

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Caracterización Hidrogeoquímica Del Agua Subterránea De La Parte Suroccidental De La Cuenca De México

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Ciencias de la Tierra

P R E S E N T A :

Leonardo Monroy Díaz

TUTOR

M. en I. Adriana Palma Nava



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2022



Universidad Nacional Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor. Dedicatoria A Samuel, quien me recuerda como disfrutar la vida al irla descubriendo a mi lado. A mis padres, por el apoyo que siempre me han dado, durante mi vida y formación profesional. A mis hermanos, quienes siempre han estado conmigo.

Agradecimientos

Gracias a la M. en I. Adriana Palma Nava, por su paciencia, apoyo, guía y motivación durante la realización de mi tesis. Agradezco a mis padres su apoyo y motivación para continuar mis estudios y llegar a este momento de mi vida académica. Gracias a compurcit por ayudarme cuando lo necesito. A mi familia y amigos (especialmente a Alejandra, Antoine, Elisa, Marí y Pahoe) por estar presentes aportando buenas cosas a mi vida, por los buenos momentos y diversas emociones que siempre me provocan. Finalmente, gracias a la Universidad, a la Facultad de Ciencias y al Instituto de Ingeniería, dónde he aprendido sobre la ciencia y la vida, dónde adquirí nuevas habilidades y donde viví muchas experiencias.

Resumen

Con el fin de caracterizar el agua subterránea de la parte suroccidental de la Cuenca de México (CM) e identificar los procesos dominantes asociados a su evolución hidrogeoquímica se analizó un conjunto de datos fisicoquímicos obtenido de 38 sitios de estudio ubicados en la parte suroccidental de la CM. Los muestreos se realizaron entre los años 2018 - 2019 y la base de datos correspondiente fue proporcionada por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). En la base de datos proporcionada se incluyen 32 parámetros, entre ellos; pH, temperatura, STD, oxígeno disuelto, iones y elementos mayoritarios, minoritarios y traza. Como parte de la caracterización del agua subterránea se determinaron índices de saturación, los cuales mostraron la existencia de importantes aportes de Fe en todos los sitios de muestreo. Así como la relevancia de diversos silicatos en la mayor parte del área de estudio y de carbonatos en la parte central de la misma. Por otra parte, se realizó análisis de componentes principales buscando reducir la dimensión del conjunto de datos original y de esta manera simplificar el análisis de conglomerados. El análisis de conglomerados tuvo como objetivo agrupar los sitios de muestreo de manera que la caracterización del agua subterránea estuviera basada en dichos grupos. La información obtenida por análisis de conglomerados permitió clasificar los sitios de muestreo en cuatro grupos. Asociados a estos se identificaron procesos de intercambio iónico, hidrolisis de silicatos, alteración de carbonatos, disolución y mezcla de aguas. Se identificó que el agua del área está asociada a flujos locales e intermedios y que la calidad química que predomina es excelente y buena.

Índice general

Ag	grade	ecimier	ntos	II
Re	esum	en		III
1.	Intr	oducci	ión	1
	1.1.	Genera	alidades	1
		1.1.1.	Agua subterránea	1
		1.1.2.	El agua subterránea en la Hidrósfera	3
		1.1.3.	Estudio del agua subterránea	5
		1.1.4.	Aspectos sobre calidad del agua	6
	1.2.	Hidrog	geoquímica	8
		1.2.1.	Análisis de aguas subterráneas	8
		1.2.2.	Visualización de datos hidrogeoquímicos	16
		1.2.3.	Evolución natural de las aguas subterráneas	22
		1.2.4.	Entorno redox de los sistemas subterráneos	25
		1.2.5.	Procesos hidrogeoquímicos	27
2.	Met	odolog	gía	31
	2.1.	Área d	le estudio	31
		2.1.1.	Cuenca de México	31
		2.1.2.	Registro estratigráfico	32
		2.1.3.	Antecedentes	33
	2.2	Traba	io de gabinete	34

		2.2.1.	Base de datos	34
		2.2.2.	Error de balance iónico	36
		2.2.3.	Análisis descriptivo	37
		2.2.4.	Análisis multivariado	37
		2.2.5.	Calidad del agua	40
3.	\mathbf{Res}	ultado	s	42
	3.1.	Parám	etros hidrogeoquímicos	42
	3.2.	Clasifi	cación de facies hidrogeoquímicas	44
	3.3.	Anális	is multivariado	46
		3.3.1.	Análisis de componentes principales	46
		3.3.2.	Análisis de conglomerados	48
		3.3.3.	Grupos	50
	3.4.	Índices	s de saturación	54
	3.5.	Tipos	de flujo y procesos hidrogeoquímicos	56
		3.5.1.	Diagrama de Mifflin	57
		3.5.2.	Diagrama de Piper	59
		3.5.3.	Diagrama Eh-pH	61
		3.5.4.	Diagrama de Gibbs	64
		3.5.5.	Relación STD vs Cl/aniones	65
	3.6.	Calida	d química del agua subterránea	68
		3.6.1.	Sólidos Totales Disueltos (STD)	68
		3.6.2.	рН	69
		3.6.3.	Cloruros	70
		3.6.4.	Índice de calidad del agua	71
4.	Con	clusio	nes	75
	4.1.	Anexo		77
		4.1.1.	Diagramas de Caja y bigote de los parámetros hidrogeoquímicos	
			utilizados en este trabajo	77

Índice de figuras

Ejemplo de diagrama de Piper (tomado de Davis y De Wiest, 2009) $$.	17
Ejemplo de diagrama de Stiff (elaboración propia)	18
Ejemplo de diagrama de Mifflin (tomado de Montes et al, 2016) $\ .$.	19
Ejemplo de diagrama de Gibbs (tomado y modificado de García y	
Mariño, 2018)	20
Ejemplo de relación Eh – pH (tomado y modificado de García y Mariño,	
2018)	21
Área de estudio, región suroccidental de la Cuenca de México	32
Diagrama de Piper	45
Distribución de las facies hidrogeoquímicas obtenidas en el área de	
estudio	46
Representación grafica de los grupos obtenidos vía análisis de Cluster.	50
Distribución de grupos en el área de estudio	51
Indices de saturación	55
Indices de saturación de sitios en los que se determinó silicio total	56
Diagrama de Mifflin	58
Distribución de los flujos locales, intermedios y regionales en el área de	
estudio	59
Diagrama de Piper correspondiente a los grupos obtenidos vía análisis	
de conglomerados	60
Diagrama Eh-pH	62
	Ejemplo de diagrama de Piper (tomado de Davis y De Wiest, 2009) . Ejemplo de diagrama de Stiff (elaboración propia) Ejemplo de diagrama de Mifflin (tomado de Montes et al, 2016) Ejemplo de diagrama de Gibbs (tomado y modificado de García y Mariño, 2018)

3.11. Diagrama de Gibbs	65
3.12. Relación STD vs Cl/aniones	66
3.13. Distribución de los procesos de alteracion de carbonatos y alteración	
de silicatos	67
3.14. Valor del parámetro STD por aprovechamiento	69
3.15. Valor del parámetro pH por aprovechamiento	70
3.16. Valor del parámetro cloruros por aprovechamiento	71
3.17. Valor del índice WQI por aprovechamiento	72
3.18. Distribución de valores WQI correspondientes a los sitios de muestreo.	74

Capítulo 1

Introducción

1.1. Generalidades

1.1.1. Agua subterránea

Se conoce como agua del subsuelo al agua contenida en los poros, diaclasas, fisuras y otros espacios que hay entre las partículas sedimentarias o en el material rocoso subsuperficial. A nivel global el agua contenida en el subsuelo (agua subterránea) representa la mayor fuente de agua dulce asequible para las poblaciones humanas y, por si fuera poco, es un componente fundamental en el ciclo hidrológico (Shiklomanov, 2003).

La fuente principal de prácticamente toda el agua subterránea es la infiltración del agua que precipita sobre el terreno. Sin embargo, no toda el agua que precipita y que se infiltra llega a ser agua subterránea, debido a que cerca de la superficie parte del agua es retenida por atracción molecular sobre las partículas sólidas del medio. Dicha agua hace referencia al agua del suelo (en general utilizada por las plantas para llevar a cabo parte de sus funciones vitales) y al agua contenida en una zona intermedia que es utilizada para diferenciar el agua asociada a la humedad del suelo y el agua subterránea como tal. Otra razón por la que es común que el agua no llegue a infiltrarse profundamente es debido a que, en la superficie, esta se evapora y regresa a la atmósfera (Davis y De Wiest, 2009; Tarbuck y Lutgens, 2005; otros).

El agua que no es retenida cerca de la superficie como humedad del suelo percola hacia abajo hasta que alcanza una zona donde, prácticamente, todos los espacios libres del sedimento y las rocas están llenos de agua. Esta zona es conocida como zona de saturación y el agua situada en su interior, es propiamente llamada, agua subterránea. La zona que se encuentra por arriba de la zona de saturación es llamada zona de aireación o zona vadosa y comprende a grandes rasgos dos regiones: la capa de humedad del suelo y la franja capilar. La franja capilar consiste en agua del subsuelo que es mantenida por tensión superficial en diminutos conductos comprendidos entre los granos de suelo o de sedimento y que no puede ser extraída por los pozos (al igual que el agua de la capa de humedad) debido a que esta es retenida por los elementos sólidos del medio. El límite entre la zona de aireación y la zona de saturación recibe el nombre de nivel freático, por debajo de este límite la presión del agua es lo suficientemente grande como para permitir que el agua pueda ser extraída mediante pozos y ser utilizada (Tarbuck y Lutgens, 2005).

El agua subterránea suele estar contenida en formaciones geológicas conocidas como acuíferos, los cuales se caracterizan por almacenar, transmitir y suministrar agua a las poblaciones en cantidades suficientemente grandes como para ser económicamente explotables. Si la formación geológica almacena agua pero no la transmite en cantidades significativas recibe el nombre de acuitardo. Si dicha formación solamente almacena agua es llamada acuícludo. Y si no almacena ni transmite agua recibe el nombre de acuífugo (Martínez et al., 2006; Davis y De Wiest, 2009).

Los acuíferos se pueden clasificar de diferentes maneras tomando en cuenta distintos criterios, por ejemplo: tomando en cuenta el tipo de materiales que predominan en el medio (acuíferos porosos, fisurados, libres, confinados, semiconfinados) o su situación geográfica (costeros o continentales). Tomando en cuenta las características de los materiales (como porosidad o permeabilidad) y/o las estructuras que conforman gran parte de los acuíferos se suelen distinguir tres tipos de acuíferos: libres, confinados y

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

semiconfinados. A grandes rasgos un acuífero libre consiste en una zona impermeable que sirve de base a una zona permeable saturada de agua, sobre la que existe una capa permeable sin saturar. Si en el caso anterior el estrato (zona permeable saturada de agua) está cubierto por una capa también impermeable, el acuífero recibe el nombre de acuífero confinado. Sin embargo, se sabe que existen pocos acuíferos verdaderamente confinados; la mayoría recibe lentamente apreciables cantidades de agua por filtración durante largos periodos de tiempo, por lo que reciben el nombre de acuíferos semiconfinados (Martínez et al., 2006; Davis y De Wiest, 2009).

Finalmente, es importante mencionar que el agua subterránea es un importante agente erosivo, así como compensador del flujo de escorrentía. Gran parte del agua que fluye en los ríos no procede directamente de la lluvia o de la fusión de la nieve, en realidad un gran porcentaje de esta procede de agua infiltrada y luego desplazada subsuperficialmente considerables distancias. El agua subterránea es, por lo tanto, una forma de almacenamiento que mantiene las corrientes fluviales durante los períodos de ausencia de precipitación. (Tarbuck y Lutgens, 2005; U.S.G.S, 1987).

1.1.2. El agua subterránea en la Hidrósfera

En la tabla 1.1 se muestra la distribución calculada del agua para la hidrósfera. Se observa que, del total de agua contenida en los diferentes reservorios a nivel mundial, sólo el 2.53 % es agua dulce; de este porcentaje, alrededor del 30.1 % se encuentra como agua subterránea, que a su vez constituye el 0.76 % del total (hidrósfera). El porcentaje restante de agua dulce, en general, está formado por las aguas superficiales y por supuesto, el mayor volumen aparece en forma de hielo glaciar. Excluyendo el agua congelada, en el planeta, las aguas subterráneas conforman cerca del 98 % del agua dulce, debido a lo cual representan la mayor fuente de agua dulce asequible para las poblaciones humanas (Shiklomanov, 2003).

Tabla 1.1: Distribución calculada del agua en la Hidrósfera. Fuente: Shiklomanov, 2003. Área de distribución (miles de km²). Volumen (miles de km³). Fracción del volumen de la Hidrósfera (%). Fracción del agua dulce total (%).

Reservorio	Área de distribución	Volumen	%Volumen Hidrósfera	% de agua dulce
Oceanos	361,300	1,338,000	96.5	-
Agua subterránea	134,800	23,400a	1.7	-
Agua subterránea predominantemente dulce	134,800	10,530	0.76	30.1
Humedad del suelo	82,000	16.5	0.001	0.05
Glaciares y nieves p.	$16,\!227.5$	24,064	1.74	68.7
Antártida	13,980	21,600	1.56	61.7
Groelandia	1,802.4	2,340	0.17	6.68
Islas articas	226.1	83.5	0.006	0.24
Regiones montañosas	224	40.6	0.003	0.12
Hielo superficial (permafrost)	21,000	300	0.022	0.86
Agua en los lagos:	2,058.7	176.4	0.013	-
Dulce	1,236.4	91.0	0.007	0.26
Salada	822.3	85.4	0.006	-
Marismas y pantanos	2,682.6	11.5	0.0008	0.03
Ríos	148,800	2.12	0.0002	0.006
Agua biológica	510,000	1.12	0.0001	0.003
Agua en la Atmósfera	510,000	12.9	0.001	0.04
Volumen total en la Hidrosfera	510,000	1,386,000	100	
Volumen total de agua dulce	148,800	35,029.2	2.53	100

1.1.3. Estudio del agua subterránea

La exploración, el estudio y el aprovechamiento de las aguas subterráneas son temas sumamente amplios e importantes para el desarrollo de las sociedades. A menudo, dichos temas involucran aspectos, técnicas o conocimientos asociados a disciplinas como la geología, la geoquímica, la hidrología, la geofísica y la hidrogeoquímica. Por ejemplo, relacionado al estudio y a la exploración geológica del agua subterránea, es común recurrir a la fotografía aérea y a mapas geológicos, así como a especialidades de la geología (estratigrafía, petrografía, entre otras), ya que estas contribuyen a identificar los tipos de roca y algunas de sus características más relevantes como la porosidad y la permeabilidad. Por otra parte, relacionado a la exploración y a los estudios geofísicos se suele recurrir al análisis de las variaciones de algunas propiedades físicas del subsuelo, como la densidad, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética, el potencial eléctrico y la elasticidad (Davis y De Wiest, 2009).

De manera general, la importancia de alguna o algunas de las disciplinas que suelen estar involucradas en el estudio de las aguas subterráneas depende del enfoque que se le quiera dar al estudio y de los objetivos que se busquen. A continuación se definen algunas de las disciplinas más relevantes para el estudio de los sistemas subterráneos.

Geología: Ciencia que estudia la composición, estructura e historia del desarrollo de la corteza terrestre y sus capas más profundas (Lugo, 2011). La geología involucra diversas sub-disciplinas como la estratigrafía, la sedimentología, la mineralogía y la petrología.

Hidrología: Ciencia que estudia las aguas naturales, los fenómenos y procesos que transcurren en la hidrósfera (Lugo, 2011). Dichos fenómenos y procesos contribuyen a entender la distribución, el movimiento y las características físicas y químicas del agua natural en una determinada región o sistema.

Hidrogeología: Ciencia que se encarga del estudio de la distribución, movimiento

y calidad del agua que se encuentra bajo la superficie de la Tierra. Al ser el ambiente subterráneo más complejo que el superficial, se puede esperar que la hidrogeología, considere más aspectos que la hidrología superficial (Zekâi Sen, 2015).

Geoquímica: La geoquímica es definida como el estudio de los procesos que controlan la abundancia, composición y distribución de los compuestos químicos e isótopos en ambientes geológicos (Dembicki, 2017). Así como sus comportamientos en las distintas geosferas de la Tierra (atmósfera, hidrósfera, biósfera).

Hidrogeoquímica: Se puede definir como el estudio de las propiedades (físicas, químicas, isotópicas y en algunos casos microbiológicas) de las aguas naturales y los procesos que ocurren debido a la interacción agua-roca en un determinado ambiente, incluyendo aquellos procesos y/o fenómenos que pueden explicar un probable origen, composición, dirección y evolución de dichas aguas (definición propuesta por el autor).

