text{‰}$); USGS45 ($\delta^2\text{H} = -130.28\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -16.73\text{‰}$) y “Poás Ground Water”, PGW ($\delta^2\text{H} = -52.99\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O} = -8.52\text{‰}$) con el fin de normalizar los resultados. Las proporciones de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y $^2\text{H}/^1\text{H}$ son presentadas en su notación δ (‰, por mil) con referencia a la escala VSMOW-SLAP y con una precisión de $\pm 0.5 \text{‰}$ (1σ) para $\delta^2\text{H}$ y $\pm 0.1 \text{‰}$ (1σ) para $\delta^{18}\text{O}$.

3.4. Análisis de datos

3.4.1. Construcción de la línea meteórica local

Se aplicó un análisis de regresión lineal para construir la línea meteórica local (LMWL, por sus siglas en inglés), así como la línea de evaporación local (LEL, por sus siglas en inglés) usando la composición isotópica ($\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$) de las muestras de agua de lluvia y las muestras de la laguna, de las nacientes y de los ríos recolectadas en el área de estudio, respectivamente.

3.4.2. Análisis de las condiciones de evaporación

Mediante el uso de los datos de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$, se estimó el cociente entre la evaporación (E, en mm) y los flujos de entrada (I, en mm) en la Laguna de Hule (E/I, en %, Gibson et al., 2016a; Gibson et al., 2016b), el cual está definido por la Ecuación 8. Los cálculos se realizaron para la época seca y la época lluviosa con el fin de tomar en cuenta la variación estacional de las precipitaciones del lugar y así determinar un valor de E/I para cada época. Adicionalmente los cálculos se realizaron de forma anual. El cálculo de los cocientes E/I y la aproximación la evaporación, como fracción del flujo de entradas, fue estimada a partir del modelo lineal de resistencia para la evaporación superficial (“free-surface evaporation”) (Craig & Gordon, 1965). Cabe destacar que los cálculos se efectuaron por medio de el “Hydrocalculator software”, el cual provee estimaciones robustas de la evaporación basada en la composición isotópica del agua y se reportaron con su respectivo rango de error probable (PER, por sus siglas en inglés) estimado utilizando el método de media cuadrática (Topping, 1972; Skrzypek et al., 2015).

$$\frac{E}{I} = \frac{1-h}{h} \times \frac{\delta_{laguna} - \delta_{precipitación}}{\delta^* - \delta_{laguna}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde “h” es el promedio de la humedad relativa local durante la época seca y lluviosa (expresada como fracción); “ $\delta_{precipitación}$ ” es la composición isotópica promedio de la precipitación en ambas épocas; “ δ_{laguna} ” es la composición isotópica promedio de la laguna de los dos periodos y “ δ^* ” es el enriquecimiento límite de la composición isotópica y está definida por la Ecuación 9 (Skrzypek et al., 2015).

$$\delta^* = \frac{h \times \delta_{vapor} + \varepsilon}{h - \frac{\varepsilon}{1000}} \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde “ ε ” es la fracción isotópica total, la cual se calcula a partir de la Ecuación 10. y “ δ_{vapor} ” es la composición isotópica del vapor de agua atmosférico, que se define a partir de la Ecuación 11.

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon^+}{\alpha^+ + \varepsilon_k} \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde “ ε^+ ” es el factor de fracción del equilibrio isotópico con dependencia a la temperatura y se define como $\varepsilon^+ = (\alpha^+ - 1)$; “ ε_k ” es el factor cinético de la fracción isotópica y “ α^+ ” es el factor de la fracción isotópica en equilibrio el cual se calcula por medio de las ecuaciones de hidrógeno y oxígeno (Horita & Wesolowski, 1994).

$$\delta_{vapor} = \frac{\delta_{precipitación} - X\varepsilon^+}{1 + X\varepsilon^+ \times 10^{-3}} \quad (\text{Ecuación 11})$$

Donde “X” es un factor de corrección que permite minimizar la diferencia entre la pendiente de LEL calculada por el “Hydrocalculator software” y la pendiente de LEL obtenida a partir del experimento de evaporación (Skrzypek et al., 2015). Para los efectos del proyecto, esta estimó mediante el uso del hidrocalculador, a partir de los datos locales de la composición isotópica de la precipitación corregidos mediante el método de la LEL. La pendiente de la LEL calculada por el hidrocalculador, fue corregida utilizando la pendiente de la LEL obtenida a partir del experimento evaporación que se llevó a cabo en la Isla del Coco, la cual es una región con condiciones climáticas similares a la Laguna de Hule (temperatura promedio del aire en la superficie igual a 26.2 °C y humedad relativa igual a 83.2 %, Corrales et al., 2016). Cabe destacar, que los cocientes estacionales y el cociente anual de E/I, fueron utilizados para calcular las entradas hacia la laguna,

mediante de la estimación de pérdida por evaporación de la Laguna. En general, esta aproximación ha demostrado su utilidad para la estimación de los parámetros del balance hídrico de lagunas (e.g., Jasechko et al., 2013; Esquivel et al., (2018, 2022); Vystavna et al., 2021 y está descrita en los artículos de Gibson et al., (1993, 2008, 2016); Gibson & Edwards (2002); Gibson & Reid, 2014).

La evaporación diaria promedio (E_0 , en mm/d), fue estimada mediante el modelo de evaporación de Penman simplificado al uso de solamente datos de temperatura, Ecuación 12 (Linacre 1977; Penman, 1948), y los datos meteorológicos disponibles del área de estudio.

$$E_0 = \frac{700T_m}{(80 - T)((100 - A) + 15(T - T_d))} \quad (\text{Ecuación 12})$$

Donde, “T” es el promedio de la temperatura, “A” es la latitud de la laguna (en grados decimales), “ T_d ” es el promedio del punto de rocío y $T_m = T + 0.006h$ (donde “h” es la elevación de la laguna, en m). Se estimó, una evaporación promedio de (2.66 ± 0.31) mm/día (1σ) con un valor máximo de 3.49 mm/día (Figura 8).

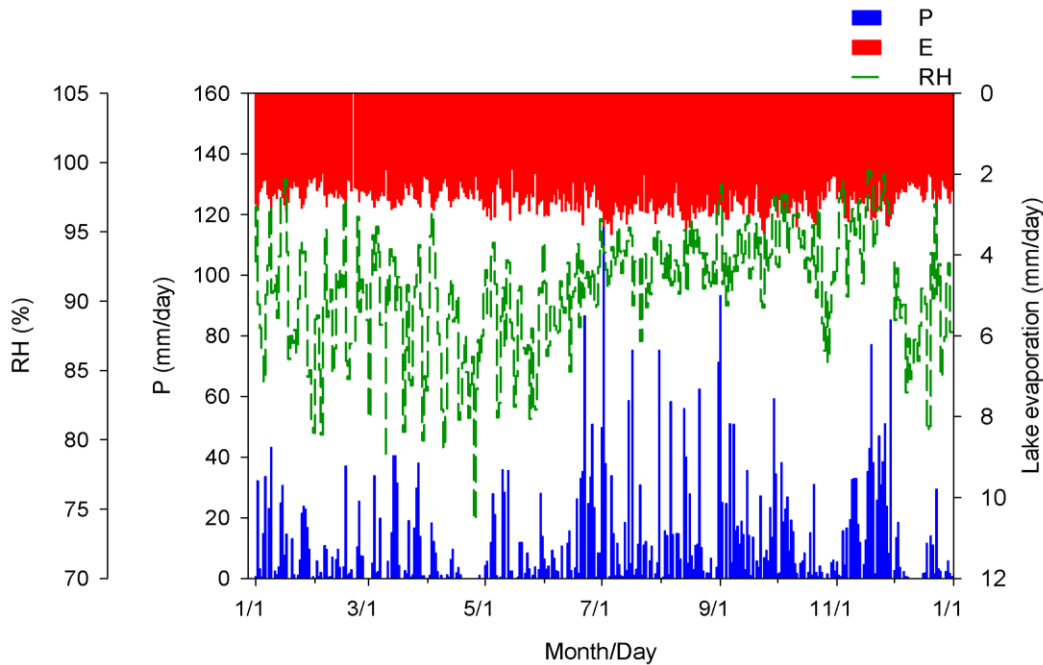


Figura 8. Serie temporal, mensual, de las condiciones meteorológicas promedio del área de estudio y la Laguna de Hule. Donde: la precipitación (P, eje y izquierdo) se representa mediante barras de color azul; el porcentaje de humedad relativa (RH, eje y izquierdo externo) en líneas punteadas de color verde y la evaporación (E_0 , eje x derecho) del lago en barras de color rojo. La precipitación y la evaporación del lago son expresadas en mm/día, mientras que la humedad relativa es expresada en porcentaje (%). Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

Adicionalmente se determinó el tiempo de residencia anual y estacional del agua (τ), Ecuación 16, basándose en datos barométricos obtenidos de la estación meteorológica.

$$\tau = \frac{\frac{E}{I} \times V}{E \times A} \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde “V” es el volumen de la laguna (en m³) y “A” el área de la laguna (m²). Cabe destacar que el tiempo de residencia del agua, toma en cuenta las contribuciones de la escorrentía, de la precipitación y del agua subterránea (Esquivel et al., 2018).

3.4.3. Modelado del análisis de miembros finales

Con el fin de determinar la contribución respectiva de los flujos de entrada y salida de agua de la Laguna de Hule, se aplicó un balance de masa basado en isótopos estables. Dicho balance, es calculado mediante las Ecuaciones 14, 15 y 16 bajo el supuesto de un estado estacionario (steady-state) del lago en cuestión. Cabe destacar que se realizaron mediciones hidrométricas, como la medición del nivel de agua.

$$I = O + E \quad (\text{Ecuación 14})$$

$$\delta_I I = \delta_O O + \delta_E E \quad (\text{Ecuación 15})$$

$$I = P_L + I_R + I_{GW} + I_U \quad (\text{Ecuación 16})$$

Donde “I”, “O” y “E” corresponden a los flujos, mm/año, de las entradas de agua hacia la laguna, las salidas de agua de la laguna y la evaporación respectivamente y “ δ_I ”, “ δ_O ” y “ δ_E ” corresponden a la composición isotópica de los flujos, ‰, de entrada, de salida y de la evaporación respectivamente (Gibson et al., 2016a). La entrada de agua hacia la laguna, Ecuación 16, incluye las variables “P_L”, “I_R”, “I_{GW}” y “I_U”, las cuales corresponden a las entradas de agua hacia la laguna por precipitación, escorrentía, agua subterránea y ríos respectivamente. Cabe destacar, que “I_U” será igual a 0, debido a que no se presencié ninguna entrada de agua canalizada hacia la laguna durante el estudio a pesar de que se informa la presencia de dos ríos que alimentan a la Laguna de Hule, en el flanco norte de esta.

Dado a la complejidad inherente que presentan los sistemas acuíferos tropicales y volcánicos fracturados (Sánchez-Murillo et al., 2022) y a la falta de datos hidrogeológicos del área de estudio,

la alta disponibilidad de datos de precipitación (i.e., la cantidad de lluvia y la composición isotópica de promedio ponderado) fueron utilizados para una mejor restricción de las contribuciones por agua subterránea y escorrentía mediante la Ecuación 17.

$$\delta_L = \left(\delta_P \times \frac{P_L}{I} \right) + \left(\delta_R \times \frac{I_R}{I} \right) + \left(\delta_{GW} \times \frac{I_{GW}}{I} \right) \quad (\text{Ecuación 17})$$

Donde, la composición isotópica de la laguna (δ_L) refleja la contribución relativa de “P_L”, “I_R”, “I_{GW}”, a saber, “P_L/I”, “I_R/I” y “I_{GW}/I” y su composición isotópica (i.e., “ δ_I ”, “ δ_O ” y “ δ_E ”)

Con el fin de delimitar las entradas de agua hacia la Laguna de Hule, se aplicó un modelo Bayesiano de mezcla isotópica utilizando el paquete Simmr en el lenguaje de programación R. Simmr, fue empleado con “priors” no informativos y 10,000 iteraciones (5,000 “burn-in”) del método de Monte Carlo basado en cadenas de Markov (MCMC, por sus siglas en inglés) para la evaluación de las contribuciones de las fuentes de agua a una mezcla de agua de la laguna durante la época seca y la época lluviosa. Todas las cadenas convergieron y las estadísticas de Gelman, fueron significativas con $p < 0.05$ (Parnell and Inger 2016; Govan et al., 2023).

