



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

TRAZADORES ISOTÓPICOS E HIDROGEOQUÍMICOS PARA DETERMINAR LA EDAD Y COMPONENTES DE RECARGA DEL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA CUENCA DEL RÍO ACTOPAN, VERACRUZ

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA
(AGUAS SUBTERRÁNEAS)**

PRESENTA:

JUAN PÉREZ QUEZADAS

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. ALEJANDRO CARRILLO CHÁVEZ
CENTRO DE GEOCIENCIAS**

JURIQUILLA QRO., ABRIL 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN	4
ABSTRACT.....	5
1 INTRODUCCIÓN	7
1.1 Área de estudio	8
1.2 Hipótesis de trabajo.....	11
1.3 Objetivo.....	11
1.4 Contribución científica.....	12
1.5 Contribución metodológica.....	12
1.6 Marco teórico	12
1.6.1 Temperatura	16
1.6.2 Conductividad eléctrica	17
1.6.3 Iones mayores	17
1.6.4 Isótopos estables del agua ^{18}O y ^2H	18
1.6.5 Modelo de flujo tipo pistón.....	22
1.6.6 Datación de agua con ^{14}C	25
1.6.7 Datación de agua con $^3\text{H}/^3\text{He}$	30
1.6.8 Gases nobles y temperatura de recarga.....	35
1.6.9 Datación de agua con clorofluorocarbonos.....	36
2 METODOLOGÍA.....	39
2.1 Resumen metodológico de la primera etapa	39
2.2 Resumen metodológico de la segunda etapa	42
2.3 Resumen metodológico de la tercera etapa.....	48
3 Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz-Mexico	53
4 Evidencias hidrogeoquímicas e isotópicas sobre el origen del agua subterránea en la cuenca hidrográfica río Actopan, estado de Veracruz	63
5 A multi-tracer approach to delineate groundwater dynamics in the río Actopan basin, Veracruz state, Mexico	76
6 CONCLUSIONES	90
7 REFERENCIAS.....	94

AGRADECIMIENTOS

Agradezco el apoyo y respaldo proporcionado por Alejandra Cortés Silva, coordinadora del grupo de hidrología isotópica del Instituto de Geofísica de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El haberme integrado en los proyectos que ha coordinado en los últimos 15 años me permitió desarrollar la mayor parte de mis capacidades profesionales en hidrología isotópica y áreas afines. Muchas gracias Alexa¡.

Agradezco a María del Rocío Salas Ortega el invaluable apoyo y tenacidad que me proporcionó en campo y gabinete, los cuales fueron determinantes para concretar los logros aquí presentados; Gracias Rocío¡

De forma particular, agradezco a Marta Pereda Miranda su apoyo y disponibilidad durante mi estancia en el posgrado; Gracias Marta¡.

El financiamiento del Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACyT) a través de la beca que me otorgó y los Proyectos de Colaboración Técnica (PCT), MEX8025, MEX8026, MEX7010 y Manpower que llevó a cabo el Instituto de Geofísica de la UNAM y la Universidad Veracruzana (UV) con el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), fueron vitales para lograr esta investigación; agradezco a la Secretaría de Energía (SENER) el apoyo otorgado a través de los PCT en especial a Sergio Ajuria y Garza, Nancy de la Cruz González y Ana Luisa Arango Neri. Por parte del OIEA a Luis Araguás Araguás, del US Geological Survey a Victor Michael Heilweil y de la University of Maryland a Alfredo Ruiz Barradas, sin ustedes no hubiera llegado a buen fin esta investigación.

Jaime Durazo Lozano, Juventino Martínez Reyes, Juan Cervantes Pérez, Adalberto Tejeda Martínez, Agustín Pérez Sesma, Sergio Rodríguez Elizarrarás, Pedro Morales Puente y Alejandro Carrillo Chávez, les doy las gracias por sus amables intervenciones durante la planeación/desarrollo/conclusión de todas las actividades que implicó cursar el posgrado y lograr plasmar los resultados en este trabajo de tesis.

Gracias a la UNAM por ofrecerme la oportunidad de superación a través del Posgrado en Ciencias de la Tierra, en el Centro de Geociencias, Juriquilla, Querétaro; me siento honrado por haber recibido su apoyo.

RESUMEN

Se implementa un enfoque multitrizador para entender los procesos que controlan la ocurrencia de aguas subterráneas, direcciones de flujo preferencial e interacción de diferentes componentes de aguas subterráneas en un contexto de datación dentro de la cuenca del río Actopan, ubicada en la parte central del estado de Veracruz, México.

El monitoreo de la composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ del agua meteórica durante los años 2007 a 2012, en la temporada de lluvia, permite plantear una Línea Local de las Aguas Meteóricas descrita por la ecuación $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 7.44 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 7.3$, así como el gradiente con respecto a la altitud del $\delta^{18}\text{O}$ sobre un transecto de 90 km que parte de nivel del mar hasta 4,220 m s.n.m; descrito por la ecuación $\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = -2.1 Z (\text{km}) - 5.56$.

Se interpretan datos fisicoquímicos, químicos y contenidos de isótopos estables de muestras de agua de manantiales, pozos y ríos, con el propósito de determinar el origen y la circulación del agua subterránea. Algunos manantiales presentan temperaturas entre 9.6 °C y 18.3 °C, con una conductividad eléctrica inferior a 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sugiriendo un origen ligado a la recarga local de las lluvias. La existencia de circulación profunda del agua subterránea se identifica por la presencia de agua con una temperatura de hasta 38.2 °C y una conductividad eléctrica de 1,542 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 48 mg/L de Cl^- y 721 mg/L de SO_4^{2-} ; los cuales se asocian a un flujo profundo con una interacción con calcita, dolomita y yeso o anhidrita. Así mismo, se presentan en la zona de estudio concentraciones de $\text{NO}_3^- > 10 \text{ mg/L}$, lo que permite identificar el impacto de fuentes antrópicas en la calidad del agua subterránea.

Los resultados isotópicos obtenidos en las precipitaciones locales se ajustan aceptablemente a la ecuación de la Línea Mundial de las Aguas Meteóricas ($\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 8 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 10$) y a la LLAM, indicando que prácticamente toda el agua superficial y subterránea derivan de las precipitaciones locales. De acuerdo con el contenido y el gradiente isotópico, se observan tres tipos de aguas subterráneas: 1) aguas que han sufrido evaporación, relacionadas con la precipitación en la temporada seca, 2) aguas que se ajustan al gradiente isotópico, recargadas durante la temporada de lluvias, evidenciando un rápido proceso de recarga/descarga local, 3) aguas subterráneas recargadas a cotas claramente superiores a su cota de afloramiento,

evidenciando la existencia de un flujo profundo y la recarga de agua de río hacia el acuífero en la planicie costera.

Las edades de agua subterránea se han calculado utilizando diferentes métodos basados en trazadores naturales de la edad del agua subterránea (^{14}C , $^3\text{H}/^3\text{He}$, CFCs) y en general son consistentes entre ellas. Por ejemplo, todas las aguas subterráneas superiores a 100 años tienen una actividad de tritio inferior a 0.2 Unidades de Tritio (UT), mientras que la actividad de las aguas subterráneas recargadas en tiempos más recientes varía entre 0.5 y 2 UT. La comparación de múltiples trazadores tales como CFC-12 con CFC-113 o $^3\text{H}/^3\text{He}$ son congruentes con el modelo de flujo pistón en algunos puntos de descarga, sin embargo, existe mezcla binaria de agua joven y antigua en otros puntos de la zona estudiada.

En resumen, los trazadores geoquímicos y ambientales indican que la mayoría de las aguas subterráneas en la cuenca del Río Actopan son relativamente jóvenes y de circulación rápida, es decir, recargadas en un rango que oscila entre unos años y varios miles de años. Todas las edades determinadas son inferiores a 12,000 años, es decir, recargadas durante el Holoceno.

ABSTRACT

A multi-tracer approach is used to understand the processes controlling groundwater occurrence, flow and rock water interaction along with the dating of groundwater in the Actopan River basin, central part of Veracruz State, Mexico.

Meteoric water isotopic composition $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ was monitored during the rainy season from 2007 to 2012. This data allows to propose a Local Meteoric Water Line (LMWL) described by the equation $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 7.44 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 7.3$. The rate slope vs altitude of $\delta^{18}\text{O}$ along a 90 km transect from sea level to 4,220 meters above sea level altitude is described by the equation $\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = -2.1 Z (\text{km}) - 5.56$.

Physiochemical, chemical, and stable isotopic data from spring water, groundwater and surface water (rivers) were analyzed with the goal to have insight of origin and circulation of groundwater. Some water springs present temperatures ranging from 9.6 °C to 18.3 °C, with an electric conductivity bellow 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicating meteoric water recharge. Deep water circulation is evidenced by temperatures up to 38.2 °C, and electric conductivity of 1,542

$\mu\text{S/cm}$, Cl concentration of 48 mg/L, and 721 mg/L of SO_4^{2-} . This deeper groundwater flow is associated with interaction of water and calcite, dolomite and sulfates (gypsum and or anhydrite). Also, concentrations of $\text{NO}_3^- > 10$ mg/L are presented in some water samples which allow anthropogenic sources on groundwater.

The stable isotopes data for water plot are very close to the Global Meteoric Water Line (GMWL) described by the equation $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 8 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 10$. This is an indication that most of the water are derived from local precipitation. Based on the isotopic gradient, three types of groundwater are identified: 1) evaporated water related to precipitation on the dry season; 2) water plotting along the isotopic gradient with quick infiltration (fast recharge-discharge); and 3) groundwater with a recharge at higher elevations indicating a deeper groundwater flow and river water recharging the aquifer towards the coastal plain.

Age of groundwater was calculated using different methods based on natural tracers (^{14}C , $^3\text{H}/^3\text{He}$, CFCs) and, in general, the ages are consistent. For example, all water older than 100 years tritium content below 0.2 Tritium Units (TU), while younger water presents between 0.5 and 3 TU. The comparison between multi tracers (CFC-12 con CFC-113 o $^3\text{H}/^3\text{He}$) is congruent with the “piston model” in some discharge points. However, there is a binary mix between old and young water at other points.

In short, the geochemical and environmental tracers indicate that most of the groundwater in the Actopan River Basin is relatively young and with fast circulation. This is, recharging age from few years to several thousands of years. All the water have ages younger than 12,000 years (Holocene).

1 INTRODUCCIÓN

La problemática de interés científico que aborda este trabajo de tesis se centra en la necesidad de conocer con mayor detalle la dinámica hidrológica de la cuenca hidrográfica del Río Actopan en Veracruz bajo un enfoque multitrizador, donde la heterogeneidad del marco geológico, la topografía y el clima local -muy particulares de la zona- plantean un reto para la implementación de diversas metodologías con múltiples alcances, cuyo propósito es plantear y reforzar un modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico a escala de cuenca hidrográfica.