1.1.4. Aspectos sobre calidad del agua

Debido a que el agua subterránea se mueve subsuperficialmente, es decir, a que mantiene una continua interacción con el material rocoso y los sedimentos que encuentra a su paso, y a que el agua es un excelente disolvente, es común encontrar un contenido mayor de sustancias disueltas en esta agua que en el agua superficial.

Tomando en cuenta la concentración de especies químicas presentes en el agua subterránea y a parámetros tanto físicos como biológicos, se suele establecer un estado de calidad para el agua. El término calidad del agua hace referencia al grado o nivel de alteración de las cualidades naturales del agua y su evaluación permite clasificarla para su uso (consumo, agrícola, industrial, etc.) (Vaux, 2001). Uno de los métodos más utilizados para establecer un estado de calidad del agua consiste en comparar los parámetros disponibles con la normatividad vigente correspondiente, nacional o internacional (OMS, 2006; Mariño y García, 2018; entre otros).

La presentación adecuada de los parámetros hidrogeoquímicos del agua permite

visualizar su composición química y establecer un estado de la calidad química del agua, así como, dar una idea general sobre aspectos relacionados al tratamiento o tratamientos necesarios para su aprovechamiento.

Índice de calidad del agua

Una manera simple y eficaz de establecer la calidad química del agua subterránea es determinando índices de calidad del agua, existen diversos índices de este tipo que permiten la evaluación conjunta de un gran número parámetros y con ello una evaluación más completa de la calidad del agua. Uno de los índices más utilizados es el Índice de Calidad del Agua (ICA o por sus siglas en inglés, WQI), el cual se basa en el método de índices aritméticos ponderados desarrollado por Brown et al (1972). A continuación se resumen dos estudios en los que dichos indices fueron utilizados.

En el año 2009 Ramakrishnaiah y colaboradores determinaron valores WQI para evaluar la calidad del agua subterránea en la región de Tumkur taluk en la India. Los parámetros utilizados para la obtención de los valores WQI fueron los siguientes: pH, dureza total, calcio total, magnesio total, bicarbonatos, cloruros, nitratos, sulfatos, solidos totales disueltos, hierro total, manganeso total y fluoruros. Los resultados revelaron que el agua subterránea del área necesita de tratamientos antes de su consumo y que esta necesita ser protegida de la contaminación.

En el año 2019 Gil y colaboradores determinaron valores WQI para evaluar la calidad del agua subterránea de la región Maturín, estado de Monagas en Venezuela. Los parámetros utilizados para la obtención de los valores WQI fueron los siguientes: temperatura, pH, dureza total, conductividad eléctrica, nitratos, nitritos, sulfatos, cloruros, hierro total, manganeso total, potasio total, sodio total, fenoles y coliformes fecales. Los resultados mostraron el impacto de actividades antropogénicas en algunos parámetros como manganeso, nitritos, fenoles y coliformes fecales.

La tabla 1.2 muestra la clasificación de valores WQI propuesta por Ramakrish-

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

naiah et al.(2009) la cual incluye cuatro categorías: Calidad excelente, calidad buena, calidad pobre y calidad muy pobre.

Rango de Valores	Clasificación
$\overline{\mathrm{WQI}}{<}50$	Excelente
50-100	Buena
100-200	Pobre
WQI>200	Muy Pobre

Tabla 1.2: Clasificación basada en valores ICA. Fuente: Ramakrishnaiah et al, 2009

1.2. Hidrogeoquímica

1.2.1. Análisis de aguas subterráneas

Las características del agua subterránea son definidas por diversos factores, entre los que destacan; la composición de la formación geológica por la que se mueve dicha agua y el tiempo que esta permanece en el sistema subsuperficial. Un análisis de parámetros físicos y químicos del agua subterránea proporciona información inicial sobre el estado y comportamiento de un determinado sistema subterráneo. De acuerdo con Appelo y Postma (2005), un análisis físico-químico estándar de agua subterránea debe comprender como mínimo valores de temperatura, CE, pH, los cuatro cationes mayoritarios (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) y los cuatro aniones mayoritarios (Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻). A continuación se mencionan algunos aspectos importantes de dichos parámetros.

Temperatura

La temperatura es un parámetro físico que afecta directamente a la solubilidad de sólidos y gases en el agua de los diversos ambientes que la contienen; el ambiente subterráneo no es la excepción. La solubilidad de los sólidos en el agua es afectada por la temperatura, dependiendo, en gran medida, si el proceso (reacción entre el sólido y el agua) es endotérmico o exotérmico. En general la solubilidad de los sólidos aumenta al aumentar la temperatura y la solubilidad de los gases disminuye con el aumento de la temperatura (Brown et al., 2010). En diferentes trabajos de la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2004; OMS, 2006; entre otros) y en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (NOM-127) no se menciona valor alguno de referencia o recomendado de este parámetro para el agua potable.

Potencial de hidrógeno (pH)

El pH es definido como el logaritmo negativo de la actividad del ion hidrógeno (Boyd, 2000) e indica la alcalinidad o acidez de una sustancia. Es una medida que resulta del balance entre la concentración de iones hidrógeno (H⁺) e hidroxilo (OH⁻) en el agua. El pH del agua provee información vital para diversos cálculos de equilibrio químico o solubilidad (Hem, 1970). Los valores ideales de pH para el agua potable se encuentran entre 6.5 y 8.5 según la OMS (2004) y la NOM-127.

En la tabla 1.3 se presenta una clasificación general basada en valores de pH para el agua.

Variación de pH	Identificación
3.0-3.5	Agua altamente ácida
3.5-5.5	Agua ácida
5.5-6.8	Agua ligeramente ácida
6.8-7.2	Agua neutra

Tabla 1.3: Clasificación basada en variaciones de pH. Fuente: Zekâi Sen, 2015

7.2-8.5	Agua ligeramente alcalina
> 8.5	Agua alcalina

Conductividad Eléctrica (CE)

El agua natural puede conducir corriente eléctrica dependiendo del tipo y la concentración de iones que contenga. A la cantidad de corriente eléctrica que se puede transmitir en una muestra de agua se le llama Conductividad Eléctrica (CE). Dicha cantidad, en cualquier muestra de agua subterránea, provee información del contenido de sólidos totales disueltos. La CE está relacionada inversamente con la resistencia eléctrica y, desde luego, su valor incrementa con la salinidad del agua. La CE es medida en micro-ohmios por centímetro (μ ohms/cm) o, equivalentemente, micro-Siemens por centímetro (μ S/cm). Un incremento de 1°C, provoca que aumente la conductividad en, aproximadamente, un 2%, por lo que, en las aguas más cálidas la conductividad es más elevada (Wilcox, 1955).

La conductividad eléctrica es utilizada para determinar la calidad del agua. Valores elevados de CE implican la presencia de sólidos inorgánicos disueltos, entre ellos; Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y Ca^{2+} .

Las aguas que han estado en contacto con ambientes en los que predominan las rocas graníticas tienden a tener bajos valores de CE, porque el granito está compuesto de materiales predominantemente inertes. Las aguas que pasan por suelos arcillosos tienden a tener elevados valores de CE, debido a la presencia de materiales que fácilmente pueden ionizarse. Es inusual que se recomiende que el agua destinada para consumo humano tenga valores elevados de CE, en general valores entre 358 mS/cm y 1,075 mS/cm se consideran buenos y valores entre los 1,075 mS/cm y 2,866 mS/cm se consideran dentro del límite permisible de acuerdo con Wilcox (1955). Por otra parte,

en diferentes trabajos de la OMS (OMS (2004) y OMS (2006)) y en la NOM-127 no se menciona valor alguno de referencia o recomendado de este parámetro para el agua potable. En la tabla 1.4 se observa una escala general para valores de CE expresados en mS/cm.

Rango de CE	Clasificación
$<\!358$	Excelente
358-1075	Buena
1075-2866	Permisible
2866-4299	Dudosa
>4299	Inadecuada

Tabla 1.4: Clasificación para agua potable basada en la conductividad eléctrica. Fuente: Wilcox, 1955

Sólidos Totales Disueltos (STD)

La concentración total de constituyentes disueltos (principalmente inorgánicos) en una muestra de agua es conocida como sólidos totales disueltos (STD), los STD pueden ser estimados sumando las concentraciones de todos los constituyentes analizados, en meq/l. Dicha concentración también puede ser estimada, indirectamente, midiendo la conductividad eléctrica del agua. El valor de STD es un indicador que puede ser utilizado, junto con otros parámetros, para la clasificación de aguas subterráneas para su uso. Por ejemplo, el agua que contiene una elevada concentración de STD posee un sabor desagradable, por lo que no sería adecuado clasificarla como agua potable. De acuerdo con la OMS (2004), valores inferiores a 500 mg/l de STD son adecuados para el agua potable, establece además como límite permisible el valor de 1,500 mg/l. Mientras que la NOM-127 establece como límite permisible el valor de 1,000 mg/l.

En la tabla 1.5 se presenta una escala basada en STD que permite caracterizar el

agua natural.

Rango de STD (mg/l)	Clasificación
$<\!\!1,\!000$	Agua dulce
1,000-10,000	Agua salobre
10,000-100,000	Agua salina
>100,000	Salmuera

Tabla 1.5: Clasificación basada en los STD. Fuente: Carroll, 1962

Elementos mayoritarios

Cationes:

Calcio

De manera general en las aguas naturales representa uno de los principales cationes. Su concentración suele oscilar entre 10 y 250 mg/l (Hem 1970; Manahan 1991) en aguas dulces, mientras que en aguas de terrenos con abundantes yesos las concentraciones pueden llegar a 600 mg/l. Además, en conjunto con el magnesio causan la mayor parte de la dureza en el agua (Sawyer et al. 2001). Como carbonato de calcio tiene la propiedad de ser muy poco soluble por lo que puede precipitar con facilidad, apareciendo así en minerales como la calcita, dolomita (Milán, 2015; I. G. M. E., 1985).

Sodio

Su origen en aguas naturales, se debe a la meteorización de silicatos y la disolución de rocas sedimentarias de origen marino. Las sales de Na⁺ son muy solubles y raramente precipitan de sus disoluciones (Milán, 2015; I. G. M. E., 1985). Es retenido en las superficies de los minerales (cationes con alta capacidad de intercambio iónico) por adsorción (Hem 1970). En elevadas concentraciones está asociado con la contaminación por intrusión salina (Manahan 1991). Su concentración es muy variable pudiendo alcanzar concentraciones de hasta 120,000 mg/l en zonas evaporíticas; sin embargo, raramente sobrepasa los 150 mg/l en aguas dulces. La OMS (2004) no propone ningún valor de referencia o límite permisible para el sodio. Aunque si menciona que concentraciones superiores a los 200 mg/l resultan perceptibles para el ser humano. En México la NOM-127 establece como límite permisible para el sodio en agua potable el valor de 200 mg/l.

Magnesio

Procede de la disolución de rocas con altos contenidos de carbonatos como: dolomías, calizas magnésicas, evaporitas y rocas de aguas marinas. Su concentración es usualmente menor que la del ion calcio (1-100 mg/l). En terrenos calcáreos puede rebasar los 100 mg/l y en terrenos evaporíticos pueden alcanzar valores de 1,000 mg/l. Si se encuentra en altas concentraciones confiere al agua propiedades laxantes y sabor amargo. Su determinación puede ser por diferencia aritmética de los valores encontrados para la dureza total y la dureza de calcio (Manahan, 1991). Por otra parte, en diferentes trabajos de la OMS (OMS (2004) y OMS (2006)) y en la NOM-127 no se menciona valor alguno de referencia o límite de este parámetro para el agua potable.

Potasio

Procede de la meteorización de feldespatos y en ocasiones de la disolución de depósitos de evaporitas, aunque puede ser fijado irreversiblemente en procesos de formación de arcillas y de adsorción en las superficies de minerales con alta capacidad de intercambio iónico (I.G.M.E., 1985). En aguas subterráneas no suele sobrepasar los 10 mg/l, a excepción de algunas salmueras. En ocasiones, muy altas concentraciones pueden ser indicio de contaminación por vertidos de aguas residuales (Lillo, 2005). La OMS (2004) y la NOM-127 no establecen valores de referencia o límite permisible para el potasio en agua potable.

Aniones:

Carbonato y bicarbonato

Provienen principalmente de la disolución de CO_2 que existe en la atmósfera y de los carbonatos; otros aportes llegan a darse principalmente por la disolución de calizas y dolomías (Custodio y Llamas, 2001; Milán, 2015). En aguas con pH <8.3, la especie carbonatada dominante es el ion bicarbonato, con una concentración que suele variar entre 50 y 400 mg/l, aunque puede llegar a alcanzar valores de 800 mg/l (Lillo 2005). Concentraciones de hasta 1,000 mg/l pueden encontrarse en aguas pobres en Ca²⁺ y Mg²⁺ o en aquellas donde se producen procesos de liberación de CO_2 (reducción de sulfatos). Su contenido depende de la fuente geológica y del pH (Sawyer et al. 2001). Raramente, las aguas subterráneas tienen un valor de pH menor de 4.5 lo que provocaría la transformación de los bicarbonatos en ácido carbónico (Ávila, 2006).

Sulfato

La descomposición de sustancias orgánicas de origen tanto vegetal como animal, aportan importantes cantidades de este ion al agua; Sin embargo, el principal aporte es dado por la disolución de yeso y anhidrita (I.G.M.E., 1985). Es químicamente estable en aguas aireadas y forma sales de baja solubilidad. Puede asociarse fácilmente con otros iones como sodio o magnesio (Hem 1970). Es uno de los aniones más abundantes. En aguas dulces, su concentración varía entre 2 y 150 mg/l. En aguas salinas, asociado al Ca²⁺, puede llegar a 5,000 mg/l; asociado al Mg²⁺ y Na⁺, en salmueras, puede alcanzar hasta 200,000 mg/l. El agua de mar contiene alrededor de 3,000 mg/l (Lillo 2005). La OMS (2004) no propone ningún valor de referencia o límite permisible para los sulfatos. Aunque si recomienda notificar a las autoridades de salud concentraciones superiores a los 500 mg/l. En México la NOM-127 establece como límite permisible para los sulfatos en agua potable el valor de 400 mg/l.

Nitrato

Su formación se atribuye a la descomposición de la materia orgánica pero también puede aparecer por la actividad antropogénica, como filtraciones o fugas provenientes de granjas, jardines, actividad agrícola y por contaminación proveniente de basureros a cielo abierto (Milán, 2015). Está presente en casi todas las aguas naturales en baja concentración. Arriba de 10 mg/l puede indicar contaminación por fertilizantes, aguas residuales municipales, fosas sépticas entre otros. Su concentración varía de 0.1 a 10 mg/l, pero en aguas contaminadas puede llegar a 200 mg/l y en algún caso hasta 1,000 mg/l. El agua de mar tiene alrededor de 1 mg/l o menos (Lillo 2005). Según la NOM-127 el máximo permisible es de 10 mg/l.

Cloruro

Provienen principalmente de formaciones evaporíticas, rocas de origen marino y agua de lluvia, (I.G.M.E., 1985). Aunque su fuente artificial tiene lugar en las aguas residuales procedentes de la industria y las ciudades que aportan este ion a las aguas naturales (Milán, 2015). El agua de lluvia también es una fuente importante de ion cloruro, en zonas de recarga próximas al litoral. El ion cloruro no forma sales de baja solubilidad, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, tampoco es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, por lo que se le considera un buen trazador (Manahan 1991). Los rangos de concentraciones son de 10 a 250 mg/l en aguas dulces. El agua de mar tiene entre 18,000 y 21,000 mg/l. Las salmueras naturales pueden llegar a tener 220,000 mg/l (saturación). En cuanto a sus efectos sobre la salud, la OMS (2006) no propone ningún valor de referencia (límite permisible) para los cloruros en el agua destinada al consumo humano; Sin embargo, indica que valores superiores a los 7.04 meq/l (250 mg/l) resultan perceptibles. Por otra parte, la NOM-127 propone como límite permisible de cloruros para agua potable el valor de 250 mg/l. En la tabla 1.6 se observa una clasificación general basada en la concentración de cloruros en el agua, dichos valores están expresados en meq/l.

Rango de Cloruros	Clasificación
$<\!0.14$	Extremadamente reciente
0.14-0.84	Muy reciente
0.84-4.23	Reciente
4.23-8.46	Ligeramente salobre

Tabla 1.6: Clasificación basada en la concentración de cloruros. Fuentes: Stuyfzand, 1989

8.46-28.21	Salobre
28.21-282.1	Salobre-Salina
282.1-564.1	Salina
>564.1	Hipersalina

1.2.2. Visualización de datos hidrogeoquímicos

En los estudios hidrogeoquímicos se suelen analizar datos físicos, químicos, isotópicos y/o microbiológicos, así como una gran variedad de índices, relaciones y diagramas que permiten identificar y visualizar de una manera clara aspectos relacionados con la calidad del agua, direcciones de flujo, edades de las aguas en el sistema, facies hidrogeoquímicas, procesos hidrogeoquímicos o procesos de contaminación.