3.4.4. Análisis estadístico descriptivo e inferencial

Se realizó un análisis descriptivo e inferencial de los datos obtenidos, incluyendo tanto las medidas de tendencia central como las medidas descriptivas; dentro de las cuales destacan la mediana, la media, la desviación estándar, el máximo y el mínimo (Garriga et al., 2010). Adicionalmente, se aplicó análisis de varianza unidireccional de Kruskal-Wallis (Prueba-H) en rangos seguido por el método de Dunn con el fin de estimar si existe diferencia estadísticamente significativa, a nivel espacial y temporal, entre los valores de mediana obtenidos para ^{222}Rn y $\delta^{18}\text{O}$ en las diferentes fuentes de agua (i.e., agua de lluvia, agua de la laguna, de las nacientes y de los ríos; Miller & Miller, 2002; Kruskal & Wallis, 1952). Para ello se realizó la Prueba-H mediante el software SigmaPlot, versión 11.0, donde la hipótesis nula dicta que las medianas de las poblaciones son iguales por lo cual no hay diferencia estadísticamente significativa y la hipótesis alternativa, que al menos una de las poblaciones difiere de las demás por lo que existe una diferencia estadísticamente significativa y se representa mediante un diagrama de cajas que incluye los percentiles 25 y 75, el valor promedio de cada uno y los valores atípicos. La hipótesis nula se rechaza cuando $p < 0.05$.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados

4.1.1. Composición isotópica de la Laguna Hule, las nacientes, los ríos y la precipitación.

Con base en el Cuadro 2, se determinó la presencia de una variación en la composición isotópica de la precipitación y del agua de la laguna, de las nacientes y de los ríos. Mediante el análisis de varianza, durante la época seca ($p < 0.05$), se visualizó que los valores de los diferentes tipos de agua presentan diferencia estadísticamente significativa donde las medianas de $\delta^{18}\text{O}$ para la laguna, las nacientes, los ríos y la precipitación son: -5.30 ‰, -4.71 ‰, -2.78 ‰ y -0.94 ‰ respectivamente (Figura 9A). Con base en esto, se denota que la composición isotópica de la precipitación y de los ríos fue mayor a la de las nacientes y a la de la laguna. Por su contraparte, en la época lluviosa, no se identificó diferencia estadísticamente significativa entre las medias de la composición de $\delta^{18}\text{O}$ de los diferentes tipos de agua (Figura 9B). Cabe destacar que, a pesar de la estratificación de la laguna, solo se encontraron dos muestras, en la época seca que presentaron una diferencia significativa con respecto a la mediana para dicho periodo, mientras que para la época lluviosa no se determinó diferencia significativa entre las muestras. Adicionalmente, no se identificó diferencias entre los valores de $\delta^{18}\text{O}$ de la laguna para la época seca como para la época lluviosa, donde los valores de las medianas fueron de -4.63 ‰ y -5.30 ‰ respectivamente.

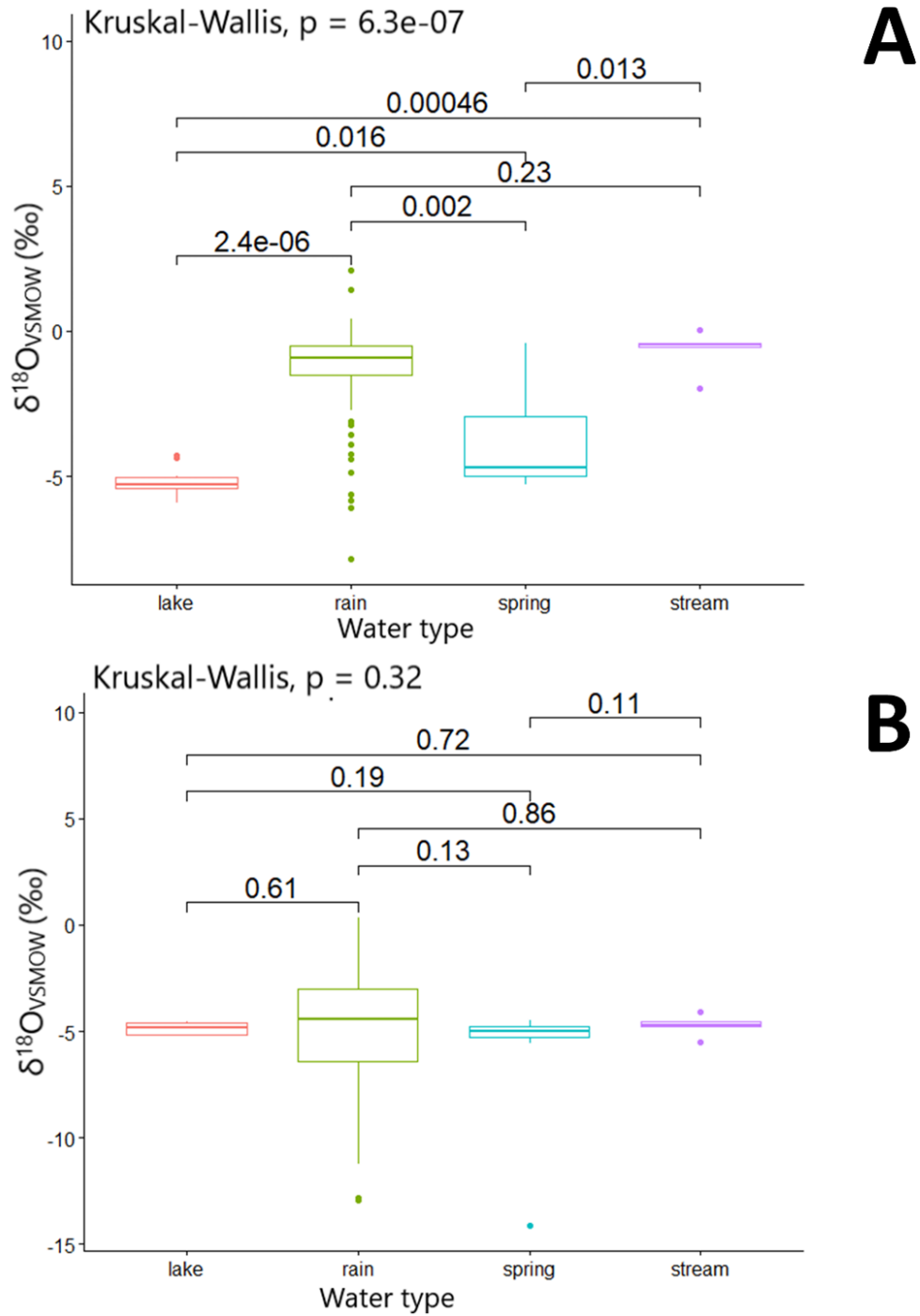


Figura 9. Diagramas de cajas de $\delta^{18}O$ en la laguna, las nacientes y los ríos, determinado en A) época seca y B) época lluviosa. En los diagramas se presentan los valores de las medianas medio de cada uno, así como los valores atípicos. Se reportan los p-valores para la comparación de los valores de las medianas de cada tipo de agua. P-valores <0.05 indican una diferencia significativa entre los tipos de agua. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

La ecuación de la recta promedio de la LMWL está dada por $\delta^2\text{H} = 8.40 * \delta^{18}\text{O} + 15.14 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.986$, $p < 0.01$, $N = 248$). Adicionalmente la LMWL de la Laguna de Hule fue calculada para ambas épocas, donde para la época seca la ecuación de la recta está dada por, $\delta^2\text{H} = 7.52 * \delta^{18}\text{O} + 14.96 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.965$), y la de la época lluviosa por, $\delta^2\text{H} = 8.30 * \delta^{18}\text{O} + 14.10 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.981$), donde se denota un incremento entre las pendientes, de 7.52 a 8.30, pero con interceptos similares, ~14 (Figura 10A y Figura 10B). Según Sánchez-Murillo & Birkel (2016), esto hace referencia a la predominancia de la humedad provocada por el Mar Caribe. Adicionalmente, la LEL también fue calculada para la época seca ($\delta^2\text{H} = 3.55 * \delta^{18}\text{O} - 6.21 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.702$, $p < 0.001$, Figura 10A) como para la época lluviosa, $\delta^2\text{H} = 7.04 * \delta^{18}\text{O} + 5.64 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.935$, $p < 0.001$, Figura 10B). En el caso de las líneas meteóricas de las nacientes y los ríos, la mejor regresión lineal que representa la época seca (Figura 10A) es: $\delta^2\text{H} = 7.49 * \delta^{18}\text{O} + 12.75 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.983$) y $\delta^2\text{H} = 7.28 * \delta^{18}\text{O} + 12.79$ ($r^2 = 0.986$), respectivamente; y para la época lluviosa (Figura 10B) son: $\delta^2\text{H} = 7.76 * \delta^{18}\text{O} + 12.98 \text{ ‰}$ ($r^2 = 0.971$) y $\delta^2\text{H} = 9.21 * \delta^{18}\text{O} + 18.88$ ($r^2 = 0.842$) respectivamente. Con base en lo anterior, se visualizan, condiciones similares entre la época seca y la época lluviosa para las nacientes. Sin embargo, para los ríos se logran denotar notables variaciones estacionales entre la época seca y la época lluviosa, donde se determinó una pendiente mayor a 8 y un intercepto con un valor ~18 ‰ para la época lluviosa. En general, la pendiente de la relación lineal isotópica de la laguna refleja mayores efectos de evaporación en la época seca que en la época lluviosa, pero así mismo evidencia mayores pérdidas por evaporación que los lagos y las nacientes. Adicionalmente, se estimaron los valores ponderados de $\delta^{18}\text{O}$ y de $\delta^2\text{H}$ de la precipitación, donde: para época seca se obtuvo -1.84 ‰ y 0.87 ‰, respectivamente, y para época lluviosa se obtuvo 4.51 ‰ y 25.45 ‰, respectivamente (Figura 10A y Figura 10B).

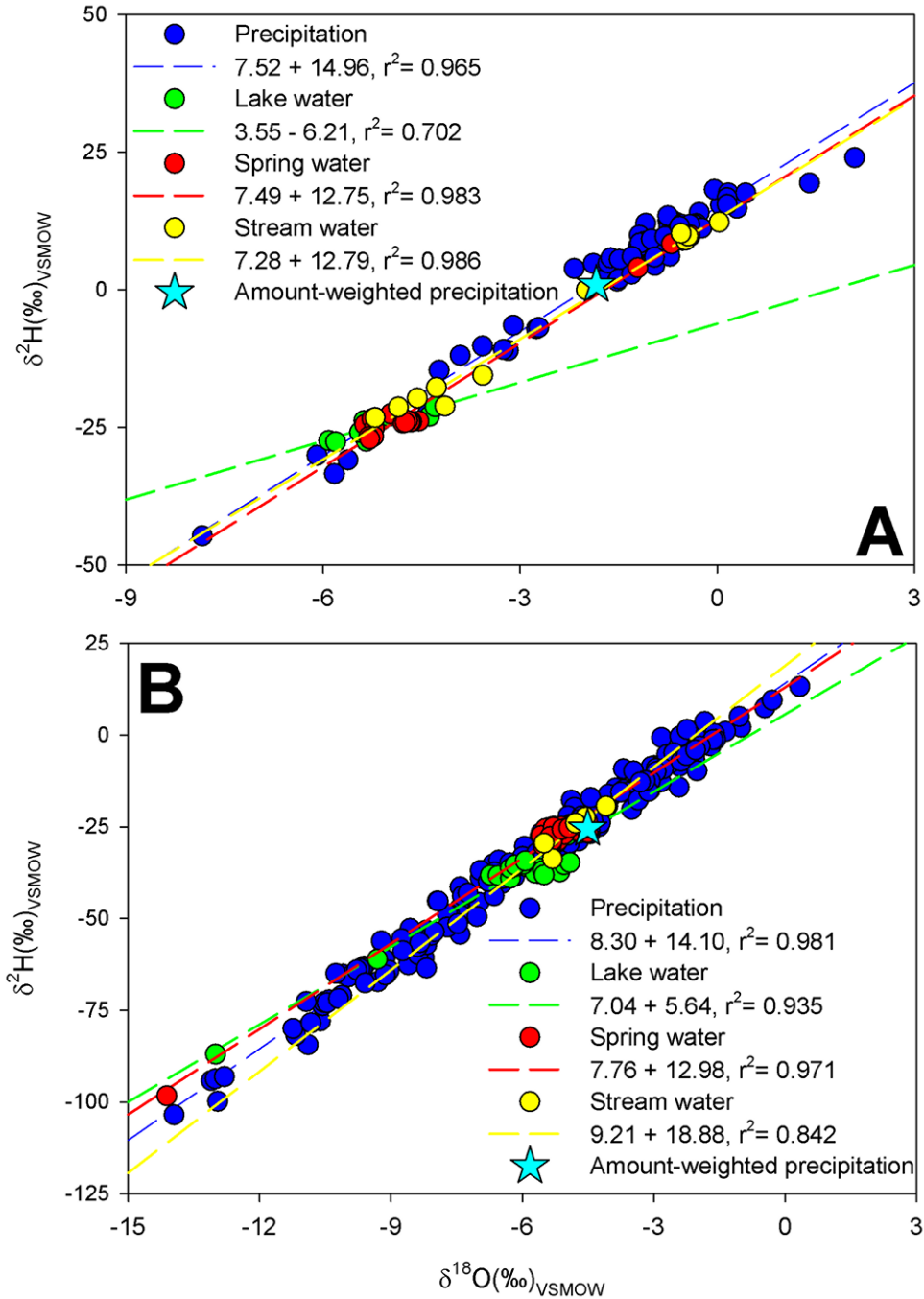


Figura 10. $\delta^2\text{H}$ en función del $\delta^{18}\text{O}$, para A) época seca y B) época lluviosa. Donde los círculos azules, verdes, rojos y amarillos pertenecen a la precipitación, el agua de la laguna, el agua de las nacientes y el agua de los ríos respectivamente. La LMWL se representa mediante la línea punteada azul. La LEL de la Laguna de Hule se representa mediante la línea punteada verde y las líneas punteadas rojas y amarillas representan las tendencias lineales del agua de las nacientes y de los ríos respectivamente. La composición isotópica ponderada de la precipitación para cada estación se indica mediante la estrella de color cian. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

4.1.2. Hidrogeoquímica y composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ en la Laguna Hule, las nacientes y los ríos.