La problemática se fundamenta en que: a) la disponibilidad de los recursos hídricos subterráneos para uso humano depende no sólo de la cantidad y calidad del agua presente en un momento dado, sino también de la proporción de agua que se repone en un acuífero (Healy et al., 2007), b) la datación de las aguas subterráneas con trazadores ambientales se puede utilizar tanto para evaluar la tasa de reposición de las aguas subterráneas como para comprender mejor los procesos de flujo y transporte (Cook y Bohlke, 2000), c) En terrenos montañosos, el uso de la termometría de gases nobles puede proporcionar restricciones adicionales, principalmente en la estimación de la elevación de la zona de recarga (Aeschbach-Hertig et al., 1999, Manning y Solomon 2003, Gardner y Heilweil, 2014). Así mismo, la combinación de trazadores que reflejan a las diferentes escalas de tiempo, constituye un enfoque poderoso y necesario para estudiar en detalle los tiempos de residencia de las aguas subterráneas siguiendo caminos variables y con una amplia gama de tiempos de viaje (Plummer, 1993). La combinación de resultados provenientes de dos o más trazadores con rangos de datación muy diferentes puede hacer evidente la presencia de tales mezclas mostrando edades discrepantes (IAEA, 2013). Esto ha sido particularmente útil en estudios para evaluar mezclas binarias de aguas subterráneas recientes, es decir, menores de 60 años y mayores a 1,000 años en acuíferos fracturados o kársticos (Yager et al., 2013; Heilweil et al., 2014).

Dentro de la cuenca Actopan y cerca del parteaguas hidrográfico destacan algunas investigaciones que utilizan técnicas hidrogeoquímicas e isotópicas, como es el caso de (Wassenaar *et al.* 2009, Salas Ortega, 2010 y Goldsmith *et al.* 2011); es por esto que se

espera que el conocimiento obtenido en esta investigación junto con otras investigaciones, contribuyan a establecer las bases necesarias para evaluar el impacto de las variaciones climáticas sobre la disponibilidad del agua subterránea (p ej. manantiales) y cuantificar las probables reservas de este recurso disponibles en los principales acuíferos.

1.1 Área de estudio

Comprende a la cuenca hidrográfica del Río Actopan localizada en la parte central del estado de Veracruz, México. Su forma es alargada con una orientación Noroeste a Sureste (de 90 km de largo aproximadamente) (Figura 1). Limita al Este con el Golfo de México y al Oeste por la Sierra Madre Oriental. El relieve topográfico es variable y se caracteriza por dos áreas principales: un sector inferior plano, situado cerca de la costa; y un sector más alto e inclinado, localizado en las montañas de la Sierra Madre Oriental, (Tejeda et al., 1989).

El clima varía de cálido húmedo, en la planicie costera, a templado húmedo en Xalapa con lluvias todo el año, y seco templado en la región de Perote, ubicado en el borde oriental del altiplano. Los sistemas atmosféricos que afectan el área de estudio a escala regional incluyen las siguientes características: (a) de noviembre a abril las masas de aire polar que descienden desde Norteamérica abaten la temperatura (ligeramente en la planicie costera y marcadamente a medida que se asciende en la montaña) trayendo consigo el aumento de la humedad del ambiente y; (b) durante los meses de verano, el clima depende principalmente de la corriente húmeda y cálida de los vientos alisios del Atlántico Tropical, que en ocasiones provocan tormentas tropicales (Jáuregui, 2004). De tal manera que durante el período 1981 al 2010, en Xalapa se presenta una precipitación anual de 1,400 mm. La lluvia durante este período se distribuye de forma bimodal, los meses menos abundantes de precipitación son de noviembre a abril por debajo de los 51 mm de precipitación promedio. Marzo es el mes con menor lluvia con 44 mm, así mismo los meses más lluviosos son junio y septiembre con 253 y 225 mm de precipitación respectivamente, con un descenso de lluvia en julio y agosto de 199 y 167 mm. El análisis del climograma indica que durante el verano se presenta un aumento en la temperatura y descenso en la precipitación dando origen al fenómeno conocido como “canícula” (Hernández-López, 2012).

El Río Actopan nace en las faldas del volcán Cofre de Perote a 3,000 m s.n.m., sigue en dirección Noreste a través de 21 km de terreno montañoso, posteriormente cambia su curso hacia el Sureste, 15 km aguas abajo afluye por la margen izquierda el Río Naolinco, al cual se

le une por la margen izquierda el Río Acatlán. A partir de esta confluencia el colector cambia su nombre a Río Actopan. Aguas abajo afluye por su margen izquierda el arroyo Chalcoya. El Río Actopan sigue fluyendo hacia el Este-Sureste abasteciendo, 10 km abajo, a la zona agrícola de la planicie costera. Por la margen derecha descarga a 50 m s.n.m. el Río Ídolos. El Río Actopan discurre entre zonas de terrenos cultivados extendiendo su cauce, sigue rumbo hacia el Oriente y finalmente desemboca en el Golfo de México (Pereyra et al., 2010). En su trayecto los poblados y ciudades descargan sus aguas tratadas y no tratadas en este sistema hidrológico como se muestra en la Figura 1.

Las rocas que conforman el basamento pre-volcánico en la zona, se relacionan con la formación Orizaba de edad Albiano-Cenomaniano de caliza dolomitizada y dolomía con abundantes foraminíferos, le sobreyace una secuencia sedimentaria carbonatada del Mesozoico tardío, definida como Formación Guzmantla, (Viniestra-Osorio, 1965). Consiste en depósitos que van desde el Turoniano, que refleja un ambiente de plataforma externa, hasta el Coniaciano-Santoniano, que representa un ambiente de plataforma interna con lagunas dispersas (Ferket et al., 2003).

En la parte Norte de la cuenca se encuentra el Campo Volcánico Palma Sola (Gómez-Tuena, 2002), en la Provincia Alcalina Oriental, se identifican varios eventos volcánicos que inician con andesita del Mioceno medio, cubierta concordantemente por potentes flujos piroclásticos densamente soldados que empaquetan y consolidan fragmentos basálticos y andesíticos. Edades del Mioceno fueron reportadas para esta secuencia por Negendank *et al.* (1985) y López-Infanzón (1991). Al Noroeste, cubriendo discordantemente a las unidades antes descritas, se aprecia toba andesítica y brecha volcánica, constituidas hacia su base por horizontes de apariencia brechada con clastos de andesita y basalto envueltos en una matriz tobácea de composición dacítica, hacia la cima por andesita con intercalaciones delgadas de toba andesítica del Plioceno medio, (Servicio Geológico Mexicano, 2007).

En la parte central de la cuenca, cubriendo discordantemente a las unidades antes mencionadas, se localiza la ignimbrita el Castillo, a la que se le asigna una edad mínima de Plioceno tardío. Es de composición riolítica con una afinidad calco-alcalina, (Morales-Barrera, 2009). En el sector Sur se aprecia un depósito local de tipo carbonatado y origen continental, conocido como travertino. Se conforma de rocas de estructura masiva, recrystalizadas de composición calcárea y yacen en discordancia angular sobre la secuencia carbonatada del Cretácico (Servicio Geológico Mexicano, 2010).

En la parte central de la cuenca se encuentra el Campo Volcánico Monogenético de Xalapa (CVMX), que consta de un grupo de volcanes monogenéticos localizados sobre el flanco Este del volcán Cofre de Perote. Este conjunto está conformado por 59 volcanes en un área de 2,400 km². Los flujos de lava asociados presentan una dirección Sureste, formados principalmente por basalto de olivino, andesita basáltica con fenocristales de plagioclasa, piroxeno, olivino y andesitas con fenocristales de piroxeno, (Rodríguez et al., 2010). En la porción Sureste, se presenta el Lahar La Esperanza, constituido por fragmentos redondeados y subredondeados de andesita, riolita, toba riolítica, basalto y andesita basáltica. A lo largo de los ríos principales, así como en los cauces menores se encuentran depósitos de aluvión (Servicio Geológico Mexicano, 2014).

Las direcciones de flujo de agua subterránea en el acuífero granular presentan dirección Oeste-Este, descargando al mar. Las direcciones de flujo fueron determinadas a partir de información piezométrica proporcionada por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) correspondiente a una campaña realizada en el año 2012.

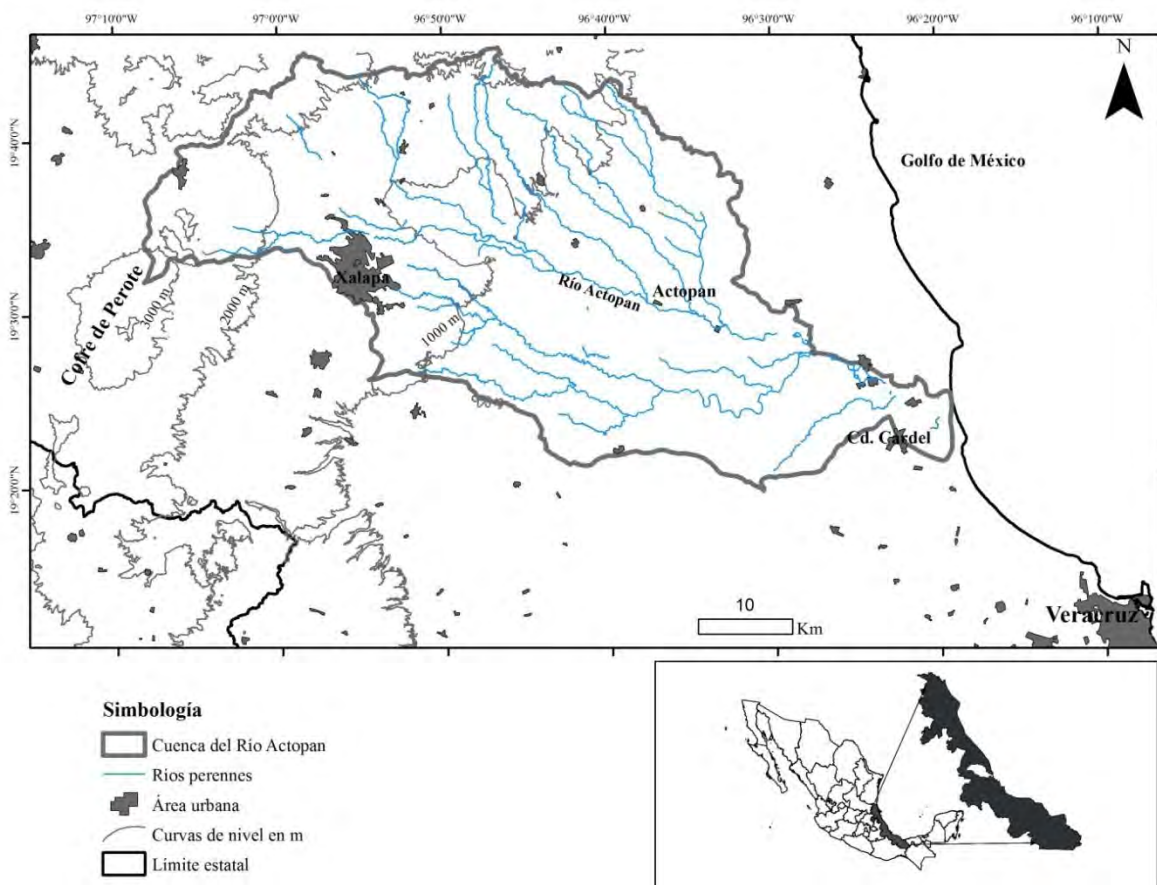


Figura 1. Localización geográfica de la cuenca hidrográfica del Río Actopan.