Algunos de los índices y diagramas más utilizados son los diagramas de relaciones iónicas (Ej. Piper, Mifflin), diagramas de parámetros hidrogeoquímicos (Ej. Gibbs, Eh-pH), diagramas de relaciones isotópicas, índices de saturación, índices de calidad del agua, diagramas de isovalores, etc. Algunos de dichos diagramas e índices son descritos a continuación.

Diagramas de Piper

Para mostrar la composición química del agua subterránea se han desarrollado métodos gráficos que permiten visualizar de una manera sencilla las proporciones de los componentes mayoritarios presentes en el agua de una determinada región o sistema. Uno de los métodos más ampliamente utilizados son los diagramas de Piper, dichos diagramas constan de dos triángulos equiláteros y un rombo ubicado en la parte superior entre ellos, como se muestra en la figura 1.1. Los triángulos en los diagramas son utilizados para representar las proporciones porcentuales de aniones y cationes, expresadas en meq/l. Las esquinas del triángulo (izquierdo) para cationes representan el 100 % de presencia de alguno de los cationes mayoritarios (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺); la esquina izquierda es asignada al Ca²⁺, la superior al Mg²⁺ y la derecha a la suma de los iones Na⁺ y K⁺. Para el otro triángulo ocurre algo similar, pero con los aniones mayoritarios; en la esquina izquierda se asigna al ion HCO_3^- , en la esquina derecha el Cl⁻ y en la superior el SO₄²⁻. Para representar un punto en cada triángulo son necesarios dos porcentajes, sin embargo, el tercero corrobora congruencia entre ellos (Davis y De Wiest, 2009).



Figura 1.1: Ejemplo de diagrama de Piper (tomado de Davis y De Wiest, 2009)

Diagramas de Stiff.

Los diagramas de Stiff, al igual que los diagramas de Piper, son utilizados para mostrar la proporción porcentual de los iones mayoritarios e identificar tipos de agua subterránea. El número de tipos o facies hidrogeoquímicas suele ser definido por los objetivos buscados. Ambos diagramas presentan distintas ventajas visuales que facilitan la presentación de resultados. En este tipo de diagramas se consideran tres o cuatro líneas horizontales paralelas entre sí y una perpendicular a estas (figura 1.2). A la izquierda de la línea vertical se asignan las concentraciones (meq/l) de los cationes y a la derecha la de los aniones. La escala que se elige depende en general de las concentraciones más grandes. Una vez asignadas las concentraciones sobre las líneas, se unen los puntos generando polígonos irregulares.



Figura 1.2: Ejemplo de diagrama de Stiff (elaboración propia)

Diagramas de Mifflin

Para la identificación de flujos subterráneos locales, intermedios y regionales es común utilizar diagramas de relaciones iónicas; el más conocido, para este propósito, es el diagrama de Mifflin (figura 1.3). Dicho diagrama muestra la relación entre los cationes Na⁺ - K⁺ y los aniones Cl⁻ - SO₄²⁻. Un aumento continuo de estos iones en dirección de la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea permite establecer rangos de valores y con ello identificar los tipos de flujo subterráneo. Los flujos locales corresponden a los flujos hidrogeológicamente menos evolucionados, mientras que los flujos regionales corresponden a los flujos hidrogeológicamente más evolucionados, es decir, a aquellos que están asociados a las aguas con mayores edades de residencia.



Figura 1.3: Ejemplo de diagrama de Mifflin (tomado de Montes et al, 2016)

Diagramas de Gibbs

Los diagramas de Gibbs frecuentemente son utilizados para analizar algunos de los principales componentes de las aguas superficiales e identificar procesos ambientales, como la evaporación, precipitación e interacción agua-roca. En algunos casos el agua subterránea no profunda también suele ser analizada con diagramas de Gibbs. En términos de agua subterránea, el intercambio iónico, la mezcla de aguas, la disolución de componentes minerales altamente solubles y la interacción agua roca son procesos que pueden ser identificados. Estos diagramas (figura 1.4) muestran la relación entre los STD y los valores $Cl^- / [Cl^-+HCO_3^-]$.



Figura 1.4: Ejemplo de diagrama de Gibbs (tomado y modificado de García y Mariño, 2018)

Los procesos de interacción agua – roca, en estos diagramas, se caracterizan por estar asociados valores relativamente bajos de STD, así como a valores bajos de la relación Cl^- / $[\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-]$; una distribución de las muestras semi-lineal, la cual se debe a un aumento gradual de STD en la dirección del aumento de los valores de la relación Cl^- / $[\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-]$.

Los procesos de intercambio iónico se caracterizan por estar asociados a valores relativamente bajos de tanto STD como de la relación Cl^- / $[\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-]$ y a una distribución de las muestras semi-constante, dicha distribución es el resultado del aumento de la relación Cl^- / $[\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-]$ cuando los STD permanecen, en términos generales, constantes. Si los valores de STD tienden a aumentar considerablemente es probable que el proceso que lo ocasione sea otro.

El proceso de mezcla de aguas subterráneas se caracteriza, en estos diagramas, por estar asociado a elevados valores de STD, a elevados valores de la relación Cl^- / $[\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-]$ y a una tendencia al aumento (semi-lineal) de los STD en la dirección que aumentan los valores de la relación Cl^- / $[\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-]$. La disolución de minerales altamente solubles como la halita o albita también explican aumentos considerables de STD, sin embargo estos aumentos tienden a ser mayores a los ocasionados por el proceso de mezcla.

Diagramas Eh-pH

Los diagramas Eh-pH, como su nombre lo indica, muestran la relación entre valores de pH y valores Eh. Estos diagramas suelen ser utilizados en hidroquímica para conocer la ocurrencia y la movilidad de varios iones menores y/o elementos traza. En este tipo de diagramas se pueden establecer diferentes campos que delimitan las condiciones de estabilidad de las especies disueltas y fases sólidas involucradas en un determinado sistema redox (García y Mariño, 2018). En el estudio de algunos sistemas naturales estos diagramas (figura 1.5) se pueden dividir en tres partes: Región A, característica de ambientes en contacto con la atmósfera; Región B, característica de ambientes transicionales; y Región C, característica de ambientes aislados de la atmósfera. Dicho lo anterior los diagramas Eh-pH pueden proporcionar información general sobre el ambiente del que se han obtenido muestras de agua, así como dar una idea del tiempo que el agua lleva en dicho ambiente.



Figura 1.5: Ejemplo de relación Eh – pH (tomado y modificado de García y Mariño, 2018)

Índices de saturación

El índice de saturación es un cálculo útil para identificar los procesos de disolución/precipitación de los minerales que determinan la composición del agua subterránea con respecto a un mineral. Su valor es una medida del punto de equilibrio del agua con respecto a las fases minerales (Alley, 1993).

Una manera de establecer las condiciones de equilibrio termodinámico del agua en las aguas naturales es la aplicación de un modelo de especiación-solubilidad y determinar el índice de saturación del fluido respecto a distintos materiales. El índice de saturación viene definido como: l.S. = log (PAI / K (T)) donde PAI es el producto de actividad iónica de los iones y K (T) la constante de equilibrio del mineral correspondiente a la temperatura T. Según esta ecuación si I.S.>0 la solución está sobresaturada, si I.S. <0 la solución está subsaturada y si I.S.=0 la solución está en equilibrio respecto a un mineral dado (Alley, 1993).

1.2.3. Evolución natural de las aguas subterráneas

La mayoría de las aguas subterráneas son de origen meteórico, esto es, atmosférico. El agua de lluvia se infiltra directamente en el terreno o indirectamente a partir del flujo de entrada de agua superficial (almacenado en los márgenes de los ríos). Una muy pequeña parte del agua subterránea (agua joven) se origina a partir del magma procedente del interior de la Tierra (IGME, 2002). A medida que el agua subterránea se mueve a lo largo de líneas de flujo desde áreas de recarga hasta áreas de descarga, su composición química se ve alterada principalmente por dos factores: 1) los minerales con los que entra en contacto y 2) el tiempo que el agua permanece en el sistema subterráneo.

De manera general se ha observado que las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en el subsuelo tienen como ion dominante al anión bicarbonato, así como una baja concentración, tanto de sólidos totales disueltos, como de la mayoría de los iones principales. Aquellas con un tiempo de permanencia mayor tienden a tener como ion dominante al anión sulfato y posteriormente cloruro, así como una elevada concentración de sólidos totales disueltos y de la mayoría de los iones principales. A esta evolución, en cuanto a aniones, se le suele conocer como secuencia de Chebotarev, Ignatovich o Souline.

$$HCO_{3}^{-} \rightarrow HCO_{3}^{-} + SO_{4}^{2-} \rightarrow SO_{4}^{2-} + Cl^{-} \rightarrow Cl^{-} + SO_{4}^{2-} \rightarrow Cl^{-}$$

La secuencia anterior puede explicarse en términos de dos variables o factores principales: 1) la disponibilidad de minerales, es decir, los minerales con los que el agua entra en contacto; y 2) la solubilidad mineral, que depende de variables como la temperatura, presión, composición y tiempo de interacción. El contenido del ion bicarbonato en el agua subterránea procede generalmente del suelo, el cual suele estar cargado de carbono, y de la disolución de rocas y minerales carbonatados. La solubilidad de estos minerales, que por lo general son calcita y dolomita, es una limitante en la concentración de sólidos totales disueltos. Tanto la calcita como la dolomita están ampliamente distribuidas en el planeta y presentan una elevada solubilidad al contacto con el agua, por lo que en el ambiente subterráneo, donde las cantidades de especies carbonatadas son significativas, el bicarbonato es casi invariablemente el anión dominante en las áreas de recarga y en las partes cercanas a la superficie del terreno (Freeze y Cherry, 1979).

Existe una gran variedad de minerales, presentes en los sedimentos, altamente solubles que liberan iones sulfato o cloruro tras interactuar con el agua. Los minerales más comunes que liberan iones sulfato son el yeso y la anhidrita, es decir, estos minerales se disuelven fácilmente cuando están en contacto con el agua. El yeso y la anhidrita son considerablemente más solubles que la calcita y la dolomita, pero mucho menos solubles que los minerales de cloruro como la halita y la silvita (Freeze y Cherry, 1979).

La secuencia de Chebotarev puede verse como las etapas/fases que, de manera general, el agua subterránea sigue a lo largo de su trayectoria por el subsuelo. Es

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

probable que alguna de estas etapas o fases no se presente. Por ejemplo, si el agua de reciente infiltración entra en contacto con minerales carbonatados y sulfatados, es de esperarse que en el agua subterránea los aniones dominantes sean tanto el sulfato como el bicarbonato; y no solamente el anión bicarbonato, por lo que la evolución del agua subterránea iniciaría a partir de la segunda etapa y continuaría hasta entrar en contacto con minerales más solubles como la silvita o halita. Aunque la situación anteriormente descrita puede ocurrir no es común que lo haga, generalmente el agua subterránea viaja largas distancias antes de que el ion sulfato sea el anión dominante y esto se debe a que los minerales de sulfato en pocas ocasiones se encuentran presentes en el medio. En zonas poco profundas es común que minerales de sulfato nunca hayan estado presentes o hayan sido previamente eliminados debido a la continua descarga de agua subterránea. Una vez que el agua subterránea ha recorrido las líneas de flujo el tiempo suficiente los minerales fácilmente solubles como la calcita, dolomita, yeso y anhidrita habrán sido eliminados casi completamente del fluido (Freeze y Cherry, 1979).

La dirección que sigue la secuencia de Chebotarev junto con la tendencia a aumentar de la mayoría de los iones mayoritarios y de los sólidos disueltos totales a lo largo de una trayectoria pueden proporcionar información considerable sobre la dirección de flujo del agua en el subsuelo e incluso un panorama general sobre algunos procesos que suelen ocurrir durante la interacción agua-roca. Es importante recalcar que no en todos los sistemas de flujo subterráneo se logra llevar a cabo de manera integral, la secuencia de Chebotarev, en algunos sistemas de flujo subterráneo el agua no evoluciona más allá de la etapa del bicarbonato o de la etapa del sulfato. Incluso puede ocurrir que en algunos sitios de dichos sistemas la secuencia sea invertida, por ejemplo, puede haber un aumento en la concentración de bicarbonatos, así como una disminución de sulfatos, a lo largo de la dirección de flujo, como resultado de un proceso llamado reducción bioquímica de sulfatos (Freeze y Cherry, 1979).

A diferencia de la tendencia que se observa con los aniones, para los cationes no existe una tendencia que dé como resultado una "secuencia catiónica" equivalente a la secuencia de Chebotarev, la razón es la existencia de un gran número de excepciones a esta hipotética secuencia. El reconocimiento de la secuencia de evolución de aniones como característica de muchos sistemas de aguas subterráneas ha surgido de la observación y análisis de los datos químicos asociados a dichos sistemas, por lo que la identificación de esta secuencia junto con un sólido y amplio conocimiento geoquímico proporcionan una confiable herramienta para la identificación de direcciones de flujo subterráneo, así como de algunos procesos hidrogeoquímicos relevantes. Incluir los procesos hidrogeoquímicos dominantes, resultado de la interacción agua-roca, en los estudios de flujos subterráneos complementa la comprensión de los sistemas de aguas subterráneas.

1.2.4. Entorno redox de los sistemas subterráneos

Oxígeno disuelto y secuencia de evolución electroquímica

Las condiciones redox iniciales cerca de las áreas de recarga se ven reflejadas en parámetros como el potencial redox (Eh) y el oxígeno disuelto (OD). Generalmente los valores medidos de dichos parámetros tienden a disminuir a medida que el flujo evoluciona hidrogeoquímicamente.

El oxígeno disuelto es un factor importante en la caracterización de la naturaleza hidroquímica del agua subterránea. Este parámetro se relaciona con el sistema de flujo de diversas maneras. Por ejemplo: en áreas con presencia de suelos limosos o arcillosos, el sistema de flujo subterráneo generalmente no contienen oxígeno disuelto detectable; en áreas con poco o nada de suelo sobrepuesto a la roca fracturada permeable, el oxígeno disuelto a niveles detectables persiste comúnmente; por lo que la presencia de valores distinguibles de oxígeno disuelto en el sistema de flujo subterráneo es presumiblemente el resultado de bajos contenidos de materia orgánica en el suelo y rápidas tasas de infiltración a través del medio (Freeze y Cherry, 1979).

La secuencia de evolución electroquímica se refiere a la tendencia del Eh del agua

subterránea a disminuir a medida que el agua se mueve a lo largo de sus trayectorias de flujo. Dicha secuencia inicia una vez que el agua se infiltra en el terreno y esta entra en contacto con las capas ricas en materia orgánica presentes en el suelo. La disminución del potencial redox es provocada por la oxidación de la materia orgánica que generalmente elimina la mayoría del oxígeno disuelto (Germanov et al., 1958)

Algunos estudios (por ej. Stumm y Morgan, 1970) han identificado que en sistemas acuosos cerrados que contienen materia orgánica y otros nutrientes necesarios para el crecimiento de bacterias se suele llevar a cabo una secuencia de procesos bioquímicos e hidroquímicos característicos, dicha secuencia se puede resumir de la siguiente manera: la oxidación de la materia orgánica es seguida por la reducción de nitratos. Aproximadamente al mismo Eh que ocurre la reducción de nitratos suele llevarse a cabo la reducción de fases de manganeso y posteriormente reducción de las distintas fases de hierro (Fe(OH)₃). Después de la reducción de dichas fases, una vez que se han alcanzado valores de Eh suficientemente negativos, puede ocurrir la reducción de sulfatos a las fases de azufre (H₂S y HS⁻). Con la posible excepción de la reducción de fases de hierro y manganeso, las reacciones descritas en la secuencia anterior son catalizadas biológicamente (Freeze y Cherry, 1979).

Desde el punto de vista hidrogeoquímico se sabe que la secuencia anteriormente descrita, o al menos parte de esta, se lleva a cabo en el ambiente subterráneo. Por ejemplo, en aprovechamientos poco profundos, ubicados en regiones cercanas a áreas de recarga, que reportan valores sumamente bajos de oxígeno disuelto (o ausencia de este parámetro); presumiblemente el oxígeno ha sido consumido por alguno(s) de los procesos descritos anteriormente. En algunos sistemas de agua subterránea, el ion nitrato se presenta a poca profundidad y disminuye en concentración a medida que el agua se mueve más profundamente en el sistema de flujo. Edmunds (1973), así como, Gillham y Cherry (1978) atribuyeron este tipo de tendencia en nitratos al proceso de desnitrificación, que requiere bacterias desnitrificantes y un potencial redox moderado. En algunos sistemas subterráneos, las aguas asociadas presentan valores sumamente bajos de Eh, bajas concentraciones de sulfatos y olor desagradable (H₂S o huevo podrido), estas características son atribuidas al proceso de reducción de sulfatos.