Durante el tiempo del estudio no se observaron variaciones de la composición iónica de las nacientes, de los ríos y de la laguna. A pesar de ello, con base en la Figura 11, se denota que la suma de los porcentajes de los iones sodio y potasio ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), fue ligeramente mayor ($p < 0.05$) para las aguas de las nacientes, en la época seca, y para los ríos, en época lluviosa, con respecto al agua de la laguna. Los valores medios para la suma de ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$), fueron de 322 meq/L y de 355 meq/L respectivamente.

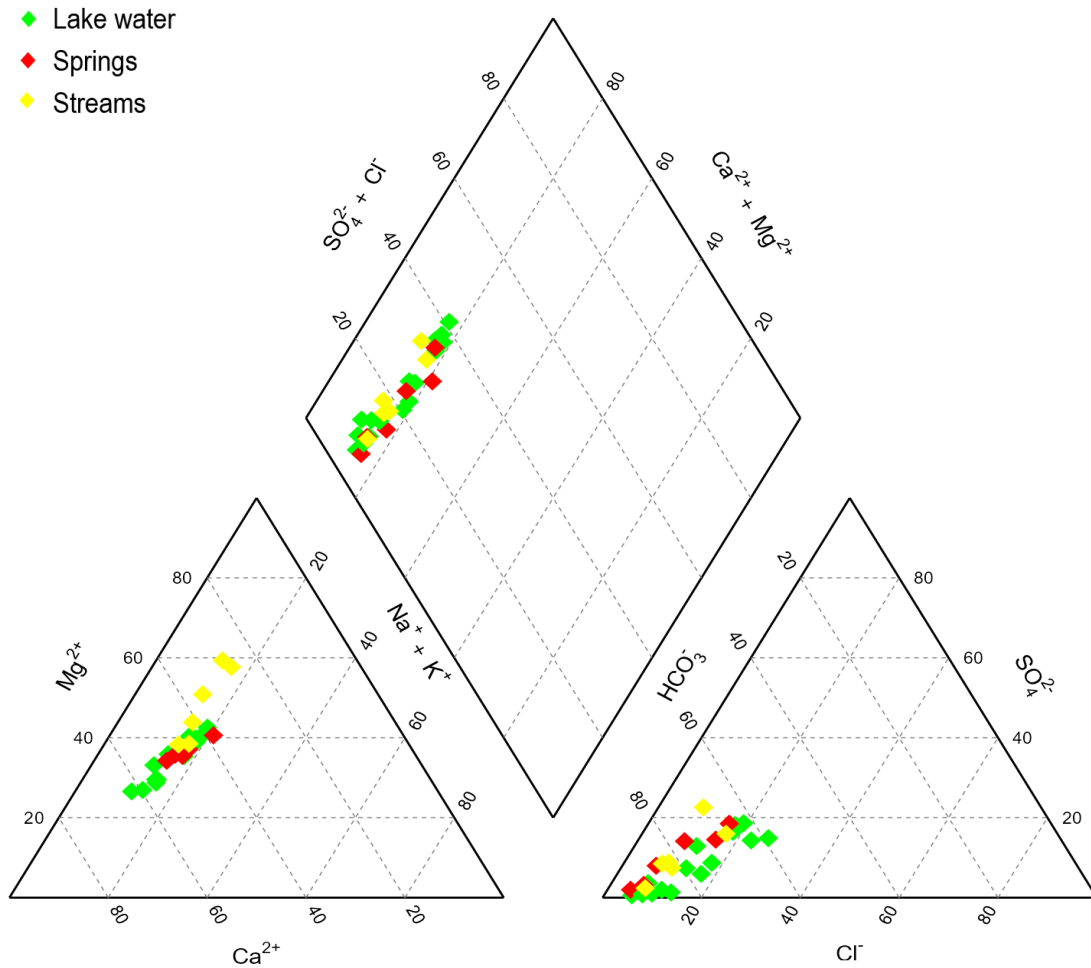


Figura 11. Diagrama de Piper, para la determinación de la composición iónica de la Laguna (diamantes verdes), del agua de las nacientes (diamantes rojos) y del agua de los ríos (diamantes amarillos) Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

Adicionalmente, en el caso de la suma iónica del cloro y el sulfato ($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$) y la del calcio con el magnesio ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) para los tres tipos de agua, no presentó una diferencia significativa ($p > 0.05$) durante ambas épocas. Los valores de las medianas para la suma del ($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$) estuvieron en un rango de 123 meq/L a 222 meq/L y los de la suma de ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) estuvieron entre 724 meq/L y 1142 meq/L (Figura 11). Con base a la composición iónica del lago, se determinó que esta presenta importantes contribuciones por parte de disoluciones de calcitas o dolomitas por lo que se concluye que el agua de la laguna es del tipo bicarbonatada cálcica y magnésica (Figura 11). Además, se identificó una mayor mineralización del agua de los ríos que en el agua de las nacientes y el agua de la laguna. Como se refleja en la Cuadro 2, el pH y la EC, presentan similitud en los tres tipos de agua durante ambas épocas.

Con respecto a la alcalinidad promedio, a lo largo de la columna de agua de la laguna, esta presentó valores similares tanto para la época seca, (76.4 ± 55.3) mg/L CaCO_3 , como para la época lluviosa, (71.9 ± 32.8) mg/L CaCO_3 . A pesar de ello, se visualizó que la alcalinidad es ligeramente mayor en el hipolimnio, >10 m de profundidad, que en el epilimnio con valores de 203.9 mg/L CaCO_3 en la época seca y 126.2 mg/L CaCO_3 en la época lluviosa. A pesar de no observar variaciones en la composición iónica de la Laguna de Hule, se registraron variaciones estacionales en la composición isotópica de carbono inorgánico en la laguna. Al tomar en cuenta la prueba de “Mann-Whitney Rank Sum”, se confirmó que los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ para época seca (mediana: -4.6 ‰) son estadísticamente menores que los de la época lluviosa (mediana: 1.4 ‰). La composición isotópica del carbono para las nacientes y los ríos, fueron similares tanto para la época seca, como para la época lluviosa (Cuadro 2). En general la estratificación termal de la laguna y los elevados niveles de CO_2 en el fondo de la laguna, juegan un papel en el cambio observado de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, registrado entre los periodos de diciembre-abril y mayo-noviembre.

Cuadro 2. Comparación estacional (época seca y época lluviosa) de los parámetros in situ, de los isotopos estables ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) y del ^{222}Rn . Los valores están expresados por el promedio de los datos obtenidos \pm la desviación estándar (i.e., un sigma o 1σ) de estos.

Época	Sistema	Temperatura (°C)	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	ORP (mV)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	^{222}Rn (Bq/m^3)
Seca	Laguna de Hule	26.6 ± 1.7	6.32 ± 0.34	129.8 ± 35.6	-8.67 ± 77.9	-5.92 ± 1.76	-36.39 ± 12.79	-6.5 ± 2.0	98.3 ± 48.6
	Nacientes	22.3 ± 1.1	6.46 ± 0.70	137.0 ± 21.0	161.0 ± 35.5	-4.19 ± 1.72	-18.66 ± 13.04	-11.1 ± 5.3	20130 ± 8645
	Ríos	22.9 ± 1.3	7.11 ± 0.63	193.4 ± 61.4	128.0 ± 20.3	-2.73 ± 2.06	-7.08 ± 15.08	-4.1 ± 1.9	577 ± 502
Lluviosa	Laguna de Hule	26.4 ± 0.9	6.16 ± 0.41	143.7 ± 50.4	3.38 ± 131.3	-5.33 ± 0.65	-25.82 ± 4.39	-0.7 ± 1.8	71.1 ± 79.0
	Nacientes	22.1 ± 0.8	6.01 ± 0.21	144.0 ± 20.3	176.0 ± 31.5	-5.19 ± 1.34	-27.40 ± 10.51	-7.6 ± 7.7	27810 ± 13459
	Ríos	23.5 ± 1.1	6.63 ± 0.35	134.8 ± 34.4	114.2 ± 14.2	-4.85 ± 0.57	-22.77 ± 5.75	-3.2 ± 3.8	847 ± 1666

4.1.3. Concentración de ^{222}Rn en la Laguna de Hule, las nacientes y los ríos

Con el fin de identificar las entradas de agua, debido al agua subterránea, hacia la Laguna de Hule, se utilizaron las concentraciones de ^{222}Rn y la composición isotópica del agua profunda. Durante los muestreos realizados, se confirmó que: (1) la laguna se encuentra estratificada con valores de ORP de hasta -155 mV, por debajo de los 10 m y (2) el hipolimnio de la laguna presenta un estado estacionario en las actividades de radón con una mediana de 58.0 Bq/m^3 y 16.7 Bq/m^3 en la época seca y en la época lluviosa respectivamente. A pesar de ello, según Figura 12, se logra denotar la presencia de mayores concentraciones de radón en ciertas áreas, las cuales pueden relacionarse a posibles flujos de entrada debido al agua subterránea. En general, con respecto a la Figura 12, se identificó la presencia de una mayor concentración de ^{222}Rn cerca de la salida de agua de la Laguna de Hule durante la época seca, con un máximo de concentración de $(146.6 \pm 31.0) \text{ Bq/m}^3$. Además, se determinó que, en esta misma zona, la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ presentan sus valores más bajos (con un mínimo de -5.91 ‰ y de -9.1 ‰ respectivamente). Sin embargo, durante la época lluviosa, la mayor concentración de ^{222}Rn , con un máximo de concentración de $(163.4 \pm 39.5) \text{ Bq/m}^3$, se ubica en el costado oeste de la laguna y a diferencia de la época seca, la composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, presentan sus valores más altos (con un máximo de -4.53 ‰ y de 2.8 ‰ respectivamente), contrastando así las observaciones realizadas durante esa época.