1.2 Hipótesis de trabajo

La interpretación integrada de las características y propiedades hidrogeológicas, junto con los resultados de los parámetros medidos en campo y laboratorio (temperatura, conductividad eléctrica, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), los isótopos estables (^{18}O , ^2H , ^{13}C), los isótopos radiactivos (^3H , ^{14}C), gases originados por actividades humanas como son los clorofluorocarbonos o freones conocidos por las siglas (CFC-11, CFC-12, CFC-113) y los gases nobles disueltos en la atmósfera (He, Ne, Ar, Kr, Xe), se emplean para probar las hipótesis siguientes:

Hipótesis (1) Que la edad del agua subterránea en la cuenca es generalmente muy reciente, lo que confirmaría la existencia de sistemas de flujo muy rápidos y activos en acuíferos regularmente muy permeables impulsados por los grandes gradientes hidráulicos.

Hipótesis (2) Que la mayor parte de la recarga a los diferentes sistemas de aguas subterráneas de la cuenca se lleva a cabo en las partes altas de la misma o bien desde los cursos de agua, recargando los diferentes acuíferos dentro de la cuenca y descargando finalmente al mar.

1.3 Objetivo

El objetivo de este trabajo de investigación es el estudio hidrogeológico de la cuenca hidrográfica Río Actopan bajo un enfoque multitrazador, mediante el uso y la aplicación de diferentes técnicas hidrogeológicas e hidrogeoquímicas para construir un modelo de funcionamiento hidrológico a escala de cuenca, identificando zonas de recarga, patrones de flujo y el tiempo de residencia de las aguas subterráneas, para lo cual se interpretan principalmente los parámetros físicos (temperatura y conductividad eléctrica); los parámetros químicos (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}); técnicas isotópicas empleando (^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^3H , ^{14}C), Freones (CFC-11, CFC-12, CFC-113) que son productos químicos modernos presentes en la atmósfera producto de la actividad antrópica y gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe).

El procesamiento de datos permitirá identificar los procesos hidrogeológicos que controlan la ocurrencia de las aguas subterráneas, los procesos de mezcla de los diferentes componentes de agua y las probables fuentes potenciales de contaminación.

Los objetivos específicos son:

- Caracterizar la composición isotópica de la precipitación dentro de la cuenca Río Actopan y plantear un gradiente isotópico a barlovento de la Sierra Madre Oriental desde 4,200 m s.n.m hasta la costa; en el estado de Veracruz.
- Conocer el origen de las componentes dominantes del agua subterránea ocurridas dentro de la cuenca hidrográfica del Río Actopan.
- Estimar el tiempo en que ocurre el proceso de recarga-descarga (datación) del agua subterránea en los diferentes aprovechamientos de la cuenca.

1.4 Contribución científica

Combinar técnicas hidrogeoquímicas convencionales, de isótopos estables y radioactivos, así como el empleo de gases nobles y gases provenientes de productos industriales modernos contenidos en las fuentes de agua seleccionadas bajo un enfoque multitrizador, que permita estimar los patrones generales de la edad y de la circulación del agua subterránea en una zona heterogénea, y aportar conocimiento científico que demuestre fehacientemente la efectividad del enfoque multitrizador a escala de cuenca hidrográfica.

1.5 Contribución metodológica

Esta investigación se ha llevado a cabo en tres fases, cada una de ellas con alcances y fundamentos teóricos que intervienen en la aplicación simultánea de trazadores diferentes, lo que ha permitido proponer y validar un modelo conceptual hidrogeológico del funcionamiento de la cuenca hidrográfica del Río Actopan. En estas fases se han abordado temas sobre el origen del agua subterránea, la dinámica de las interacciones entre aguas superficiales y subterráneas, y las probables fuentes potenciales de contaminación, en un marco que incluye el factor tiempo a partir de la datación del agua subterránea contenida en los principales acuíferos de la cuenca.

1.6 Marco teórico

El método de trazadores ha sido utilizado para caracterizar el transporte y la transferencia de masa dentro del ciclo del agua en una región geográfica dada. Los trazadores más importantes son: a) los iones que ocurren naturalmente en un sistema de agua subterránea tales como el ión Cl^- ; b) isótopos ambientales como ^2H , ^3H , y ^{18}O ; c) contaminantes de todo tipo que entren a un sistema de flujo; y d) sustancias químicas añadidas a un sistema de flujo como parte de un experimento. En este último grupo se pueden incluir los radioisótopos ^3H ,

^{131}I , ^{82}Br ; especies iónicas tales como Cl^- , Br^- , I^- ; y componentes orgánicos (colorantes) como la rodamina WT. Muchos de esos iones o compuestos no reaccionan de forma importante con otros iones en solución o con el medio poroso; los que clásicamente han sido llamados “trazadores ideales” (Domenico and Schwartz, 1997).

Un enfoque multi-isotópico aplicado en investigaciones hidrológicas tiene la ventaja de que los trazadores conservativos (que conservan sus propiedades por miles de años) y no conservativos (que cambian sus propiedades en el tiempo) proporcionan información diferente sobre el funcionamiento de la cuenca (Bullen y Kendall, 1998); por lo que pueden describir procesos que contrastan hipótesis sobre el funcionamiento hidrogeológico de una cuenca en particular, sabiendo que el origen del agua subterránea puede ser meteórico, paleoaguas o aguas de formación, lo que implica que las aguas subterráneas pueden tener días, meses, años y hasta decenas de miles de años de haberse infiltrado.

La hidrología isotópica, se refiere a la aplicación de herramientas isotópicas y técnicas nucleares en el estudio del ciclo del agua, nació poco después de la Segunda Guerra Mundial, a raíz de la experiencia adquirida en el monitoreo ambiental a consecuencia de los efectos de los radionúclidos tritio y carbono-14 (^3H y ^{14}C), producto de las detonaciones de bombas atómicas en la atmósfera realizadas durante los años 50's y 60's.

En los años cincuenta y principios de los años sesenta, los radionúclidos ^3H y ^{14}C , se emplearon como trazadores artificiales de flujo y de transporte, ya que en esa época existía fácil acceso a los mismos, por lo que fueron utilizados como trazadores del agua subterránea y de corrientes de aguas superficiales con la finalidad de obtener los parámetros hidrológicos locales, tales como características de mezcla, tiempos de tránsito, coeficiente de almacenamiento, porosidad y transmisividad, aprovechando que estaban fácilmente disponibles debido a la naciente industria nuclear.

El trazador artificial más utilizado fue el tritio, que es el isótopo radiactivo del hidrógeno con una vida media de 12.4 años. El aspecto de seguridad radiológica de este experimento trazador exigía como requisito previo la documentación sobre la distribución del tritio en las aguas atmosféricas y superficiales (océanos, lagos, etc.), centrando la atención en el ciclo del agua en su conjunto. Así comenzó la Red Global de Isótopos en la Precipitación, GNIP por sus siglas en inglés, inicialmente para el monitoreo de tritio, poco después fue ampliado para incluir los isótopos estables de oxígeno e hidrógeno (Fischer, 1997).

También se inició un programa de medición intensiva de tritio en ríos, lagos y aguas subterráneas, en sitios seleccionados y representativos de diferentes zonas climáticas, generando información muy valiosa sobre el aspecto dinámico del ciclo del agua, tales como el tiempo de permanencia del agua en los distintos reservorios hidrológicos, separación de caudal del hidrograma, tasas de cambio y mecanismos entre la estratosfera (donde se inyectó la mayor parte del tritio termonuclear) y la troposfera entre los hemisferios Norte y Sur, etc.

Del mismo modo, los datos de los isótopos estables en la precipitación fueron una valiosa fuente de información sobre los patrones de circulación global del vapor de la atmósfera y para determinar la conexión entre la composición isotópica y las condiciones meteorológicas. En este punto, se pudieron abordar temas como la relación de las aguas superficiales con las aguas subterráneas, el origen geográfico y temporal de la recarga de los acuíferos, y el balance hídrico de los sistemas hidrológicos, especialmente en los humedales y en las zonas propensas a evaporación. A partir de lo cual, se pudo comprobar que la composición de los isótopos estables en la precipitación es dependiente de los parámetros climáticos y patrones de circulación atmosférica, lo que evidenció que el cambio de la composición isotópica de la precipitación podría ser un monitor sensible del cambio climático.

El uso de materiales de proxy como los testigos de núcleos de hielo, sedimentos lacustres y anillos de los árboles, entre otros, fueron empleados para realizar estudios paleoclimáticos basados en el registro de isótopos estables de precipitación (Aggarwal et al., 2005).

Con los estudios realizados, utilizando la técnica de isótopos estables y radioactivos se fortaleció el conocimiento del ciclo del agua local, al integrar la escala temporal a través de la datación del agua (tiempo transcurrido desde la recarga hasta la descarga natural o artificial). El reloj empieza a caminar inmediatamente que el radionúclido entra en el agua subterránea, esto es, cuando se recarga. La unidad de tiempo es el periodo radioactivo $T_{1/2}$, que es el tiempo durante el que la actividad de un determinado isótopo se reduce en un 50%. Después de 10 periodos radioactivos la actividad decrece hasta aproximadamente un 1% de la actividad original. El rango de periodos radioactivos de varios isótopos ambientales es grande: desde los 300,000 años (^{36}Cl), pasando por los 5,730 años (^{14}C) y hasta los 12.43 años (^3H).