Debido a que el H_2S no está presente en cantidades significativas en la mayoría de las aguas subterráneas y debido a que hay considerables cantidades de sulfatos en algunas regiones, parece ser común que el agua subterránea no evolucione en condiciones de bajo potencial redox incluso durante largos períodos de tiempo de residencia. Las reacciones redox que conducirían progresivamente a un potencial redox bajo probablemente no proceden en muchas áreas debido a la incapacidad de las bacterias redox necesarias para prosperar (Freeze y Cherry, 1979).

1.2.5. Procesos hidrogeoquímicos

Durante la evolución hidroquímica de las aguas subterráneas la concentración de sus componentes iónicos individuales puede aumentar, permanecer constante o disminuir; ello como resultado de las interacciones de entre los componentes del medio geológico y los diversos componentes presentes en las aguas subterráneas (o entre aguas con diferente grado de evolución hidrogeológica). Las características que resultan de dichas interacciones contribuyen a identificar procesos como la mezcla de aguas subterráneas, la disolución de minerales altamente solubles, la adsorción, procesos de oxidación – reducción, el intercambio iónico y otros procesos de interacción agua-roca (como la alteración de silicatos y la alteración carbonatos).

A continuación se describen los fundamentos de algunos de los procesos recién mencionados:

Sorción

El término sorción es utilizado para representar dos procesos, la adsorción y la absorción. La adsorción involucra la unión de algún componente a la superficie de otro y la absorción involucra la incorporación de algún componente en otro. Diversos componentes, particularmente ligandos (generalmente moléculas polares) y ciertos metales
no están completamente coordinados cuando estos se localizan en las superficies de los minerales, por lo que tienden a coordinarse con metales y ligandos presentes en el agua y con las moléculas mismas del agua. Comúnmente cuando los óxidos metálicos no coordinados están en presencia de moléculas de agua, los protones de estas últimas se redistribuyen formando superficies de grupos hidroxilos (Fitts, 2012).

La sorción está en función de las variables superficie específica y punto de carga cero (pHzc). El pHzc es el pH donde una suspensión de "x" partículas tiene la más baja movilidad en un campo eléctrico. Si el pH del medio es inferior al pHzc, la superficie antes mencionada se carga positivamente y si el pH del medio es superior al pHzc, dicha superficie se carga negativamente. En otras palabras, por lo general en presencia de elevados valores de pH, la superficie de grupos hidroxilos tiende a ser cargada negativamente y en presencia de bajos valores de pH la superficie tiende a cargarse positivamente. Superficies cargadas positivamente presentan una mayor capacidad de retener especies químicas no metálicas y metaloides, mientras que superficies cargadas negativamente presentan una mayor capacidad de retener metales pesados. Por otra parte, la superficie específica es inversamente proporcional al tamaño de la partícula en cuestión, por esta razón partículas con grandes valores de superficie específica están asociadas a una gran capacidad de sorción (Fitts, 2012).

El intercambio iónico es el proceso de sorción más frecuente y consiste en el reemplazo de cationes o aniones disueltos, que son retenidos por la fase sólida (adsorción), por otros cationes o aniones que son liberados en la solución (desorción) (García y Mariño, 2018).

Intercambio iónico

Todos los minerales, incluso los silicatos, tienen pequeñas superficies con carga eléctrica no equilibrada. Estas superficies atraen a diversos iones y a las cargas parciales originadas en las moléculas de agua. Iones presentes en el agua pueden ser adsorbidos o intercambiados por iones presentes en las superficies de los minerales. Dicho intercambio puede deberse a la diferencia de tamaño o a la diferencia entre sus concentraciones relativas. Generalmente los iones divalentes desplazan a los monovalentes; sin embargo, cuando estos se presentan en gran abundancia tienden a desplazar a aquellos. La acción de intercambio iónico es, por lo tanto, reversible (Davis y de Wiest, 2009).

La facilidad relativa de intercambio catiónico está expresada por la secuencia: ${\rm Li^+>Na^+>K^+>Mg^{2+}>Ca^{2+}>Sr^{2+}>Ba^{2+}}$

En esta secuencia la fuerza relativa necesaria para adherir al litio será la más débil, mientras que para retener al Ba será necesaria la mayor. Este orden no corresponde, de ninguna manera, a todos los minerales, puesto que está sujeto a considerables variaciones naturales. Para valores bajos de pH, el H⁺ puede reemplazar a otros cationes (Fagundo y Gonzáles, 2005)

Oxidación – Reducción

En términos generales las reacciones de oxidación-reducción se encuentran entre las reacciones químicas más comunes e importantes. La oxidación involucra la pérdida de electrones mientras la reducción ganancia de estos. Usualmente dichas reacciones ocurren lentamente en una sola dirección y de manera simultánea, es decir, en una reacción redox por cada especie química que dona un electrón (es oxidada), hay otra especie química que lo recibe (es reducida).

De acuerdo con diversos autores (Fitts, 2012; Fagundo y Gonzáles, 2005; entre otros) en el ambiente subterráneo las principales y más comunes reacciones bioquímicas de oxidación – reducción que afectan al agua subterránea son:

Producción de CO_2 (CH₂O (l) + O₂ (g) = CO₂ (g) + H₂O (l))

Desnitrificación

$$(CH_2O (l) + \frac{4}{5}NO_3^- (ac) = \frac{2}{5}N_2 (g) + HCO_3^- (ac) + \frac{1}{5}H^+ (ac) + \frac{2}{5}H_2O (l))$$

Reducción de hierro

$$(CH_2O(l) + 4 Fe(OH)_3 (s) + 7 H^+ (ac) = 4 Fe^{2+} (ac) + HCO_3^- (ac) + 10 H_2O (l))$$

Reducción de manganeso

$$(CH_2O (l) + 2 MnO_2 (s) + 3 H^+ (ac) = 2 Mn^{2+} (ac) + HCO_3^- (ac) + 2 H_2O (l))$$

Reducción de sulfatos

$$(CH_2O (l) + \frac{1}{2} SO_4^{2-} (ac) = \frac{1}{2} HS^- (ac) + HCO_3^- (ac) + \frac{1}{2} H^+ (ac))$$

Generación de metano

$$(CH_2 O(l) + \frac{1}{2} H_2 O(l) = \frac{1}{2} CH_4 (g) + \frac{1}{2} HCO_3^- (ac) + \frac{1}{2} H^+ (ac))$$

Interacción agua – roca

Dentro de los mecanismos que se pueden incluir en esta categoría están la hidrolisis de silicatos y la disolución de carbonatos. La hidrolisis involucra la descomposición de minerales bajo la acción de los iones H_3O^+ y OH^- procedentes de la descomposición del agua. La hidrolisis de silicatos ocasiona la liberación de iones Na, K, Ca, Fe y Mg. Este proceso es más rápido e intenso cuando los valores de pH son bajos y los valores de temperatura elevados. La disolución de carbonatos involucra al sistema asociado al equilibrio de especies carbonatadas, dicho sistema inicia con la disolución de dióxido de carbono gaseoso en el agua recién infiltrada en el terreno, el carácter ligeramente ácido del agua de lluvia y las grandes concentraciones de CO_2 (g) en el aire del suelo favorecen la disolución de esta especie química. Una parte del CO_2 (g) genera ácido carbónico, el cual se disocia parcialmente en iones bicarbonato y carbonato.

Capítulo 2

Metodología

2.1. Área de estudio

2.1.1. Cuenca de México

El área de estudio (figura 2.1) del presente trabajo corresponde a la porción suroccidental de la Cuenca de México (CM), la cual se encuentra delimitada por un conjunto de Sierras de origen volcánico: la Sierra Chichinautzin al sur, la Sierra de las Cruces y la Sierra de Monte Bajo al occidente, la Sierra Nevada al oriente, y la Sierra de Pachuca y Tezontlalpan al norte. Entre las principales características que tiene la CM, se pueden mencionar las siguientes: cuenta con una superficie aproximada de 9,540 km² (González et al., 2015) y en ella se incluye una extensa área que alguna vez fue ocupada por un sistema de lagos; en su interior se localizan algunos sistemas montañosos, entre los que destacan la Sierra de Santa Catarina y la Sierra de Guadalupe, ambas al occidente de la CM; de manera general, el relleno de la CM está conformado por depósitos lacustres, en la parte superior, y derrames de lava, producto de diversas erupciones volcánicas, en la parte inferior (Pérez Cruz, 1988; Lozano García y Ortega Guerrero, 1998; García Palomo et al., 2008; Arce et al., 2013); y dentro de ella se encuentra una de las metrópolis (CDMX y área conurbada) más pobladas del mundo,



la cual alberga a más de 21.8 millones de habitantes (INEGI, 2020)

Figura 2.1: Àrea de estudio, región suroccidental de la Cuenca de México.

2.1.2. Registro estratigráfico

El registro estratigráfico de la parte sur de la CM ha sido descrito por varios autores (de Cserna et al., 1988; Pérez Cruz, 1988; Enciso De la Vega, 1992; Arce et al., 2013, 2015) a partir de la información obtenida a través de la perforación de algunos pozos profundos en la región de Texcoco y la CDMX.

De acuerdo con Pérez Cruz (1988), el relleno de la CM está conformado por cuatro unidades, estas son: a) calizas del Cretácico que constituyen el basamento; b) Unidad Volcánica Inferior (UVI), constituida por productos volcánicos efusivos y piroclásticos; c) Unidad Volcánica Superior (UVS), constituida esencialmente por rocas piroclásticas, con una menor proporción de rocas efusivas; d) unidad de depósitos lacustres y fluviales representados por arcillas, limos y arenas. Pérez Cruz (1988) correlaciona la UVI con la provincia ignimbrítica de la Sierra Madre Occidental; mientras que la UVS corresponde a las rocas de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM).

2.1.3. Antecedentes

El agua subterránea de la CM ha sido estudiada ampliamente por diversos autores, bajo distintos enfoques y con diferentes objetivos. Por ejemplo, en 1986, Lesser et al. (1986), presentaron mapas con curvas de isovalores para diferentes iones, así como información asociada a la calidad del agua respecto al tiempo. En 1988, el Instituto de Geofísica (1988) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), realizó estudios isotópicos y de elementos mayores para establecer posibles efectos asociados a la contaminación de aguas subterráneas con aguas residuales. En 1989, Vázquez y Jaimes (1989) propusieron la evolución geológica de la CM, basándose en análisis estructural y petroquímico de rocas. En 1994 el Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX), antes Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica (DGCOH, 1994), realizó modelación para establecer direcciones de flujo y cantidad de agua disponible, sin embargo, no consideró aspectos asociados a la calidad del agua. En 1995, Cardona y Hernández (1995) identificaron procesos responsables de la evolución del agua subterránea en el Valle de México, siendo los dominantes la mezcla de aguas, el intercambio iónico y reacciones de oxidación – reducción. Y trabajos más recientes como los de Arce et al., en 2013 y 2015 y González et al., en 2015 han contribuido a entender mejor la heterogénea estratigrafía asociada a la CM.

2.2. Trabajo de gabinete

2.2.1. Base de datos

La base de datos utilizada en el presente trabajo fue elaborada con información proporcionada por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Dicha información fue obtenida mediante una serie de muestreos en pozos, manantiales y pozos profundos distribuidos en la CM, entre los años 2018 y 2019. De la información proporcionada se eligió solamente la correspondiente a 38 aprovechamientos de 51, descartando pozos profundos y manantiales, dicha información incluye 32 parámetros hidrogeoquímicos, a saber: alcalinidad total; temperatura; pH; potencial redox (Eh); oxígeno disuelto; conductividad eléctrica (C.E.); color verdadero; sólidos totales disueltos; turbiedad; elevación; profundidad; silicio total; siete iones mayoritarios (HCO $_3^-$, Cl⁻, SO $_4^{2-}$, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺), cuya concentración promedio super
ó los 5 mg/l; ocho elementos minoritarios (fosforo total, fluoruro total, hierro total, estroncio total, manganeso total, litio total, bario total y NO_3^- , cuyas concentraciones promedio se encontraban entre los 0.1 mg/l y 5 mg/l; y cinco elementos traza (aluminio total, arsenico total, cromo total, selenio total y zinc total), cuyas concentraciones fueron inferiores a 0.1 mg/l. Las concentraciones de los bicarbonatos se obtuvieron a partir de la alcalinidad total.

En la tabla 2.1 se muestran los aprovechamientos elegidos en este trabajo para la caracterización del área de estudio. En el siguiente capítulo se presenta un resumen de los parámetros mencionados anteriormente.

Tabla 2.1: Aprovechamientos elegidos para este trabajo
y su concentración de iones mayoritarios (mg/l).
Sitio: Nombre asignado al aprovechamiento
Error: Error de balance iónico

Sitio	HCO_3^-	\mathbf{SO}_4^{2-}	Cl^-	\mathbf{NO}_3^-	\mathbf{Ca}^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Error
A1	124	3	9	0.08	7	3	39	8	3.5
A2	121	3	9	0.02	4	2	45	8	4.4
A3	79	6	9	2.9	9	9	17	1	7.5
A4	266	22	21	3.8	20	25	72	5	7.7
A5	361	17	56	0.001	14	20	136	10	4.0
A6	2380	50	542	0.05	20	72	1120	101	2.6
A7	151	4	18	0.001	14	10	36	4	2.1
A8	201	3	30	0.001	14	13	60	5	3.8
A9	203	4	29	0.001	16	17	51	6	4.3
A10	223	8	37	0.001	16	16	53	6	3.0
A11	1379	45	1527	0.15	125	284	1144	55	9.7
A12	715	35	1404	0.001	405	209	490	63	7.5
A13	186	11	27	0.001	7	3	75	9	1.6
A14	309	13	145	0.002	40	21	164	18	9.1
A15	429	13	236	0.07	85	40	193	23	8.5
A16	368	24	82	0.001	39	21	145	18	8.3
A17	332	76	94	0.002	43	20	109	18	3.4
A18	398	27	23	0.28	42	42	59	13	4.7
A19	437	32	33	0.05	44	47	72	14	4.5
A20	341	45	58	0.91	35	44	70	11	3.6
A21	303	14	35	0.75	22	34	68	10	7.0
A22	426	103	65	5.27	90	63	61	13	7.1
A23	249	31	31	1.50	33	25	48	8	3.5
A24	296	50	26	0.90	38	41	54	12	9.1
A25	329	21	48	0.88	32	47	64	11	8.5
A26	241	17	28	1.43	27	24	55	8	7.4
A27	256	29	23	3.46	37	27	50	11	8.6
A28	549	36	184	0.10	77	38	182	24	2.1
A29	328	24	9	1.85	44	21	51	15	2.9
A30	322	51	9	1.92	43	24	47	10	1.4
A31	279	10	9	1.43	36	21	37	9	3.0

Sitio	HCO3	$\mathbf{SO4}$	Cl	NO3	\mathbf{Ca}	Mg	Na	Κ	Error
A32	425	53	59	0.53	50	41	97	16	3.7
A33	439	41	53	1.23	38	33	128	15	5.2
A34	657	33	168	0.43	76	58	203	21	5.0
A35	461	117	186	0.25	61	43	195	23	1.3
A36	431	13	209	0.12	73	54	107	22	0.5
A37	423	65	106	1.7	54	48	105	18	1.7
A38	595	102	362	0.18	58	92	305	29	5.2

2.2.2. Error de balance iónico

La base de datos con la que se trabajó incluye la concentración de varios parámetros químicos determinados en laboratorio, por lo que era necesario saber la precisión de estas mediciones. Para determinar la precisión de las concentraciones proporcionadas, determinadas en laboratorio, se realizó el cálculo del error de balance iónico, en PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), para los 38 aprovechamientos elegidos. En general, para que los resultados se consideren excelentes, el valor del error de balance debe ser menor al 2% (Matthes, 1982). Sin embargo, Hem (1985) estableció que errores superiores al 5% son inevitables cuando el total de cationes y aniones es cercano a 5 meq/l.

Los valores del error de balance iónico obtenidos para las 38 muestras no superan el 10%. Del total de muestras, 22 presentan un error de balance inferior al 5%, mientras que 16 presentan un error de balance mayor al 5%, pero menor al 10%. Estas últimas 16 muestras fueron consideradas en el presente trabajo debido a que el total de aniones y cationes, obtenido por muestra, fue cercano a 5 meq/l. Los sitios muestreados quedaron clasificados, de acuerdo con su valor de error de balance iónico asociado, de la siguiente manera:

Excelente: A1, A2, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A13, A17, A18, A19, A20, A23, A28,

A29, A30, A31, A32, A35, A36 y A37.