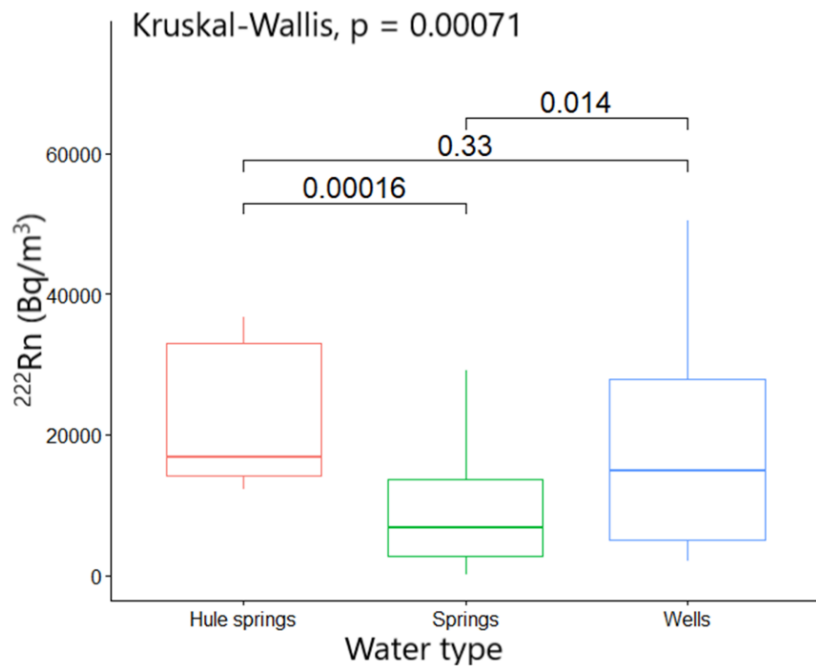
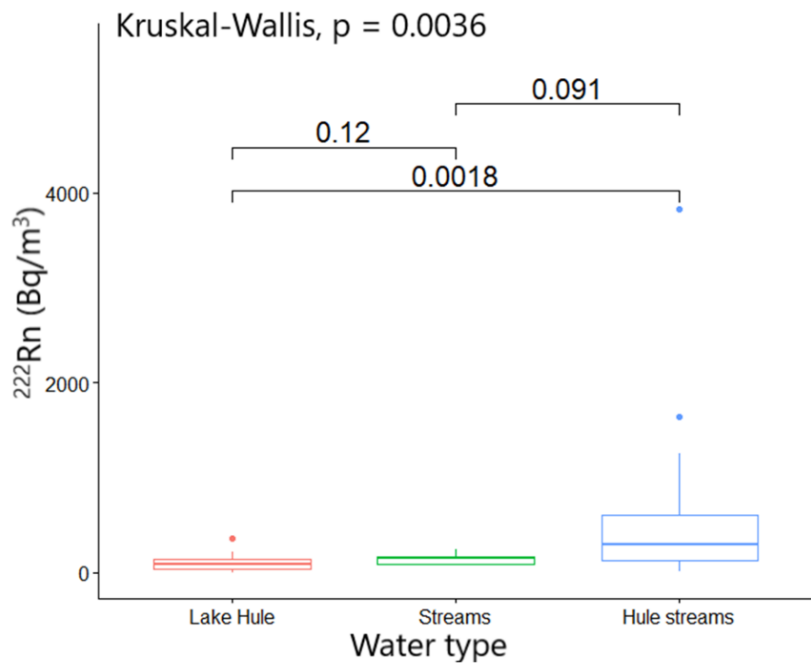


Figura 12. Diagramas de cajas del ^{222}Rn en la laguna, las nacientes y los ríos, determinado en A) época seca y B) época lluviosa. En los diagramas se presentan los valores de las medianas medio de cada uno, así como los valores atípicos., así como los valores atípicos. Se reportan los p-valores para la comparación de los valores de las medianas de cada tipo de agua. P-valores <0.05 indican una diferencia significativa entre los tipos de agua. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

Se determinó que el valor de la mediana de la concentración de radón (292.4 Bq/m^3) en los ríos cercanos a la laguna, es significativamente mayor ($p < 0.05$) que la mediana de la concentración de radón en el agua de la laguna (82.1 Bq/m^3 , Figura 12A). A pesar de ello, se determinó que el valor de la mediana del ^{222}Rn no fue significativamente menor ($p > 0.05$) a la actividad de 146 Bq/m^3 , medido en el agua superficial recolectada cerca de la actividad hidrotermal (Figura 12A). Para el caso de las nacientes y las muestras de agua subterránea, la mediana de la concentración de ^{222}Rn en las nacientes aledañas a la laguna fue de $16,761 \text{ Bq/m}^3$ el cual fue significativamente mayor ($p < 0.05$) que el valor de la mediana ($6,754 \text{ Bq/m}^3$) reportado por Sánchez-Murillo et al. (2016) en las nacientes ubicadas en la región norte del Valle Central de Costa Rica (Figura 12B); no obstante, no fue significativamente mayor ($p > 0.05$) al valor de la mediana, $14,916 \text{ Bq/m}^3$, estimado para las muestras de agua subterránea recolectadas en pozos ubicados en la región montañosa central del país (Figura 12B).

4.1.4. Condiciones de evaporación de la Laguna de Hule

Se estimaron bajas tasas de E/I para la época seca y la época lluviosa, $(3.2 \pm 1.8) \%$ y $(2.9 \pm 1.0) \%$ respectivamente. El coeficiente anual de E/I fue de $(3.0 \pm 1.3) \%$ (Cuadro 3).

Cuadro 3. Resumen del análisis Bayesiano de miembros finales y cálculos de los componentes del balance anual de la Laguna de Hule basados en isótopos.

Componentes del balance de agua y estimación isotópica	Estimaciones anuales
PL (mm)	4284
E (mm)	967
I_{GW} (%)	61.3 ± 8.1
I_{R} (%)	14.3 ± 5.9
I_{P} (%)	24.4 ± 8.4
E/I (%)	3.0 ± 1.3
τ (años)	0.39

Las observaciones del nivel de agua de la laguna ratificaron condiciones de un estado en equilibrio con variaciones en el nivel de agua en la salida de la laguna a $< 1 \text{ m}$, desde marzo (nivel de agua más bajo) hasta octubre (nivel de agua más alto). Durante la época seca, no se observó ninguna salida de la Laguna de Hule hacia el río Hule. Se determinó el tiempo de residencia anual

del agua, 0.39 años (~4.7 meses), basándose en las pérdidas anuales por evaporación de 967 mm (Cuadro 3). Sin embargo, las estimaciones estacionales del tiempo de residencia fueron de 1.07 años para la época seca y 0.60 años para la época lluviosa. La modelización isotópica anual de las mezclas bayesianas revela que las contribuciones relativas del agua hacia la laguna fueron de $(61.3 \pm 8.1) \%$, $(24.4 \pm 8.4) \%$ y $(14.3 \pm 5.9) \%$ para, agua subterránea, agua de lluvia y escorrentía respectivamente (Figura 13 y Figura 14).

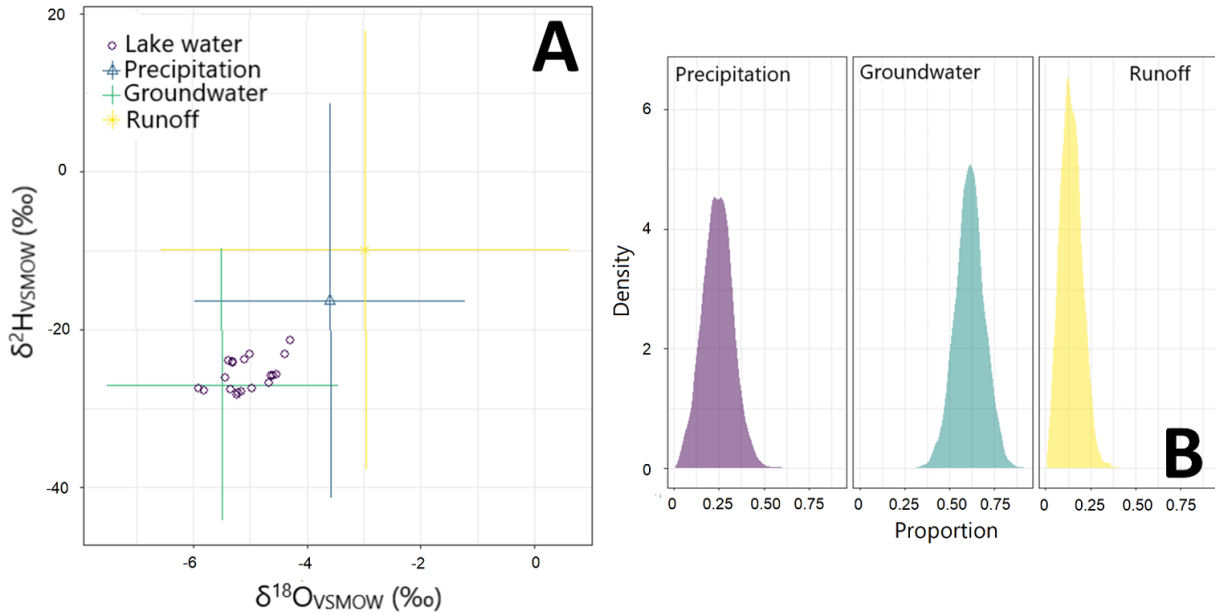


Figura 13. Contribución anual de agua hacia la Laguna de Hule. A) Diagrama isotópico dual para el agua de la laguna (círculos grises no rellenos) y valores promedio (barras de error) de tres miembros finales: precipitación (morado), agua subterránea (cian), y Río María Agilar (como “proxy” de la escorrentía de la cuenca superior, amarillo) B) Gráfico de densidad de las fuentes de contribución (como proporción) del agua subterránea, la precipitación y la escorrentía. Fuente: Esquivel-Hernández et al., 2024 (en revisión).

A pesar de las pérdidas por evaporación en la época seca, las salidas de agua de la Laguna de Hule están conectadas con caminos de flujos subsuperficiales, debido a la ausencia de salidas superficiales al Río Hule durante este periodo. Durante la época lluviosa, las salidas de agua de la laguna están relacionadas con los procesos de evaporación, los flujos de agua subterránea y las descargas hacia el Río Hule. En septiembre, se determinó la descarga volumétrica del canal que conecta la Laguna de Hule con el Río Hule. La estimación promedio de la descarga fue de $\sim 0.20 \text{ m}^3/\text{s}$ (200 L/s). Si se asume que la salida canalizada se presenta mayoritariamente a partir de mayo

a noviembre, entonces se estima que la salida promedio de agua de la Laguna de Hule es de 168 mm durante la época lluviosa.

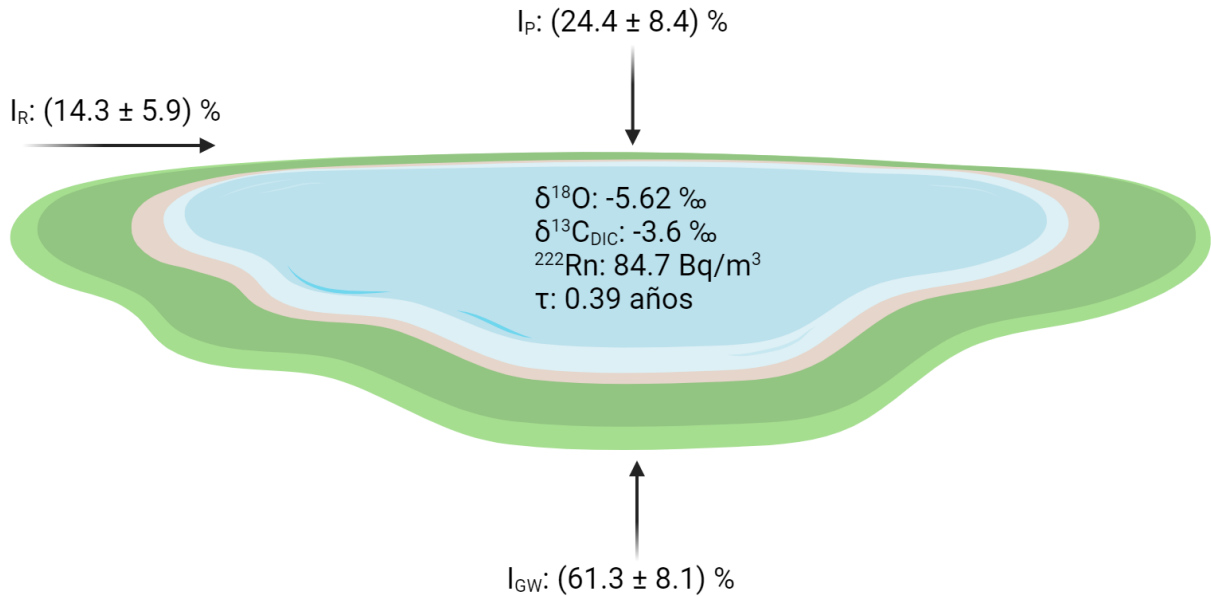


Figura 14. Diagrama esquemático de la relación anual entre los componentes del balance de agua isotópico de la Laguna Hule. Las entradas de agua están reportas como equivalentes de profundidad con base al área de la laguna $5.5 \times 10^5 \text{ m}^2$ y una zona de captación de $2.1 \times 10^7 \text{ m}^2$, donde los porcentajes de “ I_R ”, “ I_P ” y “ I_{GW} ” equivalen aproximadamente a 8490 mm, 4283 mm y 19715 mm respectivamente. Los valores de los isotopos estables del agua y el carbón (i.e., $\delta^{18}O$ y $\delta^{13}C_{DIC}$) y las concentraciones de ^{222}Rn están dados por el promedio registrado durante el tiempo de estudio. Esta figura se elaboró por medio de la página de BioRender.com.

4.2. Discusión de resultados

4.2.1. Esquema isotópico de la Laguna de Hule.

El balance isotópico de la Laguna de Hule demostró que la composición isotópica del agua constantemente refleja la entrada de flujos de agua subterránea (i.e. descargas de agua subterránea lacustre); contribuyendo con el $(61.3 \pm 8.1) \%$. Cabassi et al., (2014), reportó los valores isotópicos, del agua de la laguna, más recientes cuando realizaron el estudio biogeoquímico en marzo del 2010. A partir de estos, Cabassi, denotó que la gráfica de la composición isotópica del agua de la laguna se encontraba cerca de la GMWL, concluyendo que el agua de Laguna de Hule presenta un aporte meteórico principalmente. Los datos isotópicos obtenidos en la presente investigación

coinciden con lo reportado por Cabassi et al., (2014), y también brindaron el conocimiento necesario acerca de la hidrología regional de la laguna y la relevancia de los procesos de recarga de agua subterránea en el balance isotópico del maar. Según Jasechko & Taylor, (2015), la media de $\delta^{18}\text{O}$, presenta valores menores con respecto a los valores ponderados de $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación global.