De esta manera la fracción de agua joven o reciente (agua que fue recargada durante los últimos 50 años) puede ser evaluada, a través de trazadores ambientales que registran el

tiempo y que han demostrado ser muy útiles; los cuales pueden ser agrupados de acuerdo a su sistemática de la forma siguiente: 1) métodos basados en la medición de la actividad de un simple radionúclido de origen atmosférico en agua subterránea, tales como ^3H , ^{85}Kr , ^{39}Ar , ^{32}Si y ^{35}S ; 2) el método $^3\text{H}/^3\text{He}$, que está basado en la medición de los dos isótopos (^3H padre radiactivo y ^3He hijo estable) contenido en el agua subterránea; y 3) métodos basados en la medición de la concentración de gases atmosféricos de origen antropogénico disueltos en el agua subterránea, tales como clorofluorocarbonos (CFCs) y hexafluoruro de azufre (SF_6) (Plummer, 2005).

Algunos temas relacionados con los principios, avances y problemas de la datación de las aguas subterráneas con radiocarbono, se pueden encontrar en (Fontes y Garnier, 1979, Mook, 1980, Fontes, 1983, Kalin 1999, Geyh, 2005). Numerosos estudios han aplicado la datación mediante radiocarbono para establecer cronologías entre 1 a 40,000 años en sistemas hidrológicos, donde han contribuido a: i) estimar relaciones entre recarga moderna y paleo agua (agua recargada hace más de 10,000 años bajo condiciones climáticas diferentes a las actuales) en acuíferos; ii) reconocer paleo agua no renovable; iii) extraer información paleo climática a partir del agua subterránea, iv) calibrar modelos de flujo de agua subterránea y v) investigar la disponibilidad y sostenibilidad de los recursos de aguas subterráneas en zonas de rápido crecimiento demográfico.

Los autores Bethke y Johnson, (2008) distinguen entre la edad de la muestra calculada de acuerdo con una técnica geoquímica de datación, tal como se aplica comúnmente en los modelos de ajuste de radiocarbono tradicionales y la edad del flujo pistón, el tiempo empleado para recorrer una línea de flujo desde el punto de recarga hasta un lugar particular en el subsuelo. Además, reconocieron que debido a los procesos hidrodinámicos que ocurren en los acuíferos, una muestra de agua subterránea es una colección de moléculas de agua, en donde cada colección puede tener su propia edad.

Por su parte, los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe) son trazadores útiles para estimar la temperatura y la elevación de la recarga de las aguas subterráneas, estos gases son importantes para determinar las áreas del origen de la recarga de las aguas subterráneas, en terrenos montañosos. Estudios detallados de estos gases sugieren que la interpretación de las temperaturas de recarga de las aguas subterráneas derivadas de los gases nobles debe ser

dependiente de los efectos complejos de la temperatura del suelo local en las áreas de recarga (Gardner y Heilweil, 2014).

Resulta evidente que, diferenciar la presencia y la edad de las aguas modernas y antiguas, fortalece las evaluaciones de los recursos de aguas subterráneas renovables.

1.6.1 Temperatura

El régimen térmico terrestre implica el flujo de calor desde las capas más profundas del planeta a su superficie. El gradiente geotérmico, que evidencia el régimen de flujo de calor, ha sido medido ampliamente por geofísicos relacionados con el tema. En promedio, la temperatura aumenta aproximadamente 1 °C por cada 40 m de profundidad. Sin embargo, este gradiente no es uniforme. En los primeros 10 m de profundidad, las variaciones diurnas o estacionales en la temperatura del aire crean una zona térmica transitoria. Debajo de esta zona, los efectos de la temperatura del aire se amortiguan rápidamente, pero los gradientes geotérmicos anómalos pueden presentarse en al menos tres formas: 1) como resultado de variaciones en la conductividad térmica entre formaciones geológicas, 2) como respuesta a fuentes de calor volcánicas o intrusivas recientes a profundidad, c) debido a la redistribución espacial de calor debido al flujo del agua subterránea.

El flujo simultáneo de calor y agua subterránea es un proceso acoplado. El flujo del agua subterránea es controlado por los patrones del gradiente hidráulico, pero también puede haber flujo inducido por la presencia de un gradiente térmico. El calor es transportado a través de los sistemas por conducción y convección. El transporte conductivo ocurre incluso en agua subterránea estática. Es controlado por la conductividad térmica de las formaciones geológicas y el contenido de agua en los poros. Ocurre transporte convectivo únicamente en agua subterránea en movimiento. Es decir, el calor fluye junto con el agua subterránea. En algunos sistemas, el transporte convectivo excede el transporte conductivo (Freeze and Cherry, 1979).

Las aguas subterráneas tienen una temperatura muy poco variable, y responde a la media anual de las temperaturas atmosféricas del lugar; incrementando con respecto a la profundidad debido al gradiente geotérmico.

1.6.2 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad de un agua para conducir la electricidad e inversa a la resistividad. Un indicador general de la cantidad de constituyentes iónicos disueltos en agua puede ser obtenida determinando la conductividad eléctrica. Las unidades de medida son $\mu\text{S}/\text{cm}$ (microsiemens/cm). La conductividad crece con el contenido de iones disueltos y con respecto a la temperatura a un ritmo de $2\%/^{\circ}\text{C}$. Varía entre 100 y 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 18°C para aguas dulces pudiendo llegar a más de 100,000 en salmueras.

La concentración de sólidos totales disueltos (STD) da una idea de la magnitud que pudiera presentar la conductividad. La concentración de STD en el agua subterránea se determina pesando el residuo sólido obtenido por evaporación de un volumen medido de muestra filtrada hasta la sequedad. El residuo sólido consiste casi invariablemente de constituyentes inorgánicos y muy poca cantidad de materia orgánica (Custodio y Llamas, 2001).

1.6.3 Iones mayores

El agua es un solvente para muchas sales y algunos tipos de materia orgánica debido a que tiene muy alta constante dieléctrica y porque sus moléculas tienden a combinarse con iones para formar iones hidratados. La estabilidad de iones en solución acuosa es favorecida por la formación de iones hidratados. Cada ion cargado positivamente, conocido como catión, atrae al extremo negativo de la molécula polar de agua y se unen varias moléculas en un arreglo relativamente estable. Las especies cargadas negativamente, llamadas aniones, exhiben una tendencia más débil para la hidratación. Los tamaños de los iones en su forma hidratada son importantes con respecto a muchos procesos que ocurren en el entorno del agua subterránea.

Como resultado de la interacción química y bioquímica entre el agua subterránea y el material geológico por donde circula, y en menor medida a las contribuciones de la atmósfera y cuerpos de agua superficial, el agua subterránea contiene una gran variedad de constituyentes químicos inorgánicos disueltos en varias concentraciones.

Los iones Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} se les considera como iones mayores ya que regularmente se presentan en concentraciones arriba de 5 mg/L. La concentración total de estos seis iones normalmente comprende más del 90 % de los STD en el agua.

La concentración de los iones que constituyen el agua subterránea son controlados por la disponibilidad de los elementos en el suelo y roca a través de la cual el agua ha circulado, por limitaciones geoquímicas tales como solubilidad y adsorción, por procesos geoquímicos, y por la secuencia en la que el agua ha venido poniéndose en contacto con minerales. Cada vez es más común que los constituyentes inorgánicos se vean afectados por las actividades antropogénicas. En algunos casos, estas actividades, pueden causar que algunos iones mayores, menores, o traza aumenten su concentración al grado de convertirse en contaminantes (Freeze and Cherry, 1979).

1.6.4 Isótopos estables del agua ^{18}O y ^2H

Los isótopos más abundantes del oxígeno son el ^{16}O y ^{18}O , y los del hidrógeno, ^1H y ^2H (o deuterio), se combinan y crean moléculas de agua con diferentes masas moleculares, entre 18 y 22. El elemento químico oxígeno posee tres isótopos estables: ^{16}O , ^{17}O y ^{18}O , con abundancias de 99.76; 0.035 y 0.2%, respectivamente (Nier, 1950). El elemento químico hidrógeno consta de dos isótopos estables: el ^1H y el ^2H , con abundancias del 99.985 y el 0.015 % (Urey et al., 1932). Las moléculas más abundantes son $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ y $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$. Como forman parte de la molécula de agua, se pueden usar como trazadores conservativos. Un trazador conservativo es un trazador ideal que no posee sumideros (no existe desintegración, sorpción o precipitación alguna).

Las relaciones isotópicas (abundancia) se definen mediante la expresión

$$R = \text{abundancia del isótopo más abundante} / \text{abundancia del isótopo menos abundante}$$

La relación lleva un superíndice delante del símbolo del valor R, el cual se refiere al isótopo que está siendo considerado. Por ejemplo:

$$^2R(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[^2\text{H}^1\text{HO}]}{[^1\text{H}_2\text{O}]} \quad ^{18}R(\text{H}_2\text{O}) = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]}$$

La abundancia isotópica se describe normalmente como la relación isotópica de una muestra A relativo a una muestra de referencia o a un estándar, r:

$$\delta_{A/r} = \frac{R_A}{R_r} - 1 \quad (\cdot 10^3 \text{‰})$$

Comúnmente se escribe el número másico que representa al isótopo menos abundante mediante un superíndice delante de δ . Como los valores de δ en la naturaleza son muy pequeños, se dan, en general aunque no se definen así, en ‰ (por mil = 10^{-3}). Un valor de δ simplemente es un número adimensional pequeño. Los valores negativos de δ indican abundancias del isótopo menos abundante inferiores a las observadas en el patrón de referencia. Por el contrario; los valores positivos de δ apuntan a abundancias isotópicas del isótopo pesado mayores a las del patrón.

Fraccionamiento isotópico

De acuerdo con la química clásica, las características químicas de los isótopos, o mejor dicho, de las moléculas que contienen diferentes isótopos del mismo elemento (como por ejemplo el $^{13}\text{CO}_2$ y el $^{12}\text{CO}_2$) son idénticas. Esta premisa se cumple hasta cierto punto. Ya que si la medida es suficientemente precisa, como la que se obtiene con los modernos espectrómetros de masa, se observan pequeñas diferencias en el comportamiento tanto químico como físico de las llamadas moléculas isotópicas o compuestos isotópicos. El fenómeno que hace que estas diferencias isotópicas se produzcan recibe el nombre de fraccionamiento isotópico. Esto puede ocurrir como un cambio en la composición isotópica mediante la transición de un componente de un estado a otro (agua líquida a vapor de agua) o mediante su transformación en otro compuesto (dióxido de carbono en carbono orgánico de las plantas), o incluso puede manifestarse como una diferencia en la composición isotópica entre dos componentes en equilibrio químico (bicarbonato disuelto y dióxido de carbono) o físico (agua líquida a vapor de agua).