Aceptable: A3, A4, A11, A12, A14, A15, A16, A21, A22, A24, A25, A26, A27, A33, A34 y A38.

2.2.3. Análisis descriptivo

Con el fin de tener una comprensión detallada de la base de datos utilizada en el presente trabajo se ha recurrido al uso de elementos de la estadística descriptiva que permiten la presentación (en gráficos y tablas) de datos y que resumen o describen el comportamiento de los mismos.

Se obtuvieron algunos estadísticos importantes (como la media, la mediana y la desviación estándar) y diagramas de caja y bigote de los parámetros hidrogeoquímicos. Los diagramas de caja y bigote se realizaron (en el software R) para identificar la forma general de la distribución, el sesgo y la presencia de valores extremos (u "outliers") correspondientes a cada parámetro. Los diagramas recién mencionados y un resumen (tabla 3.1) estadístico de los parámetros se presentan en el siguiente capítulo, así como algunas observaciones de los mismos.

2.2.4. Análisis multivariado

El análisis multivariado definido por Kachigan (1991) es la rama del análisis estadístico que se enfoca en la investigación simultánea de dos o más características o variables medidas en un conjunto de objetos (sitios/muestras). Debido a ello es común que estudios que involucren un considerable número de variables opten por técnicas estadísticas multivariadas.

Para cumplir con los objetivos del presente trabajo se aplicaron dos técnicas estadísticas multivariadas: Análisis de Componentes Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC). En primer lugar, se aplicó ACP para reducir la dimensión (cantidad de variables) de la base de datos y posteriormente se aplicó AC para agrupar las muestras/sitios de acuerdo a las variables estadísticamente más relevantes obtenidas vía ACP.

Inicialmente se consideraron los datos asociados a los 32 parámetros originales para la primera técnica estadística (ACP), una vez aplicada dicha técnica se seleccionaron 24 parámetros para realizar la segunda de estas técnicas (AC). De los parámetros que no fueron considerados en el AC, cinco no lo fueron porque presentaron una correlación superior al 95 % con alguno de los parámetros que si fueron considerados, los otros tres no fueron considerados debido a que su contribución en las primeras componentes principales no fue estadísticamente relevante. Es importante mencionar que los valores del parámetro Silicio Total únicamente fueron reportados en tres sitios de muestreo.

Los parámetros que mostraron elevados valores (>95%) de correlación entre sí fueron los siguientes: Alcalinidad Total – Bicarbonatos; C.E. – STD – Cl; Cl – Mg; Sr – Ca; Sr – Ba; y Turbiedad – Fe. Debido a esto, para el AC, no se consideraron a los parámetros C.E, Cl, Fe, Sr y Alcalinidad Total. Por otra parte, una vez realizado el ACP se observó que los parámetros con poca relevancia estadística en cualquiera de los primeros tres componentes principales resultaron ser el silicio, el aluminio y el litio.

El uso combinado del ACP y el AC permitió la clasificación de las muestras de agua en distintos grupos a partir de sus características hidrogeoquímicas. El resultado (figura 3.3) y la interpretación de esta clasificación se muestran en el siguiente capítulo. El uso de estas técnicas es justificado a continuación.

Análisis de componentes principales

Al trabajar datos multivariados es común que se busque reducir la dimensión del conjunto global que los contenga. Es decir, a menudo se busca describir un sistema asociado a un gran número de variables con un número de variables menor al original, a costa de una pequeña pérdida de información.

El Análisis de Componentes Principales (ACP) es una técnica estadística multivariada que permite describir un conjunto de datos en términos de nuevas variables o componentes principales (CP), las cuales tienen como principal característica no estar correlacionadas entre sí. En concreto, el ACP tiene el siguiente objetivo: Dadas n observaciones de p variables, se analiza si es posible representar adecuadamente esta información con un número menor de variables construidas como combinaciones lineales de las originales. Por ejemplo, en sistemas cuyas variables son altamente dependientes es frecuente que un pequeño número de nuevas variables expliquen la mayor parte (Acevedo, 2013).

El ACP permite reducir la dimensión de una base de datos basándose en las correlaciones que existen entre las variables medidas y entre las muestras (Polanco, 2016). Por lo que esta técnica es ampliamente utilizada para simplificar la aplicación de otras técnicas estadísticas, como lo es el análisis de Cluster o Conglomerados.

Análisis de conglomerados

El AC es una herramienta estadística ampliamente utilizada para clasificar datos auténticos en grupos de acuerdo con "similitudes" que los hacen más o menos homogéneos y distintos de otros grupos (Subyani y Al-Ahmadi, 2009; Huang et al., 2010). En el estudio hidrogeoquímico de las aguas subterráneas, los conglomerados comprenden una agrupación diferente de las técnicas gráficas geoquímicas convencionales tales como los diagramas de Piper, Schoeller y Stiff (Holland y Witthüser, 2009). Esta distinción radica en que para realizar el AC se emplea una combinación aún mayor de parámetros físicos y químicos (por ejemplo, temperatura, pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales, entre otras) para clasificar las muestras de agua (Kim et al., 2003). Esta clasificación se aplica comúnmente a las investigaciones químicas del agua con el fin de definir grupos de muestras que tengan características físicas y químicas similares debido a que rara vez un solo parámetro será suficiente para distinguir entre diferentes tipos de agua (Güler et al., 2002).

Por otra parte, cabe mencionar que en el presente trabajo se utilizó el método de Ward (1963 en Güler et al., 2002) para analizar las distancias entre los vínculos para todo el grupo de observaciones y la distancia euclidiana cuadrada para determinar la distancia entre las observaciones. Este conjunto de métodos promueve los grupos más distintivos en los que cada miembro del grupo es más similar a su compañero que a cualquier otro fuera del grupo (Güler et al., 2002).

2.2.5. Calidad del agua

Debido a que la clasificación colectiva de los parámetros hidrogeoquímicos permite establecer la calidad química del agua subterránea se suele recurrir a índices de calidad del agua como el WQI (Water Quality Index), los cuales simplifican dicha clasificación colectiva. Los valores del índice WQI se obtienen utilizando el método de índices aritméticos ponderados (Brown et al. 1972) así como estándares de calidad del agua potable recomendados por organismos nacionales e internacionales. Los valores WQI se obtienen de la siguiente manera:

Asignando un peso (w_i) a cada parámetro de acuerdo a su importancia general en la calidad del agua potable y obteniendo un peso relativo (W_i) asociado a dichos parámetros.

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

Obteniendo un índice de referencia estándar (q_i) dividiendo los valores medidos entre los estándares correspondientes.

$$q_n = \frac{Valor \quad del \quad la \quad variable \quad medida}{Valor \quad estandar} \cdot 100$$

Y multiplicando estos dos valores $(W_i \ge q_i)$, obteniendo así, para cada parámetro, un valor de referencia de calidad (VR_i) . La suma de estos últimos valores da como resultado los valores WQI para cada pozo o muestra.

$$VR_i = W_i \cdot q_n \qquad \qquad WQI = \Sigma VR_i$$

Para determinar los valores WQI, en este trabajo, se consideraron los siguientes 16 parámetros: Alcalinidad total, arsénico, bario, color verdadero, cromo hexavalente, fluoruro, magnesio, manganeso, nitratos, pH, potasio, sodio, solidos totales disueltos, sulfatos, turbiedad y zinc. No se consideraron a los parámetros aluminio, bicarbonatos, C.E, cloruros, estroncio, hierro, litio y silicio debido a los criterios estadísticos mencionados en el apartado análisis multivariado. Y debido a que los parámetros calcio, elevación, fosforo, oxígeno disuelto, profundidad, potencial redox, selenio y temperatura no tienen asignados valores de "peso" o "límite permisible", estos tampoco fueron considerados.

Capítulo 3

Resultados

En el presente capítulo se describen los parámetros hidrogeoquímicos medidos en campo y determinados en laboratorio, así como las principales características hidrogeoquímicas de las muestras representativas de los aprovechamientos considerados en este trabajo. Se describen los grupos obtenidos mediante análisis de conglomerados y la relación de estos con los procesos hidrogeoquímicos y tipos de flujo (flujos locales, intermedios y regionales). Así mismo se incluyen diagramas que facilitan la visualización de dichos flujos y procesos dominantes en el área de estudio.

3.1. Parámetros hidrogeoquímicos

El análisis descriptivo de los datos mostró la presencia de valores atípicos (u "outliers") y una distribución no normal (Anexo), específicamente distribución sesgada a la derecha, para la mayoría de los parámetros. Dicha distribución en los diagramas de caja y bigote se caracteriza por tener la cola derecha (los valores mayores) mucho más larga que la izquierda (los valores menores). En otras palabras, lo anterior indica que la mayoría de los datos se concentran hacia los valores menores en la mayoría de las respectivas distribuciones. De acuerdo con Nicholas (2006), Peck et al (2008) y otros autores la mediana es robusta ante la presencia de datos atípicos y un resumen numérico adecuado para un conjunto de datos con distribución asimétrica o segada. Por lo que el resumen (tabla 3.1) de los parámetros en este trabajo está basado en el valor de la mediana, el valor mínimo, primer cuartil, tercer cuartil y el valor máximo correspondientes.

Por otra parte, es importante mencionar algunos aspectos adicionales asociados a los valores límite o de referencia recomendados por la OMS (2004) y la NOM-127 para agua potable. Del total de parámetros, ocho superaron su respectivo valor límite recomendado por la OMS (2004) y la NOM-127 en por lo menos un sitio de muestreo, estos parámetros son: bario total, color verdadero, cloruros, hierro total, manganeso total, sodio total, sólidos totales disueltos y turbiedad. Doce sitios de muestreo (A6,A9,A10,A11,A12,A14,A15,A16,A17,A34,A35 y A38) registraron valores que superaron el valor límite recomendado asociado a por lo menos un parámetro.

		N/4	Madiana	1.4 0.4	2
Parametro	MIII	Max	Mediana	1st Qu	sra Qu
Conductividad (μ S/cm)	154	6,457	698	526	1,127
OD (mg/l)	0.93	12.6	4.3	3.1	4.9
pH (UpH)	7.0	8.3	7.6	7.4	7.8
Eh (mV)	-90.5	291	207	153	243
Temperatura (°C)	14	31	23	21	24
Color V. (U pt/Co)	2.5	70	3	3	3
Turbiedad (UTN)	0.2	10	0.2	0.2	0.4
STD (mg/l)	130	3,858	474	336	660
Sulfatos (mg/l)	2.6	117	26	13	45
Cloruros (mg/l)	9	1,527	43	23	135
Fluoruros (mg/l)	0.13	0.73	0.28	0.21	0.36
Fosforo (mg/l)	0.03	2.5	0.12	0.08	0.21
Nitratos (mg/l)	0.001	5.3	0.215	0.005	1.378
Alcalinidad (mg/l)	64.6	1,951	271	205	353
Aluminio (mg/l)	0.00025	0.06	0.00025	0.00025	0.0002

Tabla 3.1: Resumen estadístico de los parámetros hidrogeoquímicos. 1st Qu: Primer cuartil. 3rd Qu: Tercer cuartil

Parámetro	Mín	Máx	Mediana	1st Qu	3rd Qu
Arsenico (mg/l)	0.0001	0.01	0.0001	0.0001	0.0024
$\operatorname{Bario}(\mathrm{mg/l})$	0.003	2.3	0.088	0.043	0.158
Calcio (mg/l)	4.08	405	38	20	53
Cromo (mg/l)	0.00003	0.0085	0.00003	0.00003	0.00198
Estroncio (mg/l)	0.03	4.4	0.35	0.15	0.46
Hierro (mg/l)	0.0009	3.46	0.052	0.011	0.109
Litio (mg/l)	0.016	0.57	0.06	0.04	0.23
Magnesio (mg/l)	1.7	284	30	20	46
Manganeso (mg/l)	0.00003	7.4	0.033	0.0009	0.137
Potasio (mg/l)	1.3	101	12	8	18
Selenio (mg/l)	0.00005	0.016	0.00005	0.00005	0.00005
Sodio (mg/l)	17	1144	71	52	143
Zinc (mg/l)	0.0004	0.043	0.0019	0.0004	0.0037
Silicio (mg/l)	22.6	53	41	41	41
Profundidad (m)	80	400	229	200	307
Elevación (m.s.n.m)	2,228	2,311	2,242	2,237	2,252
Bicarbonatos (mg/l)	79	2,380	331	251	431

3.2. Clasificación de facies hidrogeoquímicas

Para visualizar la composición química, basada en los componentes mayoritarios, de las muestras y obtener una clasificación de facies hidrogeoquímicas, se hizo un diagrama de Piper (figura 3.1) para los sitios muestreados.

Del total de sitios muestreados, se identificó que diecisiete (45%) de ellos están asociados a aguas del tipo cálcica bicarbonatada, trece (34%) están asociados a aguas del tipo mixta bicarbonatada, cuatro (10%) están asociados a aguas del tipo sódica bicarbonatada, tres (8%) están asociados a aguas del tipo sódica clorurada y uno (3%) está asociado a aguas del tipo mixta clorurada.





Figura 3.1: Diagrama de Piper

En cuanto a la distribución geográfica (figura 3.2) de los sitios de muestreo se resume lo siguiente:

Los sitios asociados a aguas cálcicas bicarbonatadas están distribuidos principalmente en la parte occidente y norte del área de estudio. Dichos sitios son: A3, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A29, A30, A31, A32, A36 y A37. Los sitios asociados a aguas mixtas bicarbonatadas se encuentran distribuidos principalmente en la parte sur y centro del área de estudio, tales sitios son: A4, A5, A7, A8, A9, A10, A14, A15, A16, A17, A28, A33 y A34.

En la parte sur y centro del área de estudio se distribuyen los sitios asociados a

aguas sódicas bicarbonatadas. Dichos sitios son: A1, A2, A6 y A13.

Finalmente, los sitios asociados a aguas mixtas cloruradas y sódicas cloruradas se encuentran distribuidos en las partes sur, centro y norte del área de estudio. Estos aprovechamientos son: A11, A12, A35 y A38.



Figura 3.2: Distribución de las facies hidrogeoquímicas obtenidas en el área de estudio

3.3. Análisis multivariado

3.3.1. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales permitió saber que los primeros siete componentes principales son capaces de explicar el 83 % de la varianza asociada a los datos hidrogeoquímicos correspondientes al área de estudio, mientras que los primeros tres componente son capaces de explicar el 56 %. El ACP mostró que los parámetros se encuentran correlacionados tanto positivamente como negativamente.

En la tabla 3.2 se puede observar que para el primer componente principal los parámetros con mayor relevancia estadística son el sodio y los STD, así como los parámetros fuertemente correlacionados con alguno de estos. Los parámetros con menor relevancia estadística son el arsénico, la elevación, el litio, el silicio y la temperatura.

Para el segundo componente principal los parámetros con mayor relevancia estadística son el pH y el calcio, las características asociadas a estos parámetros se contrastan en este componente. Los parámetros con menor relevancia estadística son el cromo, el potasio y los nitratos.

En el tercer componente principal los parámetros con mayor relevancia estadística son la temperatura, el arsénico, el selenio, el cromo, los fluoruros y los nitratos. Los parámetros con menor relevancia estadística son el pH, el Eh, el calcio y los STD. Las características asociadas al parámetro temperatura se contrastan con características asociadas a los parámetros nitratos, cromo y oxígeno disuelto.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
OD	-0.0372	0.1442	-0.2432	0.3318	-0.1627	0.3008	-0.0750
рН	-0.03450	0.3850	-0.0018	-0.1349	-0.1612	-0.0840	-0.1927
Eh	-0.1181	-0.2657	-0.0108	0.0878	0.3282	0.1765	0.2164
Temperatura	-0.0050	-0.2202	0.3305	-0.1699	0.2261	0.0859	-0.1421
Color V.	0.2757	0.2325	-0.0874	-0.0739	0.0565	0.0892	-0.0141
STD	0.3310	-0.0862	0.0127	0.0692	-0.0521	-0.0036	-0.0243
Sulfatos	0.0709	-0.1637	0.0613	0.2611	0.2052	0.2129	-0.3119
Fluoruros	0.0799	0.1414	0.2849	0.0375	-0.0038	0.0570	-0.5418
Fosforo	0.2167	0.3020	0.1278	0.1538	-0.0511	0.0365	0.0164
Nitratos	-0.0922	-0.0158	-0.2969	0.3488	0.1448	-0.1134	-0.0216
Alcalinidad	0.2851	0.1104	0.1732	0.2049	0.0556	0.0502	0.0050
Aluminio	0.2449	0.0518	-0.1791	-0.2309	0.2048	-0.1221	0.0526
Arsénico	0.0138	0.0633	0.3260	0.0809	0.1138	-0.5492	0.1962
Bario	0.2441	-0.2763	-0.0895	-0.0195	-0.2496	-0.0698	0.0121
Calcio	0.1707	-0.3633	-0.0112	0.0804	-0.2917	-0.0452	0.0188

Tabla 3.2: Componentes Principales.