Adicionalmente, en las zonas tropicales, como en América Central, donde la litología volcánica es común, la información isotópica he demostrado que las recargas de agua subterránea se basan meramente a intensas lluvias, donde las proporciones entre la precipitación y el agua subterránea (P/GW), presentan valores de $\delta^{18}\text{O} > 1$. Las relaciones P/GW para la Laguna de Hule, fueron calculadas tanto para las condiciones de época seca y época lluviosa, 3.2 y 1.2 respectivamente. Los valores obtenidos, concuerdan con la relación isotópica de P/GW cercana y mayor a 1, reportada por Sánchez-Murillo & Birkel (2016) para las tierras bajas del norte y del Caribe de Costa Rica, dando un indicio de una rápida recarga de agua subterránea. Esto se puede evidenciar específicamente durante la época seca, donde a pesar de la disminución de las entradas por precipitación (~ 24 % de la media anual de precipitación entre los meses de diciembre y abril), la composición isotópica de la laguna presentaba una gran similitud con la composición de las nacientes, indicando la entrada de agua proveniente de los acuíferos locales.

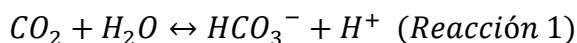
Las estimaciones de las pérdidas por evaporación asumieron un estado de equilibrio para ambas épocas. A pesar de ello, el nivel de la laguna presentó ligeras variaciones durante el año, con un cambio máximo de nivel <1 m. En general, debido a la alta humedad relativa, la constante temperatura y la radiación solar durante el periodo de estudio, las pérdidas por evaporación fueron relativamente estáticas tanto para la época seca como para la época lluviosa. La baja evaporación estimada en la laguna concuerda con la alta transpiración reportada por Iraheta et al. (2021) para las tierras bajas del Caribe de Costa Rica, con una proporción de transpiración-precipitación (T/P) de ~ 80 %.

La comparación entre la composición isotópica del agua subterránea y de la escorrentía del lago con la composición de la precipitación, determinó una alta influencia de la precipitación en la entrada del agua hacia la laguna, esto se debe a que las proporciones de $\delta^{18}\text{O}$ y de $\delta^2\text{H}$, para el agua subterránea y la escorrentía, fueron graficadas sobre la LMWL del área de estudio, Figura 9, (Gibson et al., 2016^a; Jones et al., 2005). En general, para lagos estratificados como es el caso de

la Laguna de Hule, es necesario, evaluar los volúmenes de agua y los intercambios del epilimnio y del hipolimnio por separado, con el fin de determinar si existe diferencia en sus respectivas composiciones isotópicas. Adicionalmente, la mezcla incompleta en lagos estratificados puede generar un incremento en el error de los cálculos del tiempo de residencia del agua (Gibson et al., 2022; Gat, 1995). En la Laguna de Hule, el agua del epilimnio y del hipolimnio, presentan una composición isotópica similar, por lo que disminuyó el sesgo potencial sobre la estimación del tiempo de residencia del agua debido a la estratificación de la composición isotópica.

4.2.2. Interacción del agua subterránea en la Laguna de Hule.

El uso de otros trazadores como $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, ^{222}Rn y el uso de la hidrogeoquímica, al igual que la observación basada en isótopos estables del agua, evidenciaron la entrada de agua subterránea hacia la laguna. Con el pH promedio de, ~6, observado en la Laguna de Hule, la alcalinidad era principalmente controlada por la presencia del ion bicarbonato (HCO_3^-), ya que la alcalinidad aportada por el ion carbonato (CO_3^{2-}), no influye en esta. A pesar de ello, es necesario tomar en cuenta la entrada de agua enriquecida con CO_2 hacia la laguna, la cual contribuye con el balance de DIC y reacciona para formar el ion HCO_3^- mediante la Reacción 1.



En general, la reacción amortiguadora de carbonato ocurre debido a la desgasificación de la descarga de agua subterránea o por la incorporación de CO_2 geogénico a través del fondo de la laguna, como fue previamente reportada por Cabassi et al. (2014). Winnick & Saccardi (2024), recientemente desarrollaron un marco cuantitativo para el papel amortiguador del carbonato en los flujos y los patrones de CO_2 y la composición estable de DIC. Dentro de los resultados que obtuvieron se identificó que la hidratación del CO_2 , es decir, la formación de HCO_3^- por medio de la Reacción 1, almacena eficazmente mayores niveles de CO_2 disuelto con respecto a lo predicho utilizando solamente la solubilidad del gas. Por lo tanto, la concentración de CO_2 que puede ser “almacenada” mediante la Reacción 1, incrementa con el aumento de la alcalinidad, por lo que existe una covariación sistemática entre la alcalinidad, la pCO_2 y la composición isotópica del DIC durante la desgasificación inicial del agua subterránea, conduciendo a valores cercanos a 0 ‰ de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Con base en esto, la composición iónica del agua confirma que la disolución de CO_2 presenta un papel importante en la química del agua de la Laguna de Hule, debido a que el HCO_3^-

fue el ion mayoritariamente en disolución (Figura 11). Durante la época lluviosa se logró observar un aumento sistemático en los valores de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (hasta de 2.8 ‰), en comparación con los valores reportados en la época seca (Figura 12). Esta observación, puede indicar una mayor desgasificación de CO_2 del agua subterránea durante la época lluviosa debido que al salir del sistema subsuperficial, este busque entrar en equilibrio con el lago.

La determinación de la concentración del ^{222}Rn en el lago, también brindan conocimiento del contexto hidrogeológico de la Laguna de Hule, en donde las entradas de agua subterránea hacia la laguna son distribuidas espacialmente. El promedio de la concentración de radón en la laguna fue de $\sim 200 \text{ Bq/m}^3$ y este fue 5 veces menor a las concentraciones respectivas de las nacientes y de los ríos cercanos a la laguna. Las altas concentraciones de ^{222}Rn medidas en las nacientes, las cuales fueron significativamente mayores con respecto a las concentraciones medidas en la Laguna de Hule y otras muestras de agua superficial recolectadas en las áreas con actividad hidrotermal alrededor del frente volcánico de Costa Rica, indican una rápida respuesta hidrológica del acuífero local, el cual presenta tiempos de transición similares a las nacientes poco profundas previamente reportadas en el acuífero de Barva (~ 1 año; Salas-Navarro et al., 2018). Así mismo, el acuífero de roca volcánica y fisurada local presenta una rápida respuesta con respecto a fuertes lluvias, la cual se puede evidenciar a partir de la relación isotópica de la precipitación y del agua subterránea y las concentraciones de ^{222}Rn distribuidas alrededor del área. Estas concentraciones de ^{222}Rn , son similares a las que se encontraron en las aguas superficiales, influenciadas por actividad hidrotermal (Figura 12B).

La combinación entre el balance de masa isotópico y el ^{222}Rn , permite la estimación de las tasas de descarga de agua subterránea así mismo como el tiempo de residencia en los distintos sistemas lacustres (Arnoux et al., 2017; Lou et al., 2018; Petermann et al., 2018). Durante el primer estudio, se decidió solamente implementar la aproximación basada en el mapeo de las concentraciones de ^{222}Rn y no aplicar el balance de masa del radón para la Laguna de Hule, debido a la complejidad que presenta el área volcánico-freática y a la potencial heterogeneidad de las descargas de agua subterránea hacia la laguna. A pesar de ello, es importante discutir el potencial de la implementación del balance de masa basado en ^{222}Rn , en la Laguna de Hule, para una futura investigación. Experimentos basados en el equilibrio sedimentario, son necesario para estimar los flujos de ^{222}Rn a través de la interfaz entre los sedimentos y el agua (Arnoux et al., 2017; Kluge et

al., 2012). Debido a la complejidad de las transformaciones biogeoquímicas reportadas en la laguna (Cabassi et al., 2014), se espera un grado de heterogeneidad significativo en los flujos de ^{222}Rn a través del fondo de la laguna. Además, experimentos basados en sedimentos, deben de llevarse a cabo utilizando muestras de puntos representativos de la laguna, con el fin de que se tomen en cuenta las diferencias espaciales (e.g., anchura de sedimentos y composición mineral).

A pesar de ello, es importante denotar que las concentraciones de ^{222}Rn en el agua subterránea local (i.e., nacientes), son más representativas que las concentraciones de ^{222}Rn encontradas en el fondo de la laguna, debido a los altos flujos de entrada de agua subterránea hacia la laguna indicados por el balance de masa isotópico y por las altas concentraciones de ^{222}Rn medidas en las nacientes con respecto a las del agua de la laguna (Cuadro 3). Sin embargo, el cálculo de los flujos de ^{222}Rn como el flujo de desgasificación en la superficie de la laguna, presentan una alta incertidumbre, esto debido a las altas paredes de la caldera y las pronunciadas pendientes que caracterizan a la Laguna de Hule, se espera la presencia de vientos con baja velocidad durante ciertos periodos (e.g., la época lluviosa). Dado que el flujo de evasión de ^{222}Rn dependen mayoritariamente de la velocidad del viento sobre la superficie de la laguna, se espera que los vientos de baja velocidad sobre la laguna limiten la presión del cálculo del intercambio de gases en la superficie de esta (Kluge et al., 2012).

Por último, la débil estratificación que presenta la Laguna de Hule también puede incluir una incertidumbre adicional a la aplicación global del balance de masa basado en ^{222}Rn , debido a que los coeficientes de difusividad del ^{222}Rn en agua dependen de la estratificación de la columna de agua (Kluge et al., 2012; Cuomo et al., 2012). Se considera que la aplicación de un balance de masa multicapa de ^{222}Rn permitiría generar una interesante aproximación para la Laguna de Hule (Arnoux et al., 2017). Adicionalmente, la rápida respuesta hidrológica de la Laguna y la entrada substancial de agua subterránea hacia la laguna, justificando el corto periodo de la variabilidad del análisis en la descarga de agua subterránea hacia la laguna (e.g., muestreo mensual del agua de la laguna).

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

La información brindada por los isótopos estables demostró la existencia de una variación estadísticamente significativa entre las diferentes aguas (i.e., precipitación, laguna, ríos y nacientes) durante época seca, mas en época lluviosa no se evidencio ninguna diferencia entre estas. Además, no se identificó diferencias estacionales con respecto a los valores isotópicos de la laguna. Adicionalmente, se logró determinar la predominancia de humedad en la Laguna de Hule, provocada por el Mar Caribe debido al incremento de la pendiente de la LMWL de 7.52 (época seca) a 8.30 (época lluviosa).

Respecto a las LEL, no se logró evidenciar diferencias estacionales para las nacientes, pero para los ríos, si se determinaron variaciones estaciones. Para el caso de la Laguna de Hule, la pendiente de la LEL de la laguna confirma mayores efectos de evaporación en la época seca que en la época lluviosa así como una mayor pérdida de agua por este mismo efecto a comparación a los sistemas hídricos aledaños. Adicionalmente la LEL de la laguna concluyen que esta presenta un aporte meteórico principalmente.

Con base en los resultados hidrogeoquímicos, se logró confirmar que el agua de la Laguna de Hule, es del tipo bicarbonatada cálcica y magnésica; siendo el bicarbonato el ion mayoritario en disolución. Además, no se determinó variación estacional alguna con respecto a la alcalinidad, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y a la composición iónica de la laguna, a pesar de que la alcalinidad del hipolimnio es ligeramente mayor a la alcalinidad del epilimio en ambas épocas y que existe una variación estacional del $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$. Adicionalmente, logró evidenciar que el agua de los ríos presenta mayor mineralización que el agua de las nacientes y de la laguna. Por otra parte, la prueba de “Mann-Whitney Rank Sum” no se identificó variación estacional alguna de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ para los ríos y las nacientes.

Se puede confirmar, que el mapeo de las actividades de ^{222}Rn a través del área de la laguna, también fue útil para identificar variaciones espaciales y temporales con base en las descargas de agua subterránea hacia la laguna. Las altas actividades de ^{222}Rn cerca de la salida de agua de la laguna durante la época seca, $(146.6 \pm 31.0) \text{ Bq/m}^3$, y en el flanco oeste de la laguna en la época lluviosa, $(163.4 \pm 39.5) \text{ Bq/m}^3$, logran identificar dichas variaciones.