Generalmente los factores que controlan el fraccionamiento isotópico en las aguas actúan conjuntamente sobre los isótopos del hidrógeno y del oxígeno, produciendo un fraccionamiento covariante.

Entonces, el factor de fraccionamiento isotópico se define como el cociente de las dos relaciones isotópicas que expresa la relación isotópica en la fase o en el compuesto B relativo al A.

$$\alpha_A(B) \equiv \alpha_{B/A} = \frac{R(B)}{R(A)} = \frac{R_B}{R_A}$$

Normalmente, los efectos isotópicos son pequeños: $\alpha \approx 1$. Por este motivo, se utiliza con más frecuencia la desviación α respecto a 1 en lugar del factor de fraccionamiento. Esta cantidad, a la que se denomina factor de enriquecimiento, se define mediante:

$$\varepsilon_{B/A} = \alpha_{B/A} - 1 = \frac{R_B}{R_A} - 1 \quad (\times 10^3 \text{‰})$$

ε representa la ganancia ($\varepsilon > 0$) o la disminución ($\varepsilon < 0$) del isótopo en defecto de B con respecto a A. Los símbolos $\alpha_{B/A}$ y $\varepsilon_{B/A}$ son equivalentes a $\alpha_{A(B)}$ y $\varepsilon_{A(B)}$. En los procesos no de equilibrio ($A \rightarrow B$), ε representa el cambio en la composición isotópica. En otras palabras: la nueva composición isotópica en comparación con la antigua.

Ya que ε es un número pequeño, generalmente se da en ‰ (por mil, equivalente a 10^{-3}). Un valor de ε , por ejemplo, 5 ‰ es igual a 0.005 (Mook, 2002).

Isótopos estables del agua en la precipitación

Algunos efectos que causan variaciones regionales y temporales del $\delta^{18}\text{O}$ en la lluvia son:

- Efecto latitudinal, las precipitaciones en latitudes altas generalmente están empobrecidas en isótopos pesados en comparación a las lluvias de las latitudes bajas.
- Efecto continental, con valores de $\delta^{18}\text{O}$ más negativos para las precipitaciones que tengan lugar más al interior del continente.
- Efecto altitud, las lluvias obtenidas en elevaciones grandes (montañas) están empobrecidas en isótopos pesados respecto a las lluvias presentadas en elevaciones bajas.
- Efecto estacional, las lluvias de invierno están empobrecidas en isótopos pesados respecto a las lluvias de verano. Este efecto es pronunciado en las latitudes medias y altas.
- Efecto de cantidad, las lluvias fuertes están empobrecidas en isótopos pesados con relación a las lluvias ligeras. Este efecto se puede ver especialmente en las zonas tropicales.

- Efecto de evaporación, las lluvias ligeras en regiones áridas o semi-áridas a menudo están enriquecidas en isótopos pesados debido a una evaporación parcial durante la caída de las gotas de lluvia.
- Efecto de paleoclima, una lluvia ocurrida en una determinada área, en un tiempo geológico anterior, con un clima más frío, podría haber estado empobrecida en isótopos pesados, respecto a las lluvias actuales en la misma área.

Craig (1961) y Dansgaard (1964) encontraron una relación entre los valores $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación para diferentes partes del mundo: $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰}$. La pendiente $s = 8$, se explica mediante el cociente entre los fraccionamientos isotópicos en el equilibrio del hidrógeno y del oxígeno para los procesos de lluvia de condensación. El exceso de deuterio viene definido por la ecuación $d = \delta^2\text{H} - 8 \delta^{18}\text{O} \text{‰}$. Sus valores se adquieren durante la evaporación y no cambian significativamente en la evolución posterior de la masa nubosa, salvo por evaporación. Puede ser un indicador de la génesis de ese vapor (Rindsberger et al., 1983) o mostrar la importancia de la evaporación previa a la formación del agua subterránea.

Para fines de interpretación en agua subterránea de los isótopos estables de la molécula del agua, las relaciones isotópicas medidas en los aprovechamientos naturales o artificiales y agua meteórica (firma isotópica) son comparadas inicialmente contra la línea meteórica mundial o local. Algunos procesos se muestran en la Figura 2.

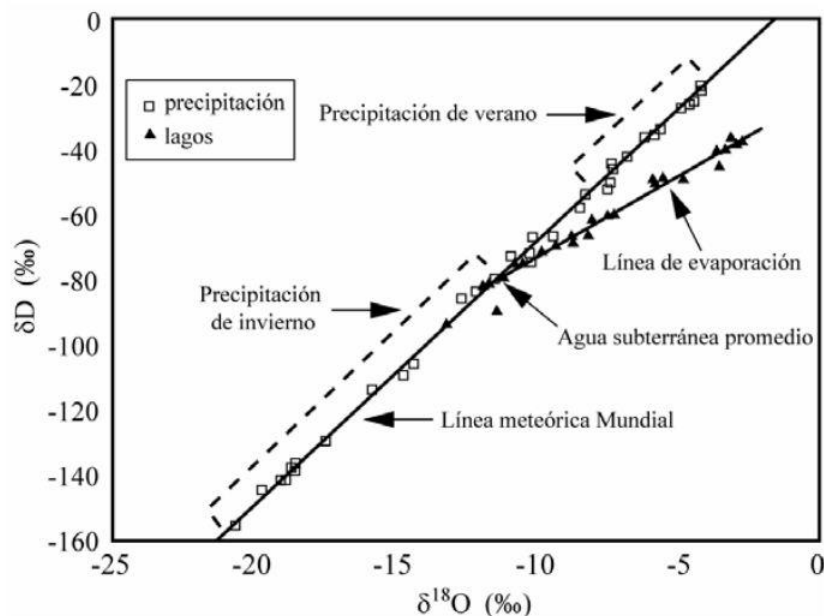


Figura 2 Composiciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ vs δD) de aguas derivadas de precipitación y muestras de un lago situado en la parte Este de Wisconsin (USA). Las muestras de precipitación definen la línea meteórica local

(LML: $\delta D = 8.03 \delta^{18}O + 10.95$), la cual es parecida a la línea meteórica mundial (LMM: $\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$). Las muestras del lago se trazan a lo largo de una línea de evaporación con una pendiente de 5.2, que intercepta la LML en la composición promedio del agua subterránea local con datos adicionales (modificada de Kendall et al., 1995).

1.6.5 Modelo de flujo tipo pistón

Un modelo matemático es una representación matemática de un modelo conceptual que describe un sistema físico, químico y/o biológico mediante expresiones diseñadas para ayudar a entender y/o predecir el comportamiento del sistema bajo determinadas condiciones.

En el modelo de flujo pistón (MFP) se supone que las líneas de flujo presentan el mismo tiempo de tránsito, y que la dispersión hidrodinámica y la difusión son pequeñas. Por lo tanto, el trazador se mueve desde la zona de recarga como si lo hiciese en un recipiente según la siguiente ecuación.

$$C(t) = C_{in}(t - t_t) \exp(-\lambda t_t)$$

Lo que significa que para el MFP la concentración de llegada para un tiempo determinado es igual a la concentración de entrada en un tiempo anterior t_t , y cambia sólo por desintegración radioactiva durante el periodo de tiempo t_t . El tiempo de tránsito del trazador (t_t) es el único parámetro del modelo y la forma de la función de concentración de entrada se mantiene en la concentración de salida. Se puede demostrar que el MFP se aplica solo en aquellos sistemas que tienen una inyección de trazador constante (Mook, 2002).

Para el caso del trazador tritio, el MFP asume que el pico de tritio migra de manera simple a través del acuífero y conserva su forma. Mediante el muestreo de un sistema acuífero a lo largo de una trayectoria de flujo, las tasas de flujo y recarga pueden ser calculadas suponiendo que la ubicación de la concentración de tritio en el agua máxima fue de 1963, y que la parte frontal donde el tritio ha desaparecido por completo era la ubicación de agua infiltrada en 1953 aproximadamente, Siegel and Jenkins, (1987).

Nier, (1964), presenta una interpretación más realista del movimiento del tritio a través de los acuíferos usando los coeficientes de dispersión hidrodinámica. Encontró que el uso de la dispersión con un modelo de flujo pistón podría resultar en una mejor representación de la distribución de tritio en sistemas donde el flujo laminar es el mecanismo dominante del

movimiento. Przewlocki y Yurtsever, (1974), produjeron un modelo que utiliza una serie de reservorios bien mezclados conectados en serie para representar el movimiento del agua. Era capaz de reproducir series de tiempo de tritio medidas en varios manantiales. Maloszewsky y Zuber, (1982), desarrollaron nuevos enfoques que combinan elementos de flujo pistón con el exponencial (modelo de reservorio bien mezclado) y modelo de flujo lineal para simular la distribución del trazador en el sistema acuífero. Zuber, (1986), discutió las limitaciones de esos modelos y su aplicabilidad con casos específicos y trazadores.

Para ilustrar el modelo de flujo pistón, consideremos el sistema de flujo representado en la Figura 5 (IAEA, 2013), donde la dirección s está a lo largo del trayecto de flujo y $s^{\perp 1}$ y $s^{\perp 2}$ representan direcciones ortogonales a s .

En la Figura 5, (A) es igual a una “edad de agua subterránea idealizada”; (Δt) implicaría un tiempo transcurrido entre el momento en que el agua entró en la zona saturada (cuando entró en el agua subterránea) y el momento en que fue muestreada en una posición específica (x, y, z, t) a una distancia específica (Δs) aguas abajo de la cuenca.

La Figura 5 (B) muestra, sin embargo, que incluso para sistemas 1-D, el agua subterránea (incluso en la escala de muestreo más pequeña) representa una colección de moléculas de agua que han sido sometidas individualmente a reacciones de transporte y mezcla a lo largo de múltiples vías de transporte como resultado de, por ejemplo, procesos dispersivos longitudinales, creando muestras de agua que alteran cualquier "edad de agua subterránea idealizada" a una distribución de frecuencia.

La Figura 5 (C) muestra que para sistemas 2-D y 3-D más realistas, los volúmenes de dispersión transversal y de muestreo finitos pueden mezclar líneas de flujo con diferentes longitudes (posiblemente diferentes entradas de recarga) y con la misma velocidad; o líneas de flujo con trayectorias idénticas pero con diferentes velocidades. El impacto neto de la dispersión transversal 2-D y 3-D es crear mezclas que afectan la desviación estándar sobre la media de la distribución de frecuencia de las edades del agua subterránea.