Cromo	0.1579	-0.0063	-0.2892	-0.0813	0.3336	0.04322	0.0197
Hierro	0.2770	0.0507	-0.2039	-0.1759	0.1817	-0.0104	-0.0403
Litio	0.0158	-0.2175	0.2339	0.1428	0.2491	0.0508	-0.2890
Magnesio	0.2982	-0.2057	-0.1206	0.0072	0.0038	-0.0359	-0.0454
Manganeso	0.1608	-0.2967	-0.0403	0.0271	-0.4086	-0.0914	0.0556
Potasio	0.2916	0.0018	0.1873	0.1878	-0.0915	0.0539	0.0333
Selenio	0.1216	0.1771	0.3217	0.2233	0.0738	-0.0859	0.4277
Sodio	0.3286	0.0772	0.0475	0.0778	0.0122	0.0164	-0.0222
Zinc	0.2502	0.0302	-0.1729	-0.0799	0.2958	-0.0862	0.0640
Silicio	0.0295	-0.0763	0.2371	-0.1406	0.0336	0.5541	0.3964
Profundidad	0.1103	0.1748	0.0568	-0.3634	-0.1885	0.3188	0.0224
Elevación	-0.0239	0.1729	-0.1775	0.4394	-0.0160	0.1618	0.1380
Desviación	2 9339	1.9456	1.6967	1.62737	1.52210	1.10639	1.03043
Varianza	0.3188	0.140	0.1066	0.00800	0.08581	0.04534	0.03033
	0.0100	0.140	0.1000	0.03009	0.00001	0.04004	0.00000
Varianza A.	0.3188	0.4590	0.5656	0.66372	0.74953	0.79486	0.83419

3.3.2. Análisis de conglomerados

Para la caracterización del área de estudio los aprovechamientos fueron agrupados de acuerdo a la similitud que presentan los valores de algunos de sus respectivos parámetros hidrogeoquímicos. Los parámetros hidrogeoquímicos considerados para dicha agrupación se obtuvieron vía Análisis de Componentes Principales (ACP). Se obtuvieron 4 grupos (figura 3.3) vía Análisis de Clúster o Conglomerados. A continuación se resumen (tabla 3.3) y describen tales grupos. En la tabla 3.4 se muestran las claves asignadas a los aprovechamientos en el dendrograma obtenido, así como la clasificación de facie y grupo correspondiente a cada aprovechamiento.

Parámetro	Mediana Grupo 1	Mediana Grupo 2	Mediana Grupo 3	Mediana Grupo 4
Conductividad	488	573	970	676
OD	5.12	4.78	3.09	4.36
рН	7.8	7.9	7.8	7.4
Eh	120.3	112.2	207.2	247
Temperatura	14	24	28	23
Color V	10	3	3	3
Turbiedad	0.25	0.2	0.2	0.2
STD	354	304	590	454
Sulfatos	17.57	8.39	13.23	38.5
Cloruros	20.9	30.5	144.9	34.2
Floruros	0.29	0.29	0.31	0.21
Fosforo	0.26	0.19	0.04	0.09
Nitratos	2.9	0.0015	0.1	0.9
Alcalinidad	218.3	116.6	353	271
Aluminio	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Arsenico	0.0023	0.0001	0.008	0.0001
Bario	0.008	0.04	0.15	0.09
Calcio	13.7	15.9	40.3	42.7
Cromo	0.00003	0.00003	0.00003	0.002
Estroncio	0.11	0.13	0.41	0.36
Hierro	0.013	0.11	0.08	0.013
Litio	0.03	0.05	0.06	0.11
Magnesio	20	16	33	41
Manganeso	0.02	0.1	0.04	0.003
Potasio	4.8	6.3	17.9	12.5
Selenio	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
Sodio	72	60	128	63
Zinc	0.0038	0.0004	0.0029	0.0021
Silicio	22.6	_	46.9	-

Tabla 3.3: Mediana de los grupos obtenidos vía análisis de Clúster



hclust (*, "ward.D")

Figura 3.3: Representación grafica de los grupos obtenidos vía análisis de Cluster.

3.3.3. Grupos

Grupo 1

Este grupo está conformado por tres aprovechamientos (A3, A4 y A5) localizados en la parte sur del área de estudio (figura 3.4). Dicho grupo presentó elevadas concentraciones de nitratos, arsénico, fosforo total, oxígeno disuelto y zinc. Ninguno de los parámetros registró concentraciones superiores a sus respectivos límites recomendados en la NOM-127. Los parámetros bario, calcio, cloruros, estroncio, hierro, potasio, litio y silicio presentaron concentraciones relativamente bajas. Los valores asociados a los parámetros temperatura y profundidad también resultaron ser de los más bajos registrados en el área de estudio. La clasificación de facies hidrogeoquímicas obtenida anteriormente mostró que el aprovechamiento A3 está asociado a aguas cálcicas bicarbonatadas y que los aprovechamientos A4 y A5 están asociados a aguas mixtas bicarbonatadas.



Figura 3.4: Distribución de grupos en el área de estudio

${\rm Grupo}\ 2$

Este grupo está conformado por 7 aprovechamientos distribuidos al sur y centro del área de estudio (figura 3.4). Dichos aprovechamientos son A7, A8, A9, A10, A13, A15 y A16. De manera general este grupo presentó elevados valores de los parámetros pH (7.9 UpH), hierro (0.11 mg/l) y manganeso (0.1 mg/l), siendo los valores entre parentesis sus medianas correspondientes. Los parámetros alcalinidad (116.6 mg/l), Eh (112.2 mV), STD (304 mg/l), sulfatos (8.39 mg/l), nitratos (0.0015 mg/l), magnesio (16 mg/l), sodio (60 mg/l) y zinc (0.0004 mg/l) presentaron valores relativamente bajos. Y en términos generales las profundidades de estos aprovechamientos son de las mayores en el área de estudio (m). La clasificación de facies hidrogeoquímicas obtenida anteriormente mostró que los aprovechamientos A7, A8, A9, A10, A15 y A16 están asociados a aguas mixtas bicarbonatadas y que el aprovechamiento A13 está asociado a aguas sódicas bicarbonatadas.

Grupo 3

Este grupo está conformado por 7 aprovechamientos distribuidos al centro y norte del área de estudio (figura 3.4). Dichos aprovechamientos son A1, A2, A14, A28, A33, A34 y A36. De manera general este grupo presentó elevados valores de los parámetros alcalinidad (353 mg/l), bario (0.15 mg/l), cloruros (144.9 mg/l), fluoruros (0.31 mg/l), STD (590 mg/l), potasio (17.9 mg/l), sodio (128 mg/l), estroncio (0.41 mg/l) y silicio (46.9 mg/l). Los parámetros oxígeno disuelto (3.09 mg/l) y fosforo (0.04 mg/l) mostraron valores relativamente bajos. La clasificación de facies hidrogeoquímicas obtenida anteriormente mostró que los aprovechamientos A1 y A2 están asociados a aguas sódicas bicarbonatadas, que los aprovechamientos A14, A28, A33 y 34 están asociados a aguas mixtas bicarbonatadas y que el aprovechamiento A36 está asociado a aguas cálcicas bicarbonatadas.

Grupo 4

Este grupo está conformado por 18 aprovechamientos distribuidos principalmente al occidente y norte del área de estudio (figura 3.4). Dichos aprovechamientos son A17, A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A29, A30, A31, A32, A35, A37 y A38. De manera general este grupo presentó elevados valores de los parámetros Eh (247 mV), sulfatos (38.5 mg/l), calcio (42.7 mg/l), cromo hexavalente (0.002 mg/l), magnesio (41 mg/l) y litio (0.11 mg/l). Los parámetros pH (7.4 UpH), fluoruros (0.21 mg/l) y manganeso (0.003 mg/l) mostraron valores relativamente bajos. La clasificación de facies hidrogeoquímicas obtenida anteriormente mostró que los aprovechamientos A18, A19, A20, A21, A22, A23, A24, A25, A26, A27, A29, A30, A31, A32 y 37 están asociados a aguas cálcicas bicarbonatadas, que el aprovechamiento A17 está asociado a aguas mixtas bicarbonatadas y que los aprovechamientos A35 y A38 están asociados a aguas sódicas cloruradas.

Tabla 3.4: Clasificación de los aprovechamientos en grupos y facies hidrogeoquímicas S/G: Sin grupo

Clave	Aprovechamiento	Clasificación F. H.	Grupo
1	A1	Sódica B.	Tres
2	A2	Sódica B.	Tres
3	A3	Cálcica B.	Uno
4	A4	Mixta B.	Uno
5	A5	Mixta B.	Uno

Clave	Aprovechamiento	Clasificación F. H.	Grupo
6	A6	Sódica B.	$\rm S/G$
7	A7	Mixta B.	Dos
8	A8	Mixta B.	Dos
9	A9	Mixta B.	Dos
10	A10	Mixta B.	Dos
11	A11	Sódica Cl.	S/G
12	A12	Mixtla Cl.	S/G
13	A13	Sódica B.	Dos
14	A14	Mixta B.	Tres
15	A15	Mixta B.	Dos
16	A16	Mixta B.	Dos
17	A17	Mixta B.	Cuatro
18	A18	Cálcica B.	Cuatro
19	A19	Cálcica B.	Cuatro
20	A20	Cálcica B.	Cuatro
21	A21	Cálcica B.	Cuatro
22	A22	Cálcica B.	Cuatro
23	A23	Cálcica B.	Cuatro
24	A24	Cálcica B.	Cuatro
25	A25	Cálcica B.	Cuatro
26	A26	Cálcica B.	Cuatro
27	A27	Cálcica B.	Cuatro
28	A28	Mixta B.	Tres
29	A29	Cálcica B.	Cuatro
30	A30	Cálcica B.	Cuatro
31	A31	Cálcica B.	Cuatro
32	A32	Cálcica B.	Cuatro
33	A33	Mixta B.	Tres
34	A34	Mixta B.	Tres
35	A35	Sódica Cl.	Cuatro
36	A36	Cálcica B.	Tres
37	A37	Cálcica B.	Cuatro
38	A38	Sódica Cl.	Cuatro

3.4. Índices de saturación

Los valores de índice de saturación de una muestra forman parte de las características hidrogeoquímicas más importantes que se suelen obtener debido, en parte, a que estos proporcionan una medida del punto de equilibrio "precipitación / solubilidad" entre distintas fases minerales y el agua.

Los valores para los índices de saturación obtenidos se muestran en la figura 3.5. Los valores positivos indican el estado de sobresaturación de alguna fase. Los índices de saturación negativos indican el estado de insaturación de la fase en cuestión y por esta razón la ausencia de la misma en el medio. Debido a lo anterior, en la figura 3.5, se omitieron las fases que presentaron valores muy negativos (<-25) de índice de saturación.

El procesamiento de los parámetros hidrogeoquímicos por sitio en PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999), arrojó índices de saturación exclusivamente negativos para gran parte de las especies químicas o fases minerales obtenidas. Del total de fases obtenidas, solamente dos, asociadas al hierro, arrojaron valores de índice de saturación exclusivamente positivos. Dichas fases son hematita (Fe₂O₃) y goethita (FeOOH), cuyos valores de índice de saturación fueron los más elevados respecto a las demás fases, excepto en uno (A12) de los sitios que no pertenecen a ningún grupo de agua. Los valores de índice de saturación más elevados para dicho sitio corresponden a las fases hematita y mica potásica (Al₃Si₃O₁₀(OH)₂).

Las fases dolomita (Ca-Mg (CO₃)₂) y Fe(OH)₃(a) también presentaron valores positivos para la mayoría de los sitios, sin embargo, más bajos respecto a la hematita y goethita. Las fases aragonita (CaCO₃), calcita (CaCO₃), rodocrosita (MnCO₃) e hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃OH) presentaron valores cercanos al cero, es decir, en promedio cercanos al equilibrio químico. Las fases barita (BaSO₄), gibsita (Al(OH)₃) y cuarzo (SiO₂) presentaron algunos valores cercanos al cero, sin embargo la mayoría de los valores fueron negativos y se encontraron más alejados del equilibrio que las fases aragonita, calcita, rodocrosita e hidroxiapatita.

Finalmente, algunos sitios mostraron valores positivos de las fases K-mica (KAl₃Si₃O₁₀ (OH)₂), caolinita (Al₂Si₂O₅ (OH)₄) y talco (Mg₃Si₄O₁₀ (OH)₂), la mayoría de dichos sitios corresponden a sitios en donde sí se determinaron sus respectivas concentraciones de silicio total. Dicho lo anterior, la falta de valores asociados a este parámetro en el procesamiento de índices de saturación provocó parte del "ruido" mostrado (en fases asociadas al silicio) en la figura 3.5. Debido a lo recién mencionado se generó la figura 3.6, en la que se muestran los sitios (A4, A28 y A36) en los que si se determinó al parámetro silicio total.



Figura 3.5: Indices de saturación.

La figura 3.4 corresponde a sitios A4, A28 y A36, los cuales están alejados entre sí y del centro del área de estudio. En dicha figura no se incluyen a las fases hematita y goethita, esto para obtener una mejor visualización de las fases K-mica (KAl₃Si₃O₁₀ (OH)₂), caolinita (Al₂Si₂O₅ (OH)₄), talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂, cuarzo (SiO₂) y calcedonia (SiO₂), las cuales pueden contribuir a comprender de una manera más completa algunas de las características hidroquímicas del agua subterránea en el área de estudio. De manera general, los índices de saturación obtenidos muestran que algunas fases asociadas al Fe, Si, Ca, K, Mg, Al y a los CO_3^{2-} están ampliamente involucradas en el sistema subterráneo de la parte suroccidental de la CM. Los elevados valores de índices saturación asociados a algunas fases de Fe sugieren importantes aportes de este elemento en toda el área de estudio. Por otra parte, las fases con valores de índices de saturación cercanos a cero sugieren un medio geológico abundante en dichas fases o en sus componentes (Si, Ca, K, Mg, Al y CO_3^{2-} , principalmente), lo cual es consistente con la presencia de silicatos y carbonatos. Sin embargo, dicha presencia no es homogénea en el área de estudio, ya que los valores de índice de saturación más elevados, correspondientes a los carbonatos, se concentran en el centro del área de estudio. Mientras que los valores más elevados, correspondientes a los silicatos, no se concentran tanto.



Figura 3.6: Indices de saturación de sitios en los que se determinó silicio total.

3.5. Tipos de flujo y procesos hidrogeoquímicos

Con el fin de establecer los tipos generales de flujo subterráneo en el área de estudio, así como los procesos hidrogeoquímicos dominantes a lo largo de estos, se representaron gráficamente relaciones iónicas ampliamente utilizadas para la identificación de flujos regionales, así como evolución química del agua subterránea y/o procesos hidrogeoquímicos. Dichas representaciones gráficas corresponden a diagramas de Mifflin, Piper, Eh-pH y Gibbs. Las cuales forman parte de las técnicas más conocidas y empleadas en estudios similares de acuerdo con diversos autores (entre ellos Malagón et. al, 2021 y Montero et. al, 2011). A continuación se muestran los diagramas recién mencionados correspondientes a los grupos obtenidos.

3.5.1. Diagrama de Mifflin

En las figuras 3.7 y 3.8 se puede observar tres tipos de flujo subterráneo: local, intermedio y regional. Dos aprovechamientos del grupo 1, cinco aprovechamientos del grupo 2, dos del grupo 3 y trece del grupo 4 están asociados a flujos locales, es decir, el 58 % de los aprovechamientos muestreados corresponden a sitios por donde circulan las aguas hidrogeoquímicamente menos evolucionadas del área de estudio. Cinco aprovechamientos del grupo 3, cuatro del grupo 4, dos del grupo 2 y uno del grupo 1, están asociados a flujos intermedios (el 32 %). Por último, un aprovechamiento del grupo 4 y los aprovechamientos A6, A11 y A12 están asociados a flujos regionales (el 10 %).



Figura 3.7: Diagrama de Mifflin

La mayoría de los aprovechamientos asociados a los flujos intermedios se distribuyen al centro y norte del área de estudio. Mientras los aprovechamientos asociados a flujos locales se distribuyen a lo largo de la orilla occidente del área. Y los aprovechamientos asociados a flujos regionales se encuentran distribuidos tanto al sur como al centro y norte del área de estudio. La localización de los aprovechamientos asociados a flujos regionales en el diagrama de Mifflin resulta ser en cierto grado anómala debido a que dichos aprovechamientos se localizan geográficamente próximos a aprovechamientos asociados a flujos locales e intermedios, los cuales representan aproximadamente el 90 % de los sitios considerados en este trabajo.