El balance de masa basado en los isotopos estables, evidencio bajas tasas de la relación E/I para la época seca, $(3.2 \pm 1.8) \%$, como para la época lluviosa, $(2.9 \pm 1.0) \%$. Además, se logró identificar que el agua en la laguna presenta un tiempo de residencia mayor en la época seca (1.07 años) que en época lluviosa (0.60 años). Adicionalmente, se logró determinar que las salidas de agua de la laguna en época seca se deben a flujos subsuperficiales y en la época lluviosa, se deben procesos de evaporación, flujos de agua subterránea y a descargas hacia el Río Hule, (200 L/s), con promedio de salida total de 168 mm. Por otra parte, la modalización isotópica anual corrobora que el mayor ingreso de agua hacia la Laguna de Hule es debido a flujos de agua subterránea, $(61.3 \pm 8.1) \%$, seguido de agua de lluvia, $(24.4 \pm 8.4) \%$, y por último al agua proveniente de escorrentía, $(14.3 \pm 5.9) \%$.

La combinación de los isotopos estables del agua ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) y las mediciones del radioisótopo ^{222}Rn , pueden ser utilizados como herramientas complementarias para la estimación de entradas de agua subterránea hacia lagunas volcánicas (e.g., Laguna de Hule), a pesar de la complejidad limnológica e hidrogeológica que presentan estos sistemas lacustres. Además, la combinación de estas, lograron identificar que la laguna se encuentra estratificada por debajo de los 10 m y que el hipolimnio presenta un estado estacionario.

Las variaciones estacionales en el nivel del agua de la Laguna de Hule, cambio máximo de nivel <1 m, y su baja estratificación, indican que los cálculos del balance de masa presentaron una buena aproximación de los componentes de la laguna; esto se debe a que la descarga de agua subterránea hacia la laguna es sumamente mayor al cambio de volumen de la laguna y a que tanto el agua del epilimnio como el agua del hipolimnio, presentaron composiciones isotópicas similares.

El muestro isotópico de la laguna, también confirmo que en las áreas donde predominan litologías volcánicas, la recarga de agua subterránea esta mayoritariamente sesgada a intensas lluvias, lo cual se evidencia por medio de la similitud de la composición isotópica de la laguna con la de las nacientes en la época seca, a pesar de la disminución a entradas por precipitación. Por lo que esta puede ser un componente de gran importancia en el balance de masa hídrico.

La combinación de la composición isotópica del carbono inorgánico disuelto ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) y la hidrogeoquímica, confirmaron el importante papel que juegan las reacciones amortiguadoras de carbonatos en la química del agua de la Laguna de Hule; donde con base en el pH de la laguna, ~6, se puede evidenciar que la alcalinidad, se encuentra controlada por HCO_3^{2-} y el agua enriquecida con CO_2 . Además, se evidencio una relación proporcional entre las concentraciones de CO_2 “almacenadas” por las reacciones amortiguadoras de carbonato, la alcalinidad y $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, la cual permitieron seguir la dinámica estacional de la Laguna de Hule relacionada a una mayor desgasificación de CO_2 , proveniente del agua subterránea, durante la época lluviosa en comparación con la época seca.

Los resultados de este estudio brindaron información valiosa, la cual permite un mejor entendimiento de los balances de agua así como de los patrones de circulación de las cuencas de lagos volcánicos. Adicionalmente a ello, los resultados también pueden ser utilizados para la reconstrucción de la paleohidrología en los lagos tropicales los cuales se encuentran influenciados a los cambios globales.

CAPÍTULO VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adrian, R., O'Reilly, C. M., Zagarese, H., Baines, S. B., Hessen, D. O., Keller, W., Livingstone, D., Sommaruga, R., Straile, D., Van Donk, E., Weyhnmeyer G., & Winder, M. (2009). Lakes as sentinels of climate change. *Limnology and oceanography*, 54(6part2), 2283-2297.
2. Aggarwal, P. K., Froehlich, K. F., & Gat, J. R. (2005). *Isotopes in the water cycle*. Dordrecht: International Atomic Energy Agency (IAEA).
3. Alvarado, G., Soto, G., Pullinger, C., Escobar, R., Bonis, S., Escobar, D., & Navarro, M. (2007). Volcanic activity, hazards, and monitoring. *Central America: Geology, resources and hazards*, 2, 1155-1188.
4. Alvarado, G., Soto, G., Salani, F., Ruiz, P., & de Mendoza, L. (2011). The formation and evolution of Hule and Rio Cuarto maars, Costa Rica. *J. Volcano. Geotherm. Res.*, 201, 342-356
5. Albarède, F. (2009). *Geochemistry: an introduction*. Cambridge University Press.
6. Araque, M., Vásconez, M., Mancheno, A., Álvarez, C., Prehn, C., Cevallos, C. & Ortiz, L. (2019). Cuencas Hidrográficas.
7. Arciniega-Esparza, S., Birkel, C., Chavarría-Palma, A., Arheimer, B., & Breña-Naranjo, J. A. (2022). Remote sensing-aided rainfall–runoff modeling in the tropics of Costa Rica. *Hydrology and Earth System Sciences*, 26(4), 975-999. <https://doi.org/10.5194/hess-26-975-2022>
8. Arnoux, M., Gibert-Brunet, E., Barbecot, F., Guillon, S., Gibson, J., & Noret, A. (2017). Interactions between groundwater and seasonally ice-covered lakes: Using water stable isotopes and radon-222 multilayer mass balance models. *Hydrological processes*, 31(14), 2566-2581. <https://doi.org/10.1002/hyp.11206>
9. Artiola, J. F., Walworth, J. L., Musil, S. A., Crimmins, M. A., Brusseau, M. L., Pepper, I. L., & Gerba, C. P. (2019). Environmental and pollution science.
10. Barbieri, M. (2019). Isotopes in Hydrology and Hydrogeology. *Water*, 11(2), 291. <https://doi.org/10.3390/w11020291>
11. Beria, H., Larsen, J. R., Ceperley, N. C., Michelon, A., Vennemann, T., & Schaefli, B. (2018). Understanding snow hydrological processes through the lens of stable water isotopes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 5(6), e1311.

12. Béjar, M. V. (2004). *Hidrología*. Instituto Tecnológico de Costa Rica.
13. Betancourt, C., & Labaut, Y. (2013). La calidad fisicoquímica del agua en embalses, principales variables a considerar. *Revista Científica Agroecosistemas*, 1(1).
14. Beven, K. (2024). *Hydrologic Science*. Encyclopedia Britannica. <https://www.britannica.com/science/hydrologic-sciences>
15. Black, P. E. (1996). *Watershed hydrology*. CRC Press.
16. Broecker, W. S., Takahashi, T., Simpson, H. J., & Peng, T.-H. (1979). Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget. *Science*, 206(4417), 409–418. <https://doi.org/10.1126/science.206.4417.409>
17. Brusseau, M., Walker, D., & Fitzsimmons, K. (2019). Physical-chemical characteristics of water. In *Environmental and pollution science* (pp. 23-45). Academic Press.
18. Burkhardt, C., Buhler, L., Viertl, D. & Stora, T. (2021). New Isotopes for Treatment of Pancreatic Cancer in Collaboration with CERN: A Mini Review. *Frontiers in Medicine*, 8. DOI: 10.3389/fmed.2021.674656
19. Cabassi, J., Tassi, F., Mapelli, F., Borin, S., Calabrese, S., Rouwet, D., Chiodini, G., Marasco, R., Chouaia, B., Avino, R., Vaselli, O., Pecoraino, G., Capecchiacci, F., Bicocchi, G., Caliro, S., Ramírez, C. & Mora, R. (2014). Geosphere-Biosphere Interactions in Bio-Activity Volcanic Lakes: evidences from Hule and Río Cuarto (Costa Rica). *PLOS ONE*, 9(7). doi:10.1371/journal.pone.0102456
20. Carballo-Chaves, K., Villalobos-Forbes, M., Esquivel-Hernández, G., & Sánchez-Murillo, R. (2020). Isotope composition of carbon dioxide and methane in a tropical urban atmosphere. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5-6), 624-643. <https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1803855>
21. Chang, R. & Goldsby, K. (2017). *Química*, 12^{va} ed., México, Mc Graw Hill Education,
22. Chen, X., Wang, G., & Wang, F. (2018). Classification of stable isotopes and identification of water replenishment in the Naqu River basin, Qinghai-Tibet plateau. *Water*, 11(1), 46.
23. Clark, I., & Fritz, P. (1997). *Environmental isotopes in hydrogeology*. Boca Raton, Florida: Lewis.
24. Cole, J. J., Prairie, Y. T., Caraco, N. F., McDowell, W. H., Tranvik, L. J., Striegl, R. G., et al. (2007). Plumbing the global carbon cycle: Integrating inland waters into the terrestrial carbon budget. *Ecosystems*, 10(1), 172–185. <https://doi.org/10.1007/s10021-006-9013-8>

25. Colegio de Químicos de Costa Rica. (2021). *Actualización de tarifas de análisis*. <https://colegioquimicoscr.com/wp-content/uploads/2023/03/Tarifas-Analisis-quimicos.zip>
26. Cook, P., Wood, C., White, T., Simmons, C., Fass, T. & Brunner, P. (2008). Groundwater inflow to a shallow, poorly-mixed wetland estimated from a mass balance of radon. *Journal of Hydrology*, 354(1-4), 213-226.
27. Coplen, T., Herczeg, A. & Barnes, C. (2000). Isotope engineering—using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. In *Environmental tracers in subsurface hydrology* (pp. 79-110). Boston, MA: Springer US.
28. Capote, R., Běták, E., Carlson, B. V., Choi, H. D., Ignatyuk, A., Menapace, E., ... & Tarkanyi, F. T. (2007). IAEA coordinated research programme: nuclear data for the production of therapeutic radionuclides. In *International Conference on Nuclear Data for Science and Technology* (pp. 1367-1370). EDP Sciences.
29. Clark, I. & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC press.
30. Corrales, J. L., Sánchez-Murillo, R., Esquivel-Hernández, G., Herrera, E., & Boll, J. (2016). Tracking the water fingerprints of Cocos Island: a stable isotope analysis of precipitation, surface water, and groundwater. *Revista de Biología Tropical*, 64(S1), 105-120. <https://doi.org/10.15517/rbt.v64i1.23420>
31. Cuomo, A., Guadagnolo, D., Guida, D., Guida, M., Paschke, A., Schubert, M., & Siervo, V. (2012). Quantitative Assessment of Radon-222 Degassing Phenomenon from the Investigation of Groundwater/Surface water Interaction (GSI) processes in Shallow Turbulent Rivers in Campania region, Southern Italy. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (p. 11847).
32. Craig, H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et cosmochimica acta*, 12(1-2), 133-149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90024-8)
33. Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
34. Craig, H., & Gordon, L. (1965). Deuterium and oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In E. Ongiorgi (Ed.), *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*, Laboratorio di Geologia Nucleare. Italy: Pisa.
35. Cutter, G. (2005), Biogeochemistry: now and into the future. En *Geobiology: Objectives, Concepts, Perspectives*; Noffke, N.; Elsevier: Amsterdam, 191-198.