La Figura 5 (D) indica que la dispersión transversal también mezclará en última instancia aguas de acuitardos (muy, muy antiguas) con agua subterráneas (antigua) en acuíferos. Como el agua subterránea de acuitardo se caracteriza por una edad claramente más antigua, inducirá una cola larga asimétrica en el lado antiguo de la distribución de frecuencia de las edades del agua subterránea. La Figura 5.1 (e) muestra que el proceso de mezcla convergente de

diferentes flujos crea una mezcla de componentes de agua que se caracteriza por una distribución de probabilidad bimodal.

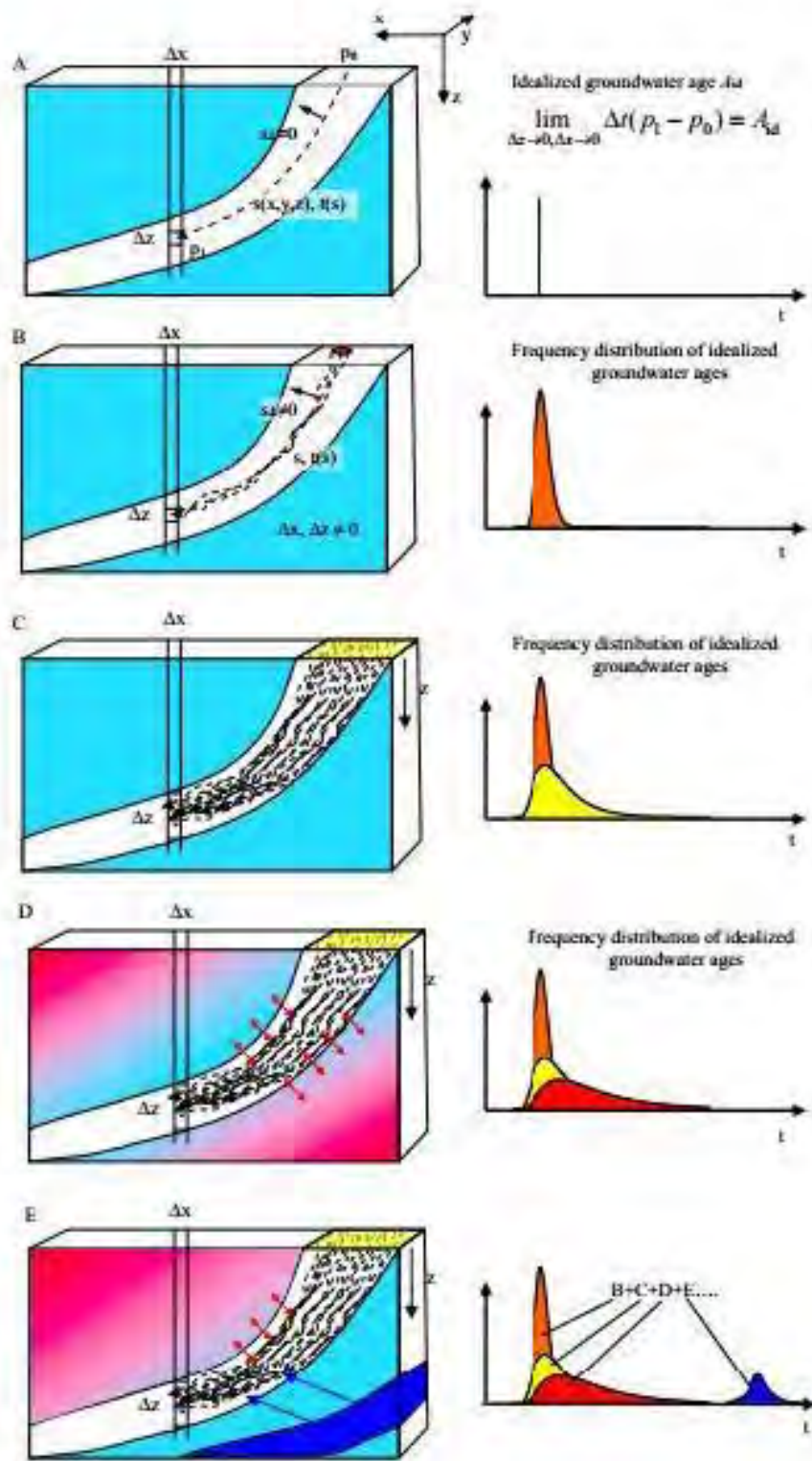
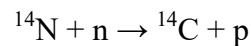


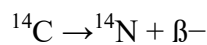
Figura 5 El concepto de datación del agua subterránea representa niveles de complejidad (IAEA, 2013).

1.6.6 Datación de agua con ^{14}C

En la región de transición entre la estratosfera y la troposfera, a unos 12 km por encima de la superficie terrestre, acontece la formación natural de este isótopo a partir de la reacción nuclear.



La desintegración del ^{14}C se produce mediante la reacción:



Es extremadamente complicado hacer una medida absoluta de la actividad del ^{14}C . En algunos casos las diferencias en el contenido de ^{14}C entre las muestras consideradas son despreciables. Por este motivo se han adoptado las relaciones utilizadas en el campo de los isótopos estables para definir las abundancias relativas. En el caso del contenido relativo de ^{14}C (actividad), $\delta^{14}\text{C}$, definido como la diferencia entre la actividad del ^{14}C de la muestra y el material de referencia, se expresan como una fracción del valor de referencia:

$$\delta^{14}\text{C} = \frac{^{14}\text{A}}{^{14}\text{A}_R} - 1 = (^{14}\text{a} - 1) \times 100$$

En realidad, el número de cuentas del ^{14}C (cuentas β de la desintegración del ^{14}C) se encuentra relacionado con el número de cuentas de los estándares en idénticas condiciones. Esto queda plasmado en la relación de actividades del ^{14}C , o mediante la relación de actividad del ^{14}C :

$$^{14}\text{a} = \text{tasa de desintegración del } ^{14}\text{C} \text{ de la muestra} / \text{tasa de desintegración del } ^{14}\text{C} \text{ del estándar}$$

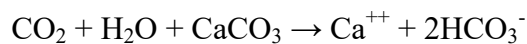
El símbolo ^{14}a se utiliza para describir la actividad del ^{14}C de la muestra, independientemente que la técnica analítica aplicada sea la radiometría o la espectrometría de masas con acelerador (AMS). Bajo circunstancias naturales, los valores de ^{14}a se localizan entre 0 y 1. Para evitar el uso de decimales se presentan, por lo general, en %.

Durante las explosiones de las bombas se generó ^{14}C (y ^3H) a partir de reacciones nucleares idénticas a las responsables de la producción natural. El valor inicial de ^{14}C del CO_2 o materia orgánica contemporánea es por definición 100 por ciento de carbono moderno (100 pmC). La edad t de una muestra con una actividad A de ^{14}C es calculada como:

$$t = (\tau/\ln 2)\ln(A_0/A)$$

Donde τ es la vida media del ^{14}C de 5,568 años (Libby et al., 1949). En datación de agua subterránea se recomienda utilizar la vida media como 5,730 años.

En 1951 H.W. Franke propuso que las edades deben ser determinadas del carbono inorgánico de los carbonatos de un espeleotema. Münnich (1957, 1968) aplicó el concepto de Franke para fechar el agua. El principio del concepto de Munnich fue que el agua de lluvia cuando se pone en contacto con el suelo disuelve CO_2 (producto de la respiración de las raíces y descomposición de la materia orgánica contemporánea) con un contenido de ^{14}C de 100 pmC. La disolución del dióxido de carbono en agua, forma ácido carbónico, que a su vez, disuelve el limo de los sedimentos del acuífero (con un contenido de ^{14}C cercano al 0 pmC) para producir HCO_3^- :



El límite de datación es de unos 40,000 años, considerándose paleoaguas las que tienen más de 10,000 años de antigüedad. Los mejores resultados se obtienen en acuíferos confinados y con flujo tipo pistón Figura 3. La precisión es muy buena, si se dispone de dos muestras a lo largo de una línea de flujo y se conocen los parámetros geoquímicos, los procesos con presencia de fuentes o sumideros de carbonatos, que constituyen la principal causa de error, pueden ser bien modelados mediante un código geoquímico como NETPATH2, u otro. En estos casos también se utiliza el isótopo estable ^{13}C , como trazador para reconstruir estos procesos de dilución o precipitación de carbono no radiogénico.

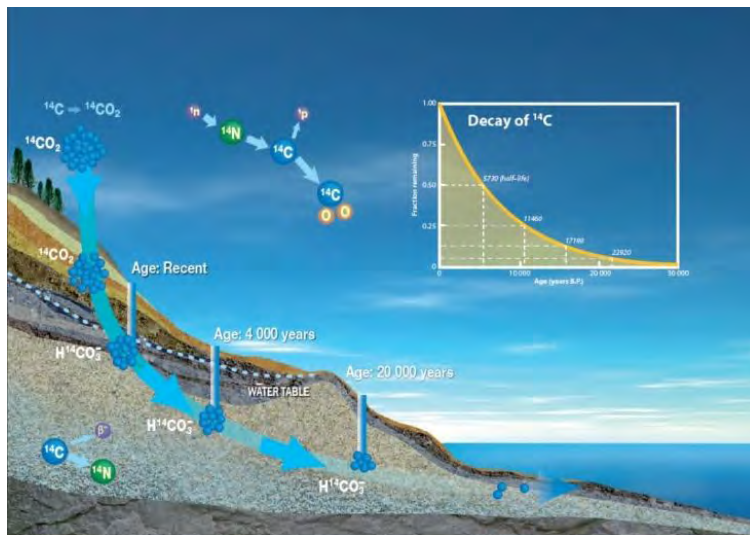
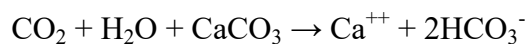


Figura 3 Muestra el origen y evolución del ^{14}C a lo largo de una línea de flujo de agua subterránea. Se observa la relación espacio-temporal del decaimiento radiactivo relacionado con la edad del agua (IAEA, 2013).

Corrección de Tamers

Las aproximaciones se basan en realizar hipótesis sobre el tipo de reacción que pudo tener lugar: Si todo el CO_2 del suelo reacciona con la caliza se tendría:



A_0 resultante debería ser 50 pmC, ya que solo el 50 % del carbonato del HCO_3^- vendría del CO_2 del suelo (con ^{14}C). Pero las observaciones realizadas en aguas freáticas someras, de recarga muy reciente, indican que en realidad A_0 suele estar entre 60 y 90 pmC. Esto es debido a que no todo el CO_2 del suelo se consume en la reacción, pues una parte permanece como CO_2 disuelto, sólo o como ácido carbónico.