De manera general las direcciones de flujo local parten de las áreas de recarga a los miembros de todos los grupos. Mientras que las direcciones de flujo intermedio parten de las áreas de recarga a miembros de los grupos 3 y 4 principalmente. En resumen, se muestra una tendencia de evolución hidrogeoquímica predominante de flujo local a intermedio en la región, siendo intermedio para la zona centro y norte del área de estudio.



Figura 3.8: Distribución de los flujos locales, intermedios y regionales en el área de estudio

3.5.2. Diagrama de Piper

La figura 3.9 muestra la composición química (basada en iones mayoritarios) de los aprovechamientos clasificados en los grupos obtenidos. Se observa lo siguiente: las aguas asociadas a quince miembros del grupo 4, un miembro del grupo 1 y uno del grupo 3 están clasificadas como aguas cálcicas bicarbonatadas, típicas aguas de reciente infiltración; dos miembros del grupo 1, seis del grupo 2, cuatro del grupo 3 y uno del grupo 4 están asociados a aguas mixtas bicarbonatadas; un miembro del grupo 2 y dos del grupo 3 están asociados a aguas sódicas bicarbonatadas; y dos miembros del grupo 4 están asociados a aguas sódicas bicarbonatadas; y dos miembros profundas o pertenecientes a flujos subterráneos regionales.

Por otra parte, en los tres aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo se muestra lo siguiente: el agua del aprovechamiento A6 está clasificada como sódica bicarbonatada; el agua del aprovechamiento A11 es clasificada como sódica clorurada; y el agua del aprovechamiento A12 es clasificada como mixta clorurada. Tomando en cuenta únicamente los aprovechamientos clasificados en alguno de los cuatro grupos se muestra que cerca del 97 % de estos están asociados a aguas bicarbonatadas. Mientras que al tomar en cuenta a todos los aprovechamientos cerca del 92 % de estos están asociados a aguas bicarbonatadas.



Figura 3.9: Diagrama de Piper correspondiente a los grupos obtenidos vía análisis de conglomerados

En resumen, las facies bicarbonatadas cálcicas y bicarbonatadas mixtas representan las principales facies en el área de estudio, estas facies están asoiadas a miembros de todos los grupos. La mayoría de los miembros del grupo 4 están asociados a aguas bicarbonatadas cálcicas, mientras que la mayoría de los miembros asociados a aguas bicarbonatadas mixtas pertenecen a los grupos 2 y 3.

3.5.3. Diagrama Eh-pH

Como se ha mencionado anteriormente, en los diagramas Eh-pH se suelen establecer diferentes campos que delimitan la estabilidad de distintas especies químicas de interés involucradas en un determinado sistema, además estos diagramas pueden proporcionar información general sobre el ambiente del que se han obtenido muestras de agua.

En la figura 3.10 se observa que todas las muestras analizadas se encuentran dentro de una región asociada a ambientes subterráneos poco profundos, los cuales pueden considerarse ligeramente oxidantes y alcalinos, bajo dichas condiciones se favorece la precipitación de distintas fases minerales, algunas de ellas pueden ser fases que involucren al Fe o Al. Las líneas punteadas en el diagrama Eh – pH corresponden a los límites asociados a campos de estabilidad de especies químicas relacionadas al Fe, Al o los carbonatos/bicarbonatos. Se hace énfasis en estas tres especies químicas debido a la relevancia que sus fases asociadas mostraron en los resultados de índices de saturación.



Figura 3.10: Diagrama Eh-pH

En el caso del hierro, de acuerdo con Pilchin y Eppelbaum (2006) en ambientes reductores (ya sea bajo condiciones ácidas o alcalinas), esta especie química es estable en forma de pirita; en ambientes oxidantes (bajo condiciones ácidas) se genera hierro libre, primero hierro ferroso y luego férrico. Mientras que bajo condiciones alcalinas el hierro puede precipitar en forma de algunas fases (Fe(OH)3 nH2O). Por otra parte, en cuanto a su concentración, Clark (1982) y Porterfield (1984) reportan como concentraciones de hierro representativas para el agua dulce 0.007 ppm y 0.0034 ppm respectivamente, mientras que para el agua de mar las concentraciones 0.23 ppm y 0.67 ppm respectivamente.

Los índices de saturación obtenidos mostraron que la precipitación de las fases asociadas al hierro (hematita y goethita) se podrían ver favorecidas sobre fases asociadas al aluminio, al calcio y/o al magnesio. Lo anterior debido a factores como: 1) la concentración, la cual suele estar asociada a un medio geológico abundante (o no) en esos elementos, y 2) las condiciones oxidantes, reductoras, ácidas o alcalinas del sistema. Al comparar los resultados de índices de saturación y los del diagrama de Eh – pH, se puede concluir que las condiciones del ambiente son favorables para la precipitación de fases de Fe en el agua subterránea. Por otra parte, tomando en cuenta: 1) la concentración media de hierro (0.052 mg/l) del agua subterránea en este trabajo y las concentraciones reportadas (0.007 ppm y 0.0034 ppm) por Clark (1982) y Porterfield (1984); y 2) los rangos de los índices de saturación de la hematita y la goethita, los cuales son considerablemente amplios con respecto al resto, se puede inferir que el medio geológico en el área de estudio es una importante fuente de este elemento. Por lo tanto, tanto el medio geológico como las condiciones del ambiente subterráneo favorecen la precipitación de distintas fases de hierro, principalmente hematita y goethita.

En el caso del aluminio, las condiciones oxidantes y alcalinas favorecen la precipitación de fases de aluminio, el diagrama 3.n muestra que dichas condiciones se cumplen. Sin embargo, la mayoría de los índices de saturación obtenidos muestran valores cercanos al equilibrio químico o al estado de insaturación. Por lo que la precipitación de fases de aluminio en el agua es poco probable.

En cuanto a los carbonatos y bicarbonatos, se sabe que bajo condiciones alcalinas se favorece la precipitación de especies carbonatadas sobre la de especies bicarbonatadas. Todos los sitios de estudio en el diagrama 3.n se localizan bajo condiciones ligeramente alcalinas, sin embargo, no lo suficientemente alcalinas como para favorecer la precipitación de especies carbonatadas. Por otra parte, para la mayoría de los sitios de estudio, los índices de saturación correspondientes a fases carbonatadas mostraron valores cercanos al equilibrio químico. Por lo que la precipitación de fases carbonatadas en el agua es poco probable.

De manera general, la figura 3.10 muestra que aunque la totalidad de aprovechamientos se encuentran bajo el mismo ambiente oxidante y alcalino, los miembros del grupo 4 están asociados a un ambiente ligeramente más oxidante y menos alcalino que la mayoría de miembros pertenecientes a los demás grupos, lo cual está asociado a las aguas mas recientes.
3.5.4. Diagrama de Gibbs

En la figura 3.11 se puede observar que los aprovechamientos del grupo 1 y la mayoría de los miembros de los grupos 2 y 4 son influenciados fuertemente por el proceso de intercambio iónico o alguno otro del tipo interacción agua – roca. Algunos miembros de los grupos 2, 3 y 4 parecen estar influenciados por el proceso de mezcla. Finalmente los aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo parecen también estar influenciados por el proceso de mezcla y probablemente por procesos de disolución.

Un análisis más detallado sobre la distribución de los aprovechamientos asociados a los procesos de mezcla de aguas subterráneas proporciona información que sugiere que dichos procesos de mezcla ocurrirían al centro y norte del área de estudio.

De acuerdo a la figura 3.11 el proceso de disolución parece no influir de manera importante en el área de estudio, sin embargo en dos aprovechamientos parece si estar involucrado. Tomando en cuenta que estos dos aprovechamientos se localizan próximos a otros que no son influenciados de una manera similar, resulta poco probable, pero no imposible, que dicho proceso influya en estos dos aprovechamientos.



Figura 3.11: Diagrama de Gibbs

3.5.5. Relación STD vs Cl/aniones

Debido a que en diagramas anteriores se ha identificado que los procesos de interacción agua – roca influyen en gran parte del área de estudio, se presenta el diagrama de la figura 3.12. Los diagramas en los que se muestra la relación STD vs Cl/aniones son utilizados para identificar procesos de interacción agua - roca, especialmente alteración de carbonatos y alteración de silicatos.

En este tipo de diagramas el proceso de alteración de silicatos es reconocible y está asociado a valores relativamente bajos tanto de STD como de la relación Cl/aniones resultado de la alta estabilidad química de los silicatos en general.

Procesos de intercambio iónico pueden ser identificados cuando los valores de la relación Cl/aniones tienden a aumentar mientras los valores de STD se mantienen, en términos generales, bajos y constantes.

Procesos de alteración de carbonatos son identificables y están asociados a valores de la relación Cl/aniones relativamente bajos y valores de STD elevados, resultado de la baja estabilidad química o elevada reactividad de algunos de los componentes de rocas carbonatadas y/o volcánicas máficas.

El proceso de mezcla de aguas está asociado a elevados valores de tanto STD como de la relación Cl/aniones, ello resultado del aporte de cloruros y sales pertenecientes a aguas hidrogeológicamente más evolucionadas.



Figura 3.12: Relación STD vs Cl/aniones

En el diagrama de la figura 3.12 se puede observar que los miembros del grupo 1 y gran parte de los miembros de los grupos 2 y 4 son fuertemente influenciados por los procesos de alteración de silicatos e intercambio iónico. Es importante mencionar que dos miembros del grupo 3 (A1 y A2) son influenciados por los procesos de alteración de silicatos e intercambio iónico.

En la figura 3.13 se puede observar que la distribución de los aprovechamientos asociados a los procesos de intercambio iónico y alteración de silicatos es principalmente al sur y occidente del área de estudio o a lo largo de la orilla occidental de esta. Por otra parte algunos miembros de los grupos 3 y 4 parecen ser influenciados por procesos de alteración de carbonatos. Cuya distribución es principalmente al centro y norte del área de estudio. En general, los miembros del grupo 3 son los que presentan la mayor dispersión geográfica.



Figura 3.13: Distribución de los procesos de alteracion de carbonatos y alteración de silicatos

Finalmente, los aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo parecen estar influenciados por el proceso de alteración de carbonatos y alteración de fases de silicio específicas como mica potásica (KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂), caolinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄), talco (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂) e incluso albita (NaAlSi₃O₈), en cuyo caso (de la albita) se podria hablar del proceso de disolución. Sin embargo, la falta de valores de silicio total no permiten tener tan claro en qué medida contribuye la presencia de cada fase en cada aprovechamiento. Su distribución es a lo largo de una línea curva en el centro de área de estudio.

3.6. Calidad química del agua subterránea

En la sección 1.2.1 se presentaron clasificaciones propuestas para algunos de los parámetros hidrogeoquímicos más importantes en el estudio de la calidad química del agua subterránea. Debido a que difícilmente uno solo parámetro será suficiente para establecer la calidad química del agua subterránea; y a que la presentación de varias clasificaciones resulta poco práctico, a continuación se presentan los resultados de calidad química en términos; primero de solo algunos parámetros hidrogeoquímicos; y posteriormente en términos del WQI (Water Quality Index).

3.6.1. Sólidos Totales Disueltos (STD)

En la figura 3.14 se puede observar que todos de los miembros de los grupos reportan valores de STD inferiores al límite permisible (1,500 mg/l) establecido por la OMS (2004). La distribución de los aprovechamientos asociados a los menores valores de STD es al sur, occidente y norte del área de estudio. Al centro y norte se reportan los mayores valores. En términos de la mediana, el grupo 2 reporta el valor de mediana más bajo y el grupo 3 el más elevado. De manera general los miembros de todos los grupos reportan valores que se consideran típicos de aguas subterráneas. Los aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo reportaron valores sumamente elevados.



Figura 3.14: Valor del parámetro STD por aprovechamiento

3.6.2. pH

En la figura 3.15 se puede observar que todos los aprovechamientos, incluidos aquellos que no pertenecen a ningún grupo, reportan valores dentro del rango generado entre los valores ideales de pH correspondientes al agua para consumo humano. De acuerdo a la clasificación mostrada en la tabla 1.3 prácticamente todos los aprovechamientos están asociados a agua ligeramente alcalina.

Los valores más elevados de pH reportados corresponden a miembros del grupo 1 y 2, dichos miembros se encuentran distribuidos principalmente al sur y centro del área de estudio. Los valores más bajos corresponden a miembros del grupo 4, los cuales se localizan al occidente del área de estudio.



Figura 3.15: Valor del parámetro pH por aprovechamiento

3.6.3. Cloruros

En la figura 3.16 se puede observar que prácticamente todos los miembros de los grupos reportan valores de concentración menores a los 250 mg/l, a partir de dicha concentración los cloruros deberían resultar perceptibles. En general concentraciones de hasta aproximadamente 250 mg/l son consideradas típicas de aguas dulces. En términos de la mediana, el grupo 1 reporta el valor de mediana más bajo y el grupo 3 el más elevado. Valores bajos de este parámetro son característicos de aguas recientes y, generalmente, están asociados a flujos locales.

De acuerdo a la tabla 1.6 por lo menos un miembro de cada grupo está clasificado o asociado a guas muy recientes, algunos miembros de los grupos 2, 3 y 4 reportan valores característicos de aguas clasificadas como ligeramente salobres. Sin embargo la mayoría de los aprovechamientos reportan valores característicos de aguas clasificadas como recientes. Los aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo reportan valores de cloruros elevados.



Figura 3.16: Valor del parámetro cloruros por aprovechamiento

3.6.4. Índice de calidad del agua

Del total de aprovechamientos considerados en este trabajo, el 66% de ellos obtuvieron valores de Índice de Calidad del Agua (ICA o por sus siglas en inglés, WQI) asociados a aguas de calidad excelente (WQI <50), el 26% obtuvo valores WQI asociados a aguas de buena calidad (50 <WQI <100) y los aprovechamientos no pertenecientes a ningún grupo obtuvieron valores WQI asociados a aguas de calidad muy pobre (WQI >200). De los aprovechamientos clasificados como de calidad excelente (figura 3.17), la mayoría pertenece al grupo 4, sin embargo todos los miembros del grupo 1 y la mayoría del grupo 2 también son asociados a aguas de calidad excelente, dichos aprovechamientos están localizados al sur, occidente y norte del área de estudio. La mayoría de los aprovechamientos clasificados como de buena calidad pertenece al grupo 3, miembros de los grupos 2 y 4 también son asociados a aguas de buena calidad. La distribución de los aprovechamientos asociados a aguas de buena calidad es hacia el centro y norte del área de estudio. No hubo aprovechamientos clasificados como de calidad pobre.



Figura 3.17: Valor del índice WQI por aprovechamiento

En general, para los miembros de todos los grupos los parámetros que más contribuyen sobre sus respectivos valores WQI son la alcalinidad total y el pH. Mientras que los parámetros que menos contribuyen son el zinc y el cromo hexavalente. Para el grupo 3 el parámetro manganeso contribuye de manera importante. Por otra parte, para los aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo los parámetros que más contribuyen a sus respectivos valores WQI son la alcalinidad total, el manganeso, los STD y el sodio, así como los parámetros altamente correlacionados con alguno de estos.

En cuanto a la alcalinidad total, a pesar que este parámetro contribuye de manera importante a los valores WQI, de acuerdo con diversos autores (Davis y De Wiest, 2009; Mariño y García, 2018; entre otros) y organizaciones (La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos y La Organización Mundial de la Salud), la mayoría de los valores medidos se encuentran dentro de los rangos típicos asociados a las aguas subterráneas. Para el pH, ocurre algo similar, todos los valores medidos se encuentran dentro del rango de valores considerados típicos de aguas subterráneas.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

En el caso del manganeso, gran parte de los sitios de estudio reportaron valores elevados de este parámetro e incluso en algunos sitios las concentraciones de manganeso superaron a las de hierro. Debido a que por regla general el manganeso se encuentra en concentraciones inferiores a las del hierro, las elevadas concentraciones de manganeso seguramente son resultado de la presencia de carbonatos de manganeso en la parte central del área de estudio. Los resultados de índices de saturación y de relaciones iónicas o parámetros hidrogeoquímicos apoyan estos resultados.

En la figura 3.18 se muestra la distribución espacial de la calidad química (valores WQI) del agua subterránea. Como puede observarse el agua asociada a calidad excelente y buena se distribuye en el sur, occidente y norte del área de estudio. En donde los procesos de intercambio iónico e hidrólisis de silicatos son dominantes. Mientras que el agua con menor calidad química se distribuye en el centro del área de estudio. Donde presumiblemente la presencia de carbonatos de manganeso y de ciertos silicatos (como caolinita y albita). Así como los procesos de alteración de carbonatos, mezcla e incluso disolución adquieren mayor relevancia.