36. Dabrowski, J. S., Charette, M. A., Mann, P. J., Ludwig, S. M., Natali, S. M., Holmes, R. M., ... & Henderson, P. B. (2020). Using radon to quantify groundwater discharge and methane fluxes to a shallow, tundra lake on the Yukon-Kuskokwim Delta, Alaska. *Biogeochemistry*, *148*(1), 69-89.
37. Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, *16*(4), 436–468. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1964.tb00181.x>.
38. Davie, T. (2019). *Fundamentals of hydrology*. Routledge.
39. Daya, P. (2012). *What are Isotopes?*. International Atomic Energy Agency. <https://www.iaea.org/newscenter/news/what-are-isotopes>
40. Doctor, D. H., Kendall, C., Sebestyen, S. D., Shanley, J. B., Ohte, N., & Boyer, E. W. (2008). Carbon isotope fractionation of dissolved inorganic carbon (DIC) due to outgassing of carbon dioxide from a headwater stream. *Hydrological Processes: An International Journal*, *22*(14), 2410-2423.
41. Domenico, P. A., & Schwartz, F. W. (1997). *Physical and chemical hydrogeology*. John Wiley & sons.
42. Dörr, H., Kromer, B., Levin, I., Münnich, K. O., & Volpp, H. J. (1983). CO₂ and radon 222 as tracers for atmospheric transport. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, *88*(C2), 1309-1313
43. Drake, T. W., Raymond, P. A., & Spencer, R. G. M. (2018). Terrestrial carbon inputs to inland waters: A current synthesis of estimates and uncertainty. *Limnology and Oceanography Letters*, *3*(3), 132–142. <https://doi.org/10.1002/lol2.10055>
44. Emblanch, C., Zuppi, G. M., Mudry, J., Blavoux, B., & Batiot, C. (2003). Carbon 13 of TDIC to quantify the role of the unsaturated zone: the example of the Vaucluse karst systems (Southeastern France). *Journal of hydrology*, *279*(1-4), 262-274.
45. Esquivel, G., Sánchez, R., Quesada, A., Mosquera, G., Birkel, C. & Boll, J. (2018). Insight into the stable isotopic composition of glacial lakes in a tropical alpine ecosystem: Chirripo, Costa Rica. *Hydrological Processes*, *32*, 3588-3603. DOI: 10.1002/hyp.13286
46. Esquivel-Hernández, G., Sánchez-Murillo, R., Birkel, C., Good, S. P., & Boll, J. (2017). Hydroclimatic and ecohydrological resistance/resilience conditions across tropical biomes of Costa Rica. *Ecohydrology*, *10*(6), e1860. <https://doi.org/10.1002/eco.1860>

47. Esquivel-Hernández, G., Sánchez-Murillo, R., Vargas-Salazar, E., & Quesada-Román, A. (2022). Water stable isotopes reveal the hydrological response of Costa Rican glacial lakes to climate variability. *Journal of South American Earth Sciences*, *120*, 104091. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.104091>
48. Froehlich, K., Gibson, J. & Aggarwal P. (2002). Deuterium excess in precipitation and its climatological significance. Study of environmental change using isotope techniques. C&S Papers Series 13/P. Vienna (Austria): International Atomic Energy Agency.
49. Froehlich, K., Gibson, J., & Aggarwal, P. (2002). *Deuterium excess in precipitation and its climatological significance* (No. IAEA-CSP--13/P).
50. Garriga, A., Lubin, P., Merino, J. M.; Padilla, M.; Recio, P.; Suárez, J. (2010). Introducción Al Análisis de Datos; Editorial UNED: Madrid, España.
51. Gat, J., & Gonfiantini, R. (1981). Stable isotope hydrology. Deuterium and oxygen-18 in the water cycle. A monograph prepared under the aegis of the IAEA/UNESCO working group on nuclear techniques in hydrology of the international hydrological programme.
52. Gibson, J., Edwards, T., Bursey, G., & Prowse, T. (1993). Estimating evaporation using stable isotopes: quantitative results and sensitivity analysis for two catchments in Northern Canada. *Hydrology Research*, *24*(2-3), 79-94. <https://doi.org/10.2166/nh.1993.0015>
53. Gibson, J. J., & Edwards, T. W. D. (2002). Regional water balance trends and evaporation-transpiration partitioning from a stable isotope survey of lakes in northern Canada. *Global Biogeochemical Cycles*, *16*(2). <https://doi.org/10.1029/2001gb001839>
54. Gibson, J. J., Birks, S. J., & Edwards, T. W. D. (2008). Global prediction of δA and $\delta 2H$ - $\delta 18O$ evaporation slopes for lakes and soil water accounting for seasonality. *Global Biogeochemical Cycles*, *22*(2). <https://doi.org/10.1029/2007gb002997>
55. Gibson, J. J., & Reid, R. (2014). Water balance along a chain of tundra lakes: A 20-year isotopic perspective. *Journal of Hydrology*, *519*, 2148-2164. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.10.011>
56. Gibson, J., Birks, S., & Yi, Y. (2016a). Stable isotope mass balance of lakes: a contemporary perspective. *Quaternary Science Reviews*, *131*, 316-328. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.04.013>
57. Gibson, J., Birks, S., Yi, Y., Moncur, M., & McEachern, P. (2016b). Stable isotope mass balance of fifty lakes in central Alberta: Assessing the role of water balance parameters

- indetermining trophic status and lake level. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 6, 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2016.01.034>
58. Göcke, K. (1996). Basic morphometric and limnological properties of Laguna Hule, a caldera lake in Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 44(3), 537-548.
 59. Golterman, H., Clymo, R. & Ohnstad M. (1978). *Methods for Physical & Chemical Analysis of Fresh Waters*. IBP Handbook No 8, Blackwell Scientific Publications, pp 58-64 & 186-194.
 60. Gröning, M., Lutz, H. O., Roller-Lutz, Z., Kralik, M., Gourcy, L., & Pölsenstein, L. (2012). A simple rain collector preventing water re-evaporation dedicated for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ analysis of cumulative precipitation samples. *Journal of hydrology*, 448, 195-200.
 61. Govan, E., Jackson, A. L., Inger, R., Bearhop, S., & Parnell, A. C. (2023). *simmr*: A package for fitting stable isotope mixing models in R. *arXiv preprint arXiv:2306.07817*.
 62. Guiseppe, V., Elliott, S., Hime, A., Rielage, K., & Westerdale, S. (2011). A radon progeny deposition model. *In AIP Conference Proceedings* (Vol. 1338, No. 1, pp. 95-100). American Institute of Physics
 63. Güler, C., Thyne, G. D., McCray, J. E., & Turner, K. A. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology journal*, 10, 455-474.
 64. Haberyan, K. & Horn, S. (1999). Chemical and physical characteristics of seven volcanic lakes in Costa Rica. *BRENESIA*, 51, 85-95. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.04.041>
 65. Haberyan, K. A., Horn, S. P., & Umaña V, G. (2003). Basic limnology of fifty-one lakes in Costa Rica. *Revista de Biología Tropical*, 51(1), 107-122.
 66. Hernández, K. (2022). Caracterización física, química y microbiológica del agua en el acuífero Poás para el establecimiento de una relación con las zonas de vulnerabilidad a la contaminación hidrogeológica. [Tesis de Licenciatura]. Universidad Nacional.
 67. Horita, J., & Wesolowski, D. J. (1994). Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16), 3425-3437. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90096-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90096-5).
 68. Horn, S. & Haberyan K. (2016). The Montane Cloud Forests of the Volcanic Cordilleras. Kappelle, M. (Ed). *Costa Rican Ecosystems*. The University of Chicago Press.

69. Horn, S. (2001). The age of the Laguna Hule explosion crater, Costa Rica, and the timing of subsequent tephra eruptions: evidence from lake sediments. *Rev. Geog. Am. Cent.*, 24, 57-66.
70. Horn, S., & Haberyan, K. (1993). Physical and chemical properties of Costa Rican lakes. *RESEARCH AND EXPLORATION*, 9, 86-86.
71. Iglesias, C., & Taboada, J., 2014: Radon in Galicia. *Procedia Earth and Planetary Science*, 8: 70-74.
72. Instituto Meteorológico Nacional (IMN). (s.f.). 3.7. *Región Caribe*. <https://www.imn.ac.cr/documents/10179/31165/VertienteCaribe.pdf/acd336b0-9c69-444a-9316-f168945c9a6d>
73. International Atomic Energy Agency (IAEA). (s.f.). *Deuterium excess*. <http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/userupdate/description/Precip6.html>
74. Iraheta, A., Birkel, C., Benegas, L., Ríos, N., Sánchez-Murillo, R., & Beyer, M. (2021). A preliminary isotope-based evapotranspiration partitioning approach for tropical Costa Rica. *Ecohydrology*, 14(5), e2297.
75. Jasechko, S., Sharp, Z., Gibson, J., Birks, S., Yi, Y., & Fawcett, P. (2013). Terrestrial water fluxes dominated by transpiration. *Nature*, 496(7445), 347-350.
76. Jasechko, S. & Taylor, R. (2015). Intensive rainfall recharges tropical groundwaters. *Environmental Research Letters*, 10(12), 124015.
77. Jobbágy, V., Altizoglou, T., Malo, P., Tanner, V., & Hult, M. (2017). A brief overview on radon measurements in drinking water. *Journal of environmental radioactivity*, 173, 18-24.
78. Jobbágy, V., Stroh, H., Marissens, G., & Hult, M. (2019). Comprehensive study on the technical aspects of sampling, transporting and measuring radon-in-water. *Journal of environmental radioactivity*, 197, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.11.012>
79. Jones, M. D., Leng, M. J., Roberts, C. N., Türkeş, M., & Moyeed, R. (2005). A coupled calibration and modelling approach to the understanding of dry-land lake oxygen isotope records. *Journal of Paleolimnology*, 34, 391-411.
80. Kluge, T., Ilmberger, J., Von Rohden, C. & Aeschbach, W. (2007). Tracing and quantifying groundwater inflow into lakes using radon-222. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 4(3), 1519-1548.

81. Kluge, T., Von Rohden, C., Sonntag, P., Lorenz, S., Wieser, M., Aeschbach-Hertig, W., & Ilmberger, J. (2012). Localising and quantifying groundwater inflow into lakes using high-precision ^{222}Rn profiles. *Journal of Hydrology*, 450, 70-81. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.05.026>
82. Koren'kov, D. & Faust, K. (1977). Applications of stable isotopes in agriculture. In *Stable isotopes in the life sciences*.
83. Kruskal, W. H., & Wallis, W. A. (1952). Use of ranks in one-criterion variance analysis. *Journal of the American statistical Association*, 47(260), 583-621.
84. Lawton, R., Lawton, M., Lawton, M. & Daniels, J. (2016). The Montane Cloud Forests of the Volcanic Cordilleras. Kappelle, M. (Ed). *Costa Rican Ecosystems*. The University of Chicago Press.
85. Linacre, E. T. (1977). A simple formula for estimating evaporation rates in various climates, using temperature data alone. *Agricultural meteorology*, 18(6), 409-424. [https://doi.org/10.1016/0002-1571\(77\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0002-1571(77)90007-3)
86. Lloyd, J. & Heathcote, J. (1985). *Natural inorganic hydrochemistry in relation to ground water*. Clarendon Press, United States.
87. López, R. & Patrón, E. R. (2013). Cuencas hidrográficas. Fundamentos y perspectivas para su manejo y gestión.
88. Luo, X., Kuang, X., Jiao, J. J., Liang, S., Mao, R., Zhang, X., & Li, H. (2018). Evaluation of lacustrine groundwater discharge, hydrologic partitioning, and nutrient budgets in a proglacial lake in the Qinghai–Tibet Plateau: using ^{222}Rn and stable isotopes. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(10), 5579-5598.
89. Mabit, L., Bernard, C., Lee Zhi Yi, A., Fulajtar, E., Dercon, G., Zaman, M., ... & Heng, L. (2018). Promoting the use of isotopic techniques to combat soil erosion: An overview of the key role played by the SWMCN Subprogramme of the Joint FAO/IAEA Division over the last 20 years. *Land degradation & development*, 29(9), 3077-3091.
90. Madrigal-Solís, H., Jiménez-Gavilán, P., Vadillo-Pérez, I., Fonseca-Sánchez, A., Quesada-Hernández, L., Sánchez-Gutiérrez, R., Calderón, H. & Pardo-Vargas, C. (2020). Application of hydrogeochemistry and isotopic characterization for the assessment of recharge in a volcanic aquifer in the eastern region of central Costa Rica. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 56(5-6), 446-464.

91. Martin, L. C., Blard, P. H., Lavé, J., Jomelli, V., Charreau, J., Condom, T., ... & Keddadouche, K. (2020). Antarctic-like temperature variations in the Tropical Andes recorded by glaciers and lakes during the last deglaciation. *Quaternary Science Reviews*, 247, 106542.
92. Masse-Dufresne, J., Barbecot, F., Baudron, P., & Gibson, J. (2021). Quantifying floodwater impacts on a lake water budget via volume-dependent transient stable isotope mass balance. *Hydrology and Earth System Sciences*, 25(6), 3731-3757.
93. Michelutti, N., Labaj, A. L., Grooms, C., & Smol, J. P. (2016). Equatorial mountain lakes show extended periods of thermal stratification with recent climate change. *Journal of Limnology*, 75(2).
94. Miller, N. & Miller C. 2002. Estadística y Quimiometría para Química Analítica. Ed.
95. Mook, W. (Ed.). (2001). Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications.
96. Moreno, V., Bach, J., Baixeras, C., & Font, L., 2014: Radon levels in groundwaters and natural radioactivity in soils of the volcanic region of La Garrotxa, Spain. *Journal of environmental radioactivity*, 128: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.10.021>
97. National Isotope Development Center (NIDC). (s.f.). *Applications*. <https://www.isotopes.gov/applications>
98. National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). (s.f.). *What is a watershed ?* <https://oceanservice.noaa.gov/facts/watershed.html>
99. Novoa, Z. (2011). *Qué es una cuenca hidrológica ?* (1^{ra} ed.). Sociedad Geográfica de Lima.
100. Ortega, L. & Gil, L. (2019). *Isotope hydrology: an overview*. https://www.iaea.org/sites/default/files/publications/magazines/bulletin/bull60-1/6010405_corr.pdf
101. Ortega, L., Manzano, M., Custódio, E., Hornero, J., & Rodríguez-Arévalo, J. (2015). Using ²²²Rn to identify and quantify groundwater inflows to the Mundo River (SE Spain). *Chemical Geology*, 395, 67–79. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.002>
102. Ortega, L., Miller, J., Araguás, L., Zabala, M., Vives, L., Mira, A., Rodríguez, L., Heredia, J., Armengol, S. & Manzano, M. (2022). Untavelling groundwater and Surface water sources in the Estereos del Iberá Wetland Area: An isotopic approach. *Sci. Total Environ.*, 846, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.157475>