En esta reacción se ve que el carbonato disuelto total (CDT) en el agua está formado por el bicarbonato, la mitad de los moles proceden del CO_2 del suelo, con ^{14}C , y la otra mitad de los carbonatos sólidos, sin ^{14}C , más el CO_2 no consumido con ^{14}C . Una vez conocida esa fracción se usa para ajustar el valor real disminuido de A_0 . Tras disolver los carbonatos, la fracción de CDT que produce del CO_2 orgánico del suelo en el agua subterránea es:

$$f = (a/2+b)/(a+b)$$

donde a es el valor de la alcalinidad (mol/L); b es el contenido de CO₂ en el agua (mol/L). Por tanto (a + b) es el carbono disuelto total en el agua y (a/2 + b) es el carbono de origen orgánico presente en el agua.

La actividad inicial del ¹⁴C del agua debe ser corregida por el factor f así calculado:

$$t = T/0.693 \ln (A_0f/A)$$

Corrección de Pearson

El contenido del isótopo ¹³C se usa para conocer la modificación del ¹⁴C del agua por disolución de calizas. Para ello hay que conocer el δ¹³C del CO₂ presente en el suelo local, que es el resultado del equilibrio con el CO₂ producido por las plantas. Hay dos grupos de plantas según su metabolismo:

De tipo C3: generan un CO₂ con δ¹³C ≈ -21 a -28 ‰ estándar VPDB (Viena Pee Dee Belemnite), con frecuencia en torno a -25 ‰VPDB.

De tipo C4: generan un CO₂ con δ¹³C = -10 a -14 ‰ VPDB, con frecuencia en torno a 12 ‰ VPDB. El δ¹³C de las rocas se supone en general igual a cero, pero con frecuencia es algo distinto (entre +1 y +2 ‰ VPDB).

La fracción de Carbono Disuelto Total (CDT) que procede del CO₂ orgánico del suelo es:

$$f = C_{co2} / C_{tm} = \delta^{13}C_m - \delta^{13}C_c / \delta^{13}C_{co2} - \delta^{13}C_c = (\delta^{13}C_m - \delta^{13}C_c) / (\delta^{13}C_{co2} - \delta^{13}C_c)$$

Esto es para disolución de carbonatos en sistema cerrado donde.

δ¹³C_m = en la muestra de agua

δ¹³C_c = en la roca carbonatada (≈ 0 ‰)

δ¹³C_{co2} = en el CO₂ suelo (≈ -25 ‰)

Independientemente puede utilizarse también el ¹³C, como trazador para localizar zonas de recarga y direcciones de flujo, así como para obtener una aproximación a las condiciones ambientales de las zonas de recarga, mediante el tipo de metabolismo de la vegetación.

Los mapas de isocronas, contruidos con dataciones radiométricas, permiten establecer modelos regionales de flujo y valores cuantitativos de la conductibilidad hidráulica. El envejecimiento del agua, a lo largo de la dirección del flujo, es una prueba de que éste es de tipo pistón. Si a lo largo del flujo se mantienen valores constantes, indica un flujo de mezcla total o tipo kárstico. En el caso de acuíferos libres con flujo exponencial, puede ser muy complicada la interpretación de resultados, al igual que en las mezclas de agua de diferentes edades. Especialmente compleja es la interpretación de mezclas con aguas de estancamiento, presentes en poros no interconectados. No obstante, y a pesar de lo compleja que puede ser a veces la interpretación, la datación con carbono-14 es uno de los principales métodos para establecer el límite de sostenibilidad de una explotación (Mook, 2002).

Para el cálculo de la edad del agua subterránea con ^{14}C se pueden distinguir históricamente el siguiente proceso (Aggarwal et al., 2005):

- 1) La elaboración de los principios de la datación de agua subterránea antigua con ^{14}C .
- 2) Diseño de modelos para convertir datos de ^{14}C de DIC a edades de agua absoluta.
- 3) Aplicación de la metodología de datación de agua subterránea Interpretación cualitativa de datos de agua subterránea.
- 4) Diseños de modelo conceptual para la interpretación de datos de agua subterránea.

Un método estadístico de Vogel y Ehhalt, 1963 recomienda el uso de un valor general de ^{14}C inicial de 85 pMC para DIC, que corresponde a una corrección de -1300 años. Sin embargo, un cálculo empírico generalizado sufre de los mismos problemas que un modelo hidrogeoquímico. Geyh, (1972) recomendó el uso de valores individuales de A_0 (DIC) adaptados a la geología y ecología de las áreas de recarga.

Corrección de Fontes y Garnier

El modelo ampliamente aplicado para la datación de aguas subterráneas a partir del ^{14}C propuesto por Fontes y Garnier (Fontes y Garnier, 1979) estima el contenido inicial de ^{14}C en aguas de acuíferos carbonatados afectados por intercambio isotópico. Por lo general, el modelo de F & G se aplica de dos maneras: (1) utilizando un solo factor de fraccionamiento de ^{13}C de CO_2 gaseoso con respecto a un mineral de carbonato sólido, ϵ_g/s , independientemente de si el intercambio isotópico de carbono está controlado por CO_2 del

suelo, en la zona no saturada, o por carbonato mineral sólido en la zona saturada; o (2) utilizando diferentes factores de fraccionamiento si el proceso de intercambio está dominado por el gas de CO₂ del suelo en oposición al mineral de carbonato sólido (típicamente calcita). El modelo propuesto por Fontes y Garnier (1979) se representa como la siguiente ecuación:

$$^{14}\text{C}_0 = \left[\left(1 - \frac{C_s}{C_T}\right) ^{14}\text{C}_g + \frac{C_s}{C_T} ^{14}\text{C}_s \right] + \left(^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{g/s} - ^{14}\text{C}_s \right) \times \frac{\delta^{13}\text{C} - \frac{C_s}{C_T} \delta^{13}\text{C}_s - \left(1 - \frac{C_s}{C_T}\right) \delta^{13}\text{C}_g}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{g/s} - \delta^{13}\text{C}_s}$$

En los primeros trabajos (Fontes et al., 1978, Fontes y Garnier, 1979) se propuso inicialmente utilizar este modelo de factor de enriquecimiento único para tener en cuenta no sólo el proceso de intercambio isotópico entre DIC y CO₂ gaseoso en sistemas abiertos al suelo CO₂, sino también el intercambio entre DIC y mineral sólido de carbonato en sistemas cerrados a CO₂ de suelo.

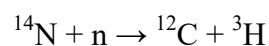
Similar al modelo de Mook, el modelo de F & G también consta de dos términos. El primer término es el modelo de Tamers. El segundo término es un término correctivo que explica el proceso de intercambio.

Un análisis del modelo de F & G muestra una conceptualización inadecuada, lo que resulta en una subestimación de los valores iniciales de ¹⁴C (¹⁴C₀) para los sistemas de aguas subterráneas que han sufrido un intercambio isotópico.

El grado de subestimación del ¹⁴C₀ aumenta con el grado de intercambio isotópico. Los ejemplos muestran que en casos extremos, el error en los valores iniciales ajustados calculados de ¹⁴C puede ser más del 20% de carbono moderno (pMC). (Han, et al., 2013).

1.6.7 Datación de agua con ³H/³He

El isótopo radioactivo del hidrógeno, ³H (tritio o T), se origina (al igual que el ¹⁴C) a partir de una reacción nuclear entre el nitrógeno atmosférico y los neutrones térmicos (Libby, 1946), Figura 4.



El ^3H así formado entra a formar parte del ciclo hidrológico después de que se oxida a $^1\text{H}^3\text{HO}$. Finalmente se desintegra según: $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta^-$ con $E_{\beta_{\text{max}}} = 18 \text{ keV}$ y un periodo radioactivo de 12.43 años (Unterweger et al., 1980). De acuerdo con una reevaluación reciente (Lucas y Unterweger, 2000), se obtiene un valor más manejable de $4,500 \pm 8$ días (equivalente a 12.32 años).

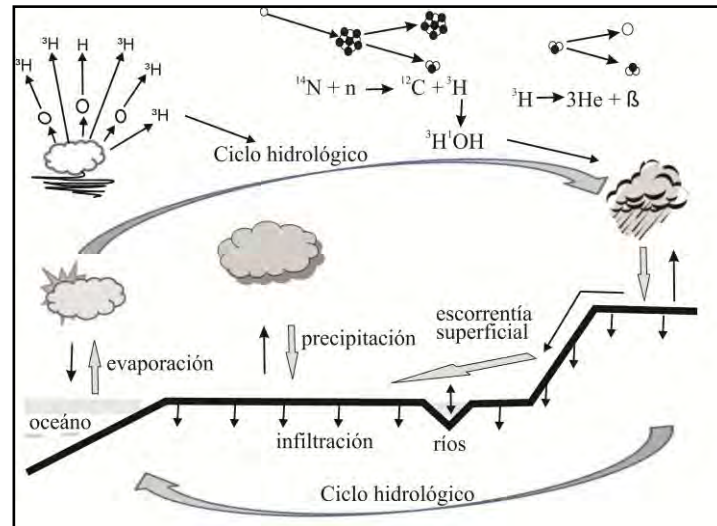


Figura 4 Muestra al ^3H durante el ciclo hidrológico (Mook, 2002).

Las abundancias naturales del ^3H también se presentan en función de las actividades específicas en Bq por litro de agua o en Unidades de Tritio, UT; ésta última es por definición equivalente a la concentración de $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$ (1 UT = 3.19 pCi/L = 0.118 Bq/L).

La concentración de ^3H en la precipitación bajo condiciones de equilibrio es probablemente de unas 5 UT, que es equivalente a una actividad específica de unos 0.6 Bq/L (Roether, 1967). A partir de los ensayos con armamento nuclear de principios de la década de 1960, el contenido de ^3H en la precipitación se hizo 1,000 veces mayor en el hemisferio Norte. Desde 1963 este contenido extremo de ^3H ha ido decreciendo hasta alcanzar valores normales en invierno y el doble en verano.

Se ha considerado un trazador perfecto de la molécula de agua, pero por su carácter radiogénico y vida media de unos 12.32 años ha sido utilizado fundamentalmente en la datación de aguas recientes (posteriores a 1952), aprovechando el tritio inyectado en la atmósfera por las pruebas de explosiones termonucleares. El tritio es muy utilizado en: la identificación y cálculo de la recarga local, el cálculo de la velocidad de infiltración y la

identificación de flujo en conductos y fracturas. Desempeña un papel importante como trazador en el estudio de mezclas de aguas antiguas con aguas modernas, también se utiliza como indicador de contaminación por la industria nuclear.