Figura 3.18: Distribución de valores WQI correspondientes a los sitios de muestreo.

Capítulo 4

Conclusiones

Gran parte de los parámetros hidrogeológicos en la parte suroccidental de la Cuenca de México tienen como rasgos característicos una distribución no normal (distribución sesgada a la derecha) y la presencia de valores extremos.

El análisis de los iones mayoritarios muestra que las aguas subterráneas presentes en el área de estudio están asociadas al menos a cinco facies hidrogequímicas: cálcicas bicarbonatadas, mixtas bicarbonatadas, sódicas bicarbonatadas, mixtas cloruradas y sódicas cloruradas. Siendo las aguas cálcicas bicarbonatadas y mixtas bicarbonatadas las más abundantes.

El uso combinado del análisis de componentes principales (ACP) y el análisis de conglomerados (AC) muestra que la parte suroccidental de la Cuenca de México está caracterizada por al menos 4 grupos de aprovechamientos representativos de las aguas subterráneas que circulan en el área. Así como por la presencia de aprovechamientos anómalos, cuyas características particulares no permiten clasificarlos (en este trabajo) en un grupo separado o como parte de alguno de los demás grupos.

El primer grupo está asociado a la parte sur del área de estudio, en donde circulan, principalmente, flujos locales de aguas cálcicas bicarbonatadas y mixtas bicarbonatadas. Los procesos dominantes asociados a este grupo son el intercambio iónico y la hidrólisis de silicatos, motivo principal por el cual los valores WQI obtenidos clasifican a las aguas subterráneas correspondientes como de calidad excelente.

El segundo grupo está asociado a la parte sur – centro del área de estudio, por donde circulan flujos locales e intermedios de aguas, principalmente, mixtas bicarbonatadas. Los procesos dominantes asociados a este grupo son el intercambio iónico, la hidrólisis de silicatos y en menor medida la alteración de carbonatos y/o la mezcla de aguas. De manera general, los valores WQI obtenidos clasifican a las aguas subterráneas de este grupo como de calidad excelente.

El tercer grupo está asociado a la parte centro - norte del área de estudio, por donde circulan, principalmente, flujos intermedios de aguas mixtas bicarbonatadas y sódicas bicarbonatadas. Los procesos dominantes asociados a este grupo son la alteración de carbonatos y, en menor medida, el intercambio iónico, la hidrólisis de silicatos y probablemente la mezcla de aguas. De manera general, los valores WQI obtenidos clasifican a las aguas subterráneas de este grupo como de buena calidad.

El cuarto grupo está asociado a la parte occidente y norte del área de estudio, por donde circulan flujos locales e intermedios de aguas cálcicas bicarbonatadas y mixtas bicarbonatadas. Los procesos dominantes asociados a este grupo son el intercambio iónico, la hidrólisis de silicatos. De manera general, los valores WQI obtenidos clasifican a las aguas subterráneas de este grupo como de excelente calidad.

Los aprovechamientos que no pertenecen a ningún grupo se localizan en la parte sur, centro y norte del área de estudio. Dichos aprovechamientos están asociados a flujos regionales y a aguas sódicas bicarbonatadas (en el caso del sitio A6), sódicas cloruradas (A11) y mixtas cloruradas (A12). Los procesos dominantes en estos sitios parecen ser la alteración de carbonatos, la mezcla de aguas y la alteración de silicatos, incluidas fases minerales específicas que suelen aportar importantes cantidades de sus componentes, como la albita (NaAlSi₃O₈).

4.1. Anexo

4.1.1. Diagramas de Caja y bigote de los parámetros hidrogeoquímicos utilizados en este trabajo





Nitratos

Oxigeno

pН

Profundidad



Bibliografía

Acevedo, M.F., 2013. Data Analysis and Statistics for Geography, Environmental Science, and Engineering. CRC press, Boca Raton, FL. 557 p.

Alley William M., 1993. Regional Ground – Water Quality. International Thomson Publishers. 1ra Edición, U.S.A. 634 p.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, Groundwater and Pollution. 683 p.

Arce, J. L., Layer, P.W., Morales-Casique, E., J., Benowitz, J.A., Rangel, E., Escolero, O., 2013, New Constraints on the Subsurface Geology of the Mexico City Basin: The San Lorenzo Tezonco Deep Well, on the Basis Of 40Ar/39Ar Geochronology and Whole-Rock Chemistry: Journal of Volcanology and Geothermal Research, 266, pp. 34-49.

Arce, J. L., Layer, P., Martinez, I., Salinas, J. I., Macías-Romo, M. C., Morales-Cacique, E., Benowtz J., Escolero, O., Lenhardt, N., 2015, Geología y Estratigrafía del Pozo Profundo San Lorenzo Tezonco y sus Alrededores, Sur de la Cuenca de México: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 67 (2), pp. 123 – 143.

Ávila X., 2006, Modelo Hidrogeoquímico del Agua Subterránea en el Esta-

do de Yucatán, México. Tesis de Maestría. Yucatán, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán. 109 p.

Baeza J. y Fernández J. Aspectos Legales y Técnicos de la Protección de las Aguas Minerales. pp. 249 - 258.

Boyd, C.E., 2000. Water Quality. An Introduction. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 325 p.

Brown R. M., McClellan N.I., Deininger R. A. y Tozer R. G., 1972, A Water Quality Index – Do We Dare?. Water Sew Works 117: pp. 339 – 343.

Brown, T. L., LeMay H. E. Jr., Bursten B. E. y Burdge J. R., 2010, Química la Ciencia Central, Novena edición. 1155 p.

Cardona A. y Hernández N., 1995. Modelo Geoquímico Conceptual de la Evolución del Agua Subterránea en el Valle de México. Ingeniería Hidráulica en México. Vol. X, Núm. 3, pp. 71-90.

Carroll D., 1962. Rainwater as a Chemical Agent of Geologic Prosesses.U.S. Geological Survey Watter - Supply Paper. 18 p.

Castro M; Almeida J; Ferrer J; y Díaz D., 2014. Indicadores de la Calidad del Agua: Evolución y Tendencias a Nivel Global. Ingeniería Solidaria, vol. 10, número 17, pp. 111-124.

Clark K. F., 1982. Mineral composition of rocks, In: Carmichael, R. S., Handbook of physical properties of rocks, Vol. I, CRC Press, Florida, 1 - 216 p.

Clark, I., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC

Press/Lewis Publishers, 328 p.

Custodio E. y Llamas M. R., 2001, Hidrología Subterránea. Edición Omega, Tomo 1, Barcelona. 556 p.

Davis S. N. y De Wiest R., 2009, Hidrogeología, España.

De Cserna, Z., Aranda-Gómez, J.J., Mitre-Salazar, L.M., 1988. Estructura Geológica, Gravimetría, Sismicidad y Relaciones Neotectónicas Regionales de la Cuenca de México. Boletín del Instituto de Geología, 104. UNAM, México 1–71.

Dembicki H. Jr., 2017, Practical Petroleum Geochemistry for Exploration and Production. Elsevier Science Ed., 751 p.

Edmunds W. M., 1973, Trace Element Variatons Across an Oxidation – Reduction Barrier in a Limestone Aquifer. pp. 500 - 526.

Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica, DGCOH, 1994. Diagnóstico de las aguas subterráneas y deter- minación de sus condiciones futuras para la Ciudad de México. Estudio a contrato elaborado por el instituto de Geofísica. 130 p. Enciso-de la Vega, S., 1992. Propuesta de Nomenclatura Estratigráfica para la Cuenca de México, Universidad Nacional Autónoma de México. Inst. Geol. Rev. 10, pp. 26–36.

Fagundo Castillo J. R. y González Hernández P., 2005. Hidrogeoquímica. Ministerio de Salud., Cuba. 314 p.

Fitts Charles R., 2012. Groundwater Science. 672p.

Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979. Groundwater. Prentice-Hall International,

Inc., London, 605 p.

García-Palomo, A., Zamorano, J.J., López-Miguel, C., Galván-García, A., Carlos-Valerio, V., Ortega, R., Macías, J. L., 2008, El Arreglo Morfoestructural de la Sierra de las Cruces, México Central: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25(1), pp. 158-178.

Germanov, A. I., G. A. Volkov, A. K. Lisnsin, and V. S. Serebennikov. 1958. Investigation of the oxidation reduction potential of ground waters. Acad. Sci. USSR, Moscow, Inst. Geol. Ore Deposits, Petrogr., Mineral, Geochem., pp. 322-329

Gil-Marín J. A., Vizcaino C. y Veliz C. E., 2019. Evaluación de la Calidad del Agua Subterránea utilizando el Índice de Calidad del Agua (ICA). Caso de Estudio: Acuíferos de Maturín, Estado Monagas, Venezuela. Rev. De investigación agroproducción sustentable 3(3): pp. 9-23.

Gillham R. W. y Cherry J. A., 1978, Field Evidence of Denitrification in Shallow Groundwater Flow System. Water Quality Research Journal (1978) 13 (1): pp. 53–72.

Gonzáles T. E., Morán Z., Mori L. y Martiny B. 2015. Revisión de los Últimos Eventos Magmáticos del Cenozoico del Sector Norte-Central de la Sierra Madre del Sur y su Posible Conexión con el Subsuelo Profundo de la Cuenca de México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, vol. 67, Núm. 2, pp. 285-297.

Güler, C., Thyne, G.D., McCray, J.E., Turner, A.K., 2002, Evaluation of Graphical and Multivariate Statistical Methods for Classification of Water Chemistry Data: Hydrogeology Journal, 10, pp. 455-474. Hem, J.D., 1970. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. U. S. Geol. Survey. Water Supply Paper 1473. p. 363.

Hem, J. D., 1985. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Waters. 3rd. Ed. U.S. Geological Survey, p. 264.

Holland, M., Witthüser, K.T., 2009, Geochemical Characterization of Karst Groundwater in the Cradle of Humankind World Heritage Site, South Africa: Environmental Geology, 57, 513-524.

Huang, Y.C., Yang, C.P., Lee, Y.C., Tang, P.K., Hsu, W.M., Wu, T.N., 2010, Variation of Groundwater Quality in Seawater Intrusion Area Using Cluster and Multivariate Factor Analysis, En The 6th International Conference on Natural Computation (ICNC), Yantai, Shandong: Taiwan, IEEE, 6, 3021-3025.

IGME, 1985, Calidad y Contaminación de las Aguas Subterráneas en España. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), España.

IGME, 2002, Isótopos Ambientales en el Ciclo Hidrológico. Instituto Geológico y Minero de España (IGME), España.

INEGI, 2020. Censo Nacional de Población México. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, México.

Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México., 1988. Estudio para evitar la contaminación del acuífero del valle de México. Estudio realizado para la comisión de aguas del valle de México. Contrato CAVM-85-406, 170p. México.

Kim, J.H., Yum, B.W., Kim, R.H., Koh D.C., Cheong T.J., Lee J., Chang

H.W., 2003, Application of Cluster Analysis for the Hydrogeochemical Factors of Saline Groundwater in Kimje, Korea: Geosciences Journal, 7(4), pp. 313-322.

Kachigan S. K., 1991, Multivariate Statistical Analysis. New York: Radius Press. 303 p.

Lesser I.; J. M.; D. F. Sánchez; P. D. González., 1986, Hidrogeoquímica del acuífero de la Ciudad de México. Ingeniería Hidráulica en México. Sep.-dic., pp. 64-77. México, 1986.

Lillo J., 2005, Técnicas Hidrogeoquímicas, Máster Oficial en Hidrología y Gestión de Recursos Hídricos, Universidad Rey Juan Carlos, España.

Lozano García M. S. y Ortega Guerrero B., 1998, Late Quaternary Environmental Changes Of The Central Part of the Basin of México; Correlation Between Texcoco and Chalco Basins: Review of Palaeobotany and Palynology, pp. 77 - 93.

Lugo J. H., 2011, Diccionario Geomorfológico. Geografía para el Siglo XXI, Serie: Textos Universitarios, 7 Instituto de Geografía UNAM, México. 478 p.

Malagón, J.P., Piña, A., Arguello, S., Donado, L.D., 2021, Análisis Hidrogeoquímico Multivariado del Agua Subterránea del Sistema Acuífero del Valle Medio del Magdalena, Colombia: Estudio a escala regional: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 73 (3). 26 p.

Manahan S., 1991, Metal Ions and Calcium in Water: Environmental Chemistry, Lewis Publishers, 5ta Edición, U.S.A.

Mariño E. E. y García R. F., 2018. Apuntes sobre Aplicaciones Ambienta-

les de la Hidrogeoquímica., Secretaría de Infraestructura y Política Hídrica. Consejo Hídrico Federal., 65 p.

Martínez A. P. E., Martínez S. P. y Castaño C. S., 2006. Fundamentos de Hidrogeología., Mundi-Prensa, 284 p.

Matthes, G., 1982, The Properties of Groundwater. New york: John Willey & Sons. 406 p.

McFarland M. y Dozier, 2004. Drinking Water Problems: Iron and Manganese. 6 p.

Milán S. V., 2015, Principios de Hidrogeoquímica. México. Aqua Ediciones. 282 p.

Montero M. R. L., Faublack A. M. y Gutiérrez J. V., 2011. Estudio Hidrogeoquímico de las Aguas Subterráneas entre los Sectores Barbacoas, Estado Aragua y Cachamas, Estado Guárico, Venezuela. Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela., 14 p.

Montes S. C., Ramos A. y Móran R. J., 2016. El sistema hidrológico Esperanza-Oriental y su impacto sobre el acuífero de Tecamachalco, Puebla, México. 17 p.

Nicholas Jackie, 2006. Introduction to Descriptive Statistics. Mathematics Learning Centre, University of Sydney, 36 p.

Organización Mundial de la Salud, OMS, 2004. Global Strategy on Diet, Physical Activity and Health. Resolution WHA55.23. Organización Mundial de la Salud, OMS, 2006. Guías para la Calidad del Agua Potable.

Parkhurst, D., y Appelo, C., 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2): A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations.United States Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259. United States Geological Survey, p. 326.

Peck Roxy, Olsen Chris y Devore Jay, 2008. Introduction to Statistics and Data Analysis. Thomson Brooks/Cole, 3ra Ed., 847 p.

Pérez Cruz, 1988. Pérez-Cruz, G. A., 1988, Estudio Sismológico de Reflexión del Subsuelo de la Ciudad de México. México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis de Maestría, p. 83.

Pilchin Arkady y Eppelbaum Lev, 2006. Iron and its unique role in Earth evolution. Instituto de Geofísica, UNAM. 68 p.

Piper, A.M., 1944. A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis. Trans. Am. Geophys. Union 25, pp. 914 - 923.

Polanco Martínez J. M., 2016. El Papel del Análisis por Componentes Principales en la Evaluación de Redes de Control de la Calidad del Aire. Comunicaciones en Estadística, 9(2), 271-294 p.

Porterfield W. W., 1984. Inorganic chemistry, Addison – Wesley, 688 p.

Ramakrishnaiah C. R., Sadashivaiah C. y Ranganna G., 2009. Assessment of Water Quality Index for the Groundwater in Tumkur Taluk, Karnataka State, India. E-Journal of Chemistry 6(2), pp. 523-530. Sawyer, C., McCarty, P., & Parkin, G., 2001. Química para Ingeniería Ambiental (4a. ed.). Colombia: Mc Graw Hill. 716 p.

Shiklomanov; I.A. y Rodda, 2003. World Water Resources at the Beginning of the Twenty-First Century. 25 p.

Stumm, W. y JJ Morgan, 1970. Acuatic Chemistry. Wiley- Interscience, New York, pp. 383 – 417.

Stuyfzand, P.J., 1989. Hydrology and Water Quality Aspects of Rhine Bank Groundwater in the Netherlands. J. Hydrol. Vol. 106 (3/4), pp. 341 - 363.

Subyani, A.M., Al-Ahmadi, M.E., 2009, Multivariate Statistical Analysis of Groundwater Quality in Wadi Ranyah, Saudi Arabia: Journal of King Abdulaziz University Earth Sciences, 21 (2), pp. 29-46.

Tarbuck, E. J. y Lutgens, F. K., 2005. Ciencias de la Tierra. 712 p.

U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2220, 1987.

USSL, 1954. Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. USDA, Handbook, Vol. 60, p. 147.

Vaux H. J. 2001. "Water Quality (Book Review)" Environment 43 (3): 39 p.

Vázquez Sánchez, E. y R. Jaimes Palomera, 1989. Geología de la Cuenca de México. 133 - 190 p. Wilcox, L.V., 1955. Classification and Use of Irrigation Waters. US Department of Agriculture. Cire. 969, WashingtonD.C., USA, p. 19. Zekâi Sen, 2015, Practical and Applied Hydrogeology. Groundwater Quality., 424 p.