103. Parnell, A., & Inger, R. (2016). Stable isotope mixing models in R with simmr. <https://cran.r-project.org/web/packages/simmr/vignettes/simmr.html>
104. Penman, H. L. (1948). Natural evaporation from open water, bare soil and grass. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 193(1032), 120-145. <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0037>
105. Pennsylvania Department of Environmental Protection (PADEP). (2014). *Radon in water*. <https://www.dep.pa.gov/Business/RadiationProtection/RadonDivision/Monitoring/Documents/2940-FS-DEP4429.pdf>
106. Peralta Vital, J. L., Gil Castillo, R., & Molerio Leon, L. (2007). Isotope hydrology application in Cuba for assessment of water resource management in the most important basin of Havana City. In *Advances in isotope hydrology and its role in sustainable water resources management (IHS-2007). Proceedings of a symposium. Vol. 2*.
107. Peralta, J., Gil, R., Dapeña, C., Valdez, L., Olivera, J. & Morejón, Y. (2015). Hidrología isotópica, herramienta nuclear para la gestión sostenible del recurso hídrico. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, 36(1), 57-72.
108. Petermann, E., Gibson, J., Knöller, K., Pannier, T., Weiß, H. & Schubert, M. (2018). Determination of groundwater discharge rates and water residence time of groundwater-fed lakes by stable isotopes of water (^{18}O , ^2H) and radon (^{222}Rn) mass balances. *Hydrological Processes*, 32(6), 805-816. DOI: 10.1002/hyp.11456.
109. Pfahl, S., & Sodemann, H. (2014). What controls deuterium excess in global precipitation? *Climate of the Past*, 10(2), 771-781.
110. Piper, A. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses- *Transactions, American Geophysical Union*, 25(6), 914. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
111. Ramirez, E. & Camacho, L. (1991). Estudio limnológico preliminar de la laguna Hule, Costa Rica. *Uniciencia*, 17-25.
112. Ramírez, E., & Camacho, L. (1991). Estudio Limnológico preliminar de la Laguna Hule, Costa Rica. *Uniciencia*, 8(1), 17-25.

113. Raymond, P. A., Hartmann, J., Lauerwald, R., Sobek, S., McDonald, C., Hoover, M., et al. (2013). Global carbon dioxide emissions from inland waters. *Nature*, 503(7476), 355–359. <https://doi.org/10.1038/nature12760>
114. Revelle, R., & Suess, H. E. (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades. *Tellus*, 9(1), 18–27. <https://doi.org/10.1111/j.2153-3490.1957.tb01849.x>
115. Rice, E., Bridgewater, L., & American Public Health Association (Eds.). (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 10). Washington, DC: American public health association.
116. Rodell, M., Famiglietti, J. S., Wiese, D. N., Reager, J. T., Beaudoin, H. K., Landerer, F. W., & Lo, M. H. (2018). Emerging trends in global freshwater availability. *Nature*, 557(7707), 651-659.
117. Romanelli, A., Quiroz, O., Martinez, D., Massone, H. & Escalante, A. (2014). Hydrogeochemistry and isotope techniques to determine water interactions in groundwater-dependent shallow lakes, Wet Pampa Plain, Argentina. *Environ. Earth, Sci.*, 71, 195-1966. DOI: 10.1007/s12665-013-2601-y
118. Salani, F. & Alvarado, G. (2010). El maar poligenético de Hule (Costa Rica). Revisión de su estratigrafía y edades. *Rev. Geog. Am. Cent.*, 43, 97-118.
119. Salas-Navarro, J., Sánchez-Murillo, R., Esquivel-Hernández, G., & Corrales-Salazar, J. L. (2019). Hydrogeological responses in tropical mountainous springs. *Isotopes in environmental and health studies*, 55(1), 25-40.
120. Salas, J., Govindaraju, R., Anderson, M., Arabi, M., Francés, F., Suarez, W., Lavado, W. & Green, T. R. (2014). Introduction to hydrology. *Modern water resources engineering*, 1-126.
121. Salem, Z. E., Sakura, Y., & Aslam, M. M. (2004). The use of temperature, stable isotopes and water quality to determine the pattern and spatial extent of groundwater flow: Nagaoka area, Japan. *Hydrogeology Journal*, 12, 563-575.
122. Sánchez, R., Brooks, E., Elliot, W. & Boll, J. (2015): Isotope hydrology and baseflow geochemistry in natural and human-altered watersheds in the Inland Pacific Northwest, USA. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, DOI: 10.1080/10256016.2015.1008468

123. Sánchez, R., Gastezzi, P., Sánchez, R., Esquivel, G., Périz, R., & Poca, M. (2022). Exploring dissolved organic carbon variations in a high elevation tropical peatland ecosystem: Cerro de la Muerte, Costa Rica. *Frontiers in Water*, 3, 742780. <https://doi.org/10.3389/frwa.2021.742780>
124. Sánchez-Murillo, R., & Birkel, C. (2016). Groundwater recharge mechanisms inferred from isoscapes in a complex tropical mountainous region. *Geophysical Research Letters*, 43(10), 5060-5069. <https://doi.org/10.1002/2016gl068888>
125. Sánchez-Murillo, R., Montero-Rodríguez, I., Corrales-Salazar, J., Esquivel-Hernández, G., Castro-Chacón, L., Rojas-Jiménez, L., Vargas-Viquez, J., Gazel, E. & Boll, J. (2022). Deciphering complex groundwater age distributions and recharge processes in a tropical and fractured volcanic multi-aquifer system. *Hydrological Processes*, 36(3), e14521. <https://doi.org/10.1002/hyp.14521>
126. Schallenberg, M., de Winton, M. D., Verburg, P., Kelly, D. J., Hamill, K. D., & Hamilton, D. P. (2013). Ecosystem services of lakes. *Ecosystem services in New Zealand: conditions and trends*. Manaaki Whenua Press, Lincoln, 203-225.
127. Schmidt, A., Stringer, C. E., Haferkorn, U., & Schubert, M. (2009). Quantification of groundwater discharge into lakes using radon-222 as naturally occurring tracer. *Environmental Geology*, 56, 855-863.
128. Schubert, M., Brueggemann, L., Knoeller, K., & Schirmer, M. (2011). Using radon as an environmental tracer for estimating groundwater flow velocities in single-well tests. *Water Resources Research*, 47(3). doi:10.1029/2010WR009572.
129. Schulte, P., Van Geldern, R., Freitag, H., Karim, A., Négrel, P., Petelet-Giraud, E., ... & Barth, J. A. (2011). Applications of stable water and carbon isotopes in watershed research: Weathering, carbon cycling, and water balances. *Earth-Science Reviews*, 109(1-2), 20-31.
130. Şen, Z. (2015). Groundwater Quality. Şen, Z., (Ed.), In *Practical and Applied Hydrogeology* (pp. 279-339). Elsevier: Oxford
131. Skrzypek, G., Mydłowski, A., Dogramaci, S., Hedley, P., Gibson, J., & Grierson, P. (2015). Estimation of evaporative loss based on the stable isotope composition of water using Hydrocalculator. *Journal of Hydrology*, 523, 781–789.

132. Strydom, T., Nel, J., Nel, M., Petersen, R. & Ramjukadh, C. (2021). The use of Radon (Rn222) isotopes to detect groundwater discharge in streams draining Table Mountain Group (TMG) aquifers. *Water SA*, 47(2), 194-199. <https://doi.org/10.17159/wsa/2021.v47.i2.10915>
133. Tassi, F., Vaselli, O., Fernandez, E., Duarte, E., Martinez, M., Delgado, A. & Bergamashi, F. (2009). Morphological and geochemical features of cráter lakes in Costa Rica: an overview. *J. Limnol.*, 68(2), 193-206. DOI: 10.3274/JL09-68-2-04
134. Topping, J. (1972). *Errors of observation and their treatment* (Fourth ed.). London, UK: Chapman and Hall. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6928-8>
135. Umaña, G. (1990). Limnología básica de la Laguna del Barva. *Revista de Biología Tropical*, 38(2), 431-435.
136. Umaña, G. (1993). The planktonic community of Laguna Hule, Costa Rica. *Revista de biología tropical*, 41(3A), 499-507.
137. Umaña, G. (2001). Limnology of Botos Lake, a tropical crater lake in Costa Rica. *Revista de biología tropical*, 49(S2), 1-10.
138. Umaña, G. (2010). Comparison of basic limnological aspects of some crater lakes in the Cordillera Volcánica Central, Costa Rica. *Revista Geológica de América Central*, (43).
139. United States Geological Survey (USGS). (2018). *Evapotranspiration and the Water Cycle*. <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/evapotranspiration-and-water-cycle#overview>
140. Valenzuela, L., Ramírez-Hernández, J., & Palomares, R. B. (2013). Composición isotópica del agua subterránea y su relación con la salinidad en el valle de san luis río colorado en sonora, México. *Información tecnológica*, 24(2), 57-66.
141. Vasistha, P., & Ganguly, R. (2020). Water quality assessment of natural lakes and its importance: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 32, 544-552.
142. Verburg, P., Hecky, R. E., & Kling, H. (2003). Ecological consequences of a century of warming in Lake Tanganyika. *Science*, 301(5632), 505-507.
143. Villon, M. (2022). *Hidrología*. (2da ed.). Editorial Tecnologica de Costa Rica
144. Vincent, W. (2018). *Lakes: A very short introduction* (Vol. 547). Oxford University Press.

145. Vollenweider, R. (1974). Primary production in aquatic environments, IBP Handbook No 12, Blackwell Scientific Publications, pp 54-59
146. Vystavna, Y., Harjung, A., Monteiro, L. R., Matiatos, I., & Wassenaar, L. I. (2021). Stable isotopes in global lakes integrate catchment and climatic controls on evaporation. *Nature Communications*, 12(1), 7224.
147. Vystavna, Y., Harjung, A., Monteiro, L. R., Matiatos, I., & Wassenaar, L. I. (2021). Stable isotopes in global lakes integrate catchment and climatic controls on evaporation. *Nature Communications*, 12(1), 7224.
148. Wang, W., Lee, X., Xiao, W., Liu, S., Schultz, N., Wang, Y., ... & Zhao, L. (2018). Global lake evaporation accelerated by changes in surface energy allocation in a warmer climate. *Nature Geoscience*, 11(6), 410-414.
149. Water Science School. (2019). What is Hydrology? United States Geology Service (USGS). <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/what-hydrology#:~:text=Hydrology%20is%20the%20study%20of%20water>
150. Weiss, W., Zapf, T., Baitter, M., Kromer, B., Fischer, K. H., Schlosser, P., Schlosser, P. & Münnich, K. (1983). Subsurface horizontal water transport and vertical mixing in Lake Constance traced by radon-222, tritium, and other physical and chemical tracers. *Isotope Hydrology*, 43-54.
151. Whorley, S. B., & Wehr, J. D. (2022). Periphyton C and N stable isotopes detect agricultural stressors in low-order streams. *Freshwater Science*, 41(1), 153-166.
152. Winnick, M. J., & Saccardi, B. (2024). Impacts of Carbonate Buffering on Atmospheric Equilibration of CO₂, δ¹³CDIC, and Δ¹⁴CDIC in Rivers and Streams. *Global Biogeochemical Cycles*, 38(2), e2023GB007860.
153. Woolway, R. I., Kraemer, B. M., Lenters, J. D., Merchant, C. J., O'Reilly, C. M., & Sharma, S. (2020). Global lake responses to climate change. *Nature Reviews Earth & Environment*, 1(8), 388-403.
154. Wu, Y., Wen, X. & Zhang, Y. (2004). Analysis of the exchange of groundwater and river water by using Radon-222 in the middle Heihe Basin of northwestern China. *Environmental Geology*, 45, 647-653.

155. Zahorowski, W., Chambers, S., & Henderson, A. (2004). Ground based radon-222 observations and their application to atmospheric studies. *Journal of environmental radioactivity*, 76(1-2), 3-33.
156. Zhang, W., Cheng, B., Hu, Z., An, S., Xu, Z., Zhao, Y., ... & Xu, Q. (2010). Using stable isotopes to determine the water sources in alpine ecosystems on the east Qinghai-Tibet plateau, China. *Hydrological Processes*, 24(22), 3270-3280.
157. Zongyu, C., Zhenlong, N., Zhaoji, Z., Jixiang, Q., & Yunju, N. (2005). Isotopes and sustainability of ground water resources, North China Plain. *Groundwater*, 43(4), 485-493.