La utilización de tritio en datación a veces presenta problemas si no se conoce la concentración inicial. Por ello, se ha desarrollado el método Tritio - ^3He , en el cual el ^3He sustituye la concentración inicial del tritio. El ^3He deriva de la desintegración del tritio y por tanto crece con la edad, mientras que la relación $^3\text{H} / ^3\text{He}$ decrece (López, 2000).

Rozanski, et al., (1991), discuten las variaciones temporales y espaciales de tritio en la atmósfera global durante las últimas tres décadas, con énfasis en el contenido de tritio de precipitación mensual, a partir de la base de datos de Isótopos en las Precipitaciones de las redes globales OIEA / OMM.

Considerando que los niveles de tritio en las precipitaciones han disminuido hasta alcanzar casi los naturales, las emisiones de tritio tecnogénicas son cada vez más visibles. Las fuentes más importantes de tritio de origen técnico son las instalaciones nucleares, así como la fabricación y venta de productos de consumo luminosos.

Principios de la datación

Se ha demostrado que la aplicación del ^3H para obtener los tiempos de residencia ("edades") del agua subterránea depende del conocimiento de la cantidad de ^3H de la precipitación que entra. El estudio de la relación entre el ^3H y el ^3He proporciona la posibilidad de determinar las edades sin necesidad de conocer la función de entrada del tritio. Si el contenido original de ^3H de la precipitación infiltrada es $^3\text{H}_0$, el contenido después de un tiempo de residencia t , $^3\text{H}_t$, sería:

$$^3\text{H}_t = ^3\text{H}_0 e^{-\lambda t}$$

La cantidad de ^3He formado durante este periodo es igual a la cantidad de ^3H que se pierde por desintegración:

$$^3\text{He}_t = ^3\text{H}_0 - ^3\text{H}_t = ^3\text{H}_t (e^{\lambda t} - 1)$$

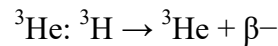
Entonces la edad del $^3\text{H}/^3\text{He}$ es:

$$t = (12.43/\ln 2) \times \ln[{}^3\text{He}/{}^3\text{H} + 1]$$

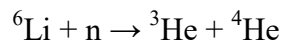
La mayoría de las aplicaciones se relacionan con aguas subterráneas superficiales y jóvenes a través del pico de ${}^3\text{H}$ que aparece en la precipitación debido a los ensayos nucleares a comienzos de la década de 1960. La presencia de ${}^3\text{H}$ y ${}^3\text{He}$ a grandes profundidades puede ser debida a fracturas, grietas o pozos con fugas, o que existe una producción in situ.

Helio

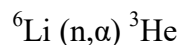
El isótopo radioactivo del hidrógeno se forma en la atmósfera a partir de una reacción nuclear de los átomos de nitrógeno con los neutrones presentes en la radiación cósmica, y experimentan una desintegración radioactiva con emisión de una partícula β hasta convertirse en:



La energía β máxima del ${}^3\text{H}$ es de 18 keV y el periodo radioactivo es de 12.32 años. El producto resultante, ${}^3\text{He}$, es estable y químicamente inerte. El ${}^3\text{He}$ se forma también en la corteza de la Tierra (principalmente en rocas cristalinas) mediante la reacción:



o bien



Los neutrones del terreno se originan a partir de la fisión espontánea de los isótopos del uranio o del torio, o a partir de reacciones (α, n) en las que las partículas α proceden de desintegraciones que tienen lugar en las series de desintegración del uranio y del torio. El ${}^4\text{He}$ se origina principalmente a partir de desintegraciones naturales del ${}^{235}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$ y ${}^{232}\text{Th}$ que tienen lugar en la Tierra.

El rango de las concentraciones de helio en el agua subterránea se encuentra entre 10^{-5} y 10^{-2} mL(STP) de He/mL de agua. Con unos cocientes ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ que van desde 10^{-8} hasta 10^{-7} , resulta que las concentraciones de ${}^3\text{He}$ podrían presentar un valor umbral de 10^{-13} mL/mL de agua. Para poder calcular estas cantidades de gas se necesitan espectrómetros de masas

especializados. Esto es aún más necesario cuando se quieren medir contenidos de ^3H extremadamente bajos (por debajo de 10^{-2} UT) a través de la acumulación de ^3He . Por regla general, las muestras de agua que se recogen tienen un volumen de 5 a 500 mL, dependiendo de los equipos de laboratorio, y se presentan herméticamente antes de ser enviadas al laboratorio.

Fuentes de ^3He

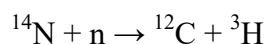
Una de las principales complicaciones es que el principio de datación del $^3\text{H}/^3\text{He}$ se basa en la hipótesis de que todo el ^3He de la muestra de agua es tritigénica (que proviene de la desintegración del ^3H). No obstante, parte del ^3He podría ser de origen terrigénico, que se produce in situ, y parte del equilibrio original del agua con los gases atmosféricos. Se puede estimar esta última contribución a partir de la concentración de Ne, que no es de origen terrigénico. La posible contribución terrigénica se calcula a partir de la concentración de ^4He (también corregido para el componente atmosférico (Schlosser et al., 1998)). Estos procesos se resumen como:

$$\begin{aligned} ^3\text{He}_{\text{tot}} &= ^3\text{He}_{\text{atm}} + ^3\text{He}_{\text{terr}} + ^3\text{He}_{\text{trit}} \\ ^4\text{He}_{\text{tot}} &= ^4\text{He}_{\text{atm}} + ^4\text{He}_{\text{terr}} \\ \text{Ne}_{\text{tot}} &= \text{Ne}_{\text{atm}} \end{aligned}$$

donde el cociente de concentración atmosférico $\text{He}_{\text{atm}}/\text{Ne}_{\text{atm}} = 0.288$, por lo que se puede conocer el $^4\text{He}_{\text{terr}}$.

Abundancia natural

La relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ del helio atmosférico es del orden de $1.3 \cdot 10^{-6}$, con una concentración de helio de unos 5 ppmv (presión parcial de 5×10^{-6} atm). La constancia relativa de esta concentración se debe al estado de equilibrio entre la pérdida de helio desde la corteza hacia la atmósfera y desde la atmósfera hacia el espacio exterior. Las concentraciones del agua subterránea observadas son del orden de 10^{-3} a 10^{-5} mL(CN)/mL de agua, que están muy por encima del valor de equilibrio como consecuencia de la relativamente elevada producción de helio base. La relación de $^3\text{He}/^4\text{He}$ en el agua subterránea continua estando en un rango estrecho, que va desde $5 \cdot 10^{-8}$ a 10^{-7} . A parte de la infiltración de agua con contenido de tritio, también se puede producir ^3H en el acuífero, es decir, mediante una *producción in situ*:



1.6.8 Gases nobles y temperatura de recarga

La temperatura de recarga es la temperatura de equilibrio aire-agua en el momento en que la muestra de agua subterránea fue aislada de la atmósfera, puede determinarse a partir del contenido de gases nobles (inertes) contenidos en las aguas subterráneas.

Las concentraciones de Ne, Ar, Kr y Xe disueltas durante el equilibrio del agua de recarga con el aire se controlan por su relación de solubilidad con la temperatura, decreciendo generalmente en la concentración con el aumento de la temperatura. En las latitudes templadas, los efectos potenciales de la insolación solar en la superficie del suelo son menores y la temperatura de recarga generalmente refleja la temperatura media anual de la zona del suelo. Cualquier aumento de la temperatura del agua subterránea a medida que el agua se mueve de la zona del suelo a mayores profundidades en el acuífero no resultará en la exsolución de gases nobles, ya que el aumento de la presión hidrostática mantiene el agua subterránea insuficientemente saturada con respecto a los gases. Por lo tanto, es válido deducir temperaturas de recarga de los contenidos de gases nobles (Andrews y Lee 1979). La cantidad de gas noble disuelto, por ejemplo Ar, viene dada por:

$$[\text{Ar}] = s_T P_{\text{Ar}} (\text{cm}^3 \text{ STP cm}^{-3} \text{ H}_2\text{O})$$

Donde s_T es la solubilidad de Ar a 1 Atmósfera de presión y la temperatura de recarga, T; y P_{Ar} es la presión parcial de Ar en la atmósfera.

Los gases nobles son químicamente inertes. La temperatura de los gases nobles reflejan las condiciones climáticas bajo las que se recargó el agua subterránea y proporciona una estimación aproximada de la edad. Se necesita cierta información sobre la mineralización del agua subterránea, ya que las salinidades elevadas poseen un efecto de salinidad significativo en los gases (véase Suckow y Sonntag 1993).

La temperatura de recarga de los gases nobles y los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ del agua subterránea presentan una correlación lineal (Deak et al. 1987). El muestreo para el análisis

de los gases nobles es relativamente sencillo, aunque sólo unos pocos laboratorios cuentan con los espectrómetros de masas especializados que se necesitan para obtener medidas precisas.

La temperatura del agua subterránea puede no ser un indicador fiable de la temperatura de recarga. En principio, la temperatura de recarga puede calcularse a partir de la concentración de gases nobles o N_2 y Ar de la Ley de Henry y la suposición de que estos gases se equilibran con la atmósfera durante la recarga.

Las concentraciones de N_2 , Ne, Ar, Kr y Xe disueltos son útiles para determinar las temperaturas de recarga porque las solubilidades de estos gases varían de manera diferente en función de la temperatura (Weiss, 1970). Las composiciones de gases nobles en las aguas subterráneas pueden usarse para determinar las temperaturas de recarga con alta precisión, pero también la temperatura y la elevación de la recarga con una precisión más baja (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Kipfer et al., 2002). Sin embargo, casi todas las muestras de aguas subterráneas tienen concentraciones de gases nobles en exceso de la solubilidad de la Ley de Henry a la temperatura de recarga. La fuente de este exceso se ha atribuido a "exceso de aire".

1.6.9 Datación de agua con clorofluorocarbonos

Los clorofluorocarbonos (CFC) son compuestos sintéticos de carbono, cloro y flúor que se produjeron comercialmente a principios de la década de 1930 para usos en refrigeración. Los CFCs son volátiles, no inflamables, no corrosivos, de toxicidad muy baja, y muy adecuados para una variedad de aplicaciones industriales y refrigerantes.

El CFC-12 (diclorodifluorometano, CF_2C_{12}), producido comercialmente a partir de 1930, y CFC-11 (triclorofluorometano, CFC_{13}) producido a partir de 1936, encontraron amplias aplicaciones en aire acondicionado y refrigeración, agentes de soplado en espumas, materiales de aislamiento y embalaje, propulsores en aerosol, y como disolventes. El CFC-113 ha sido utilizado principalmente por la industria electrónica en la fabricación de chips semiconductores, en el desengrasado con vapor y en la limpieza por inmersión en frío de componentes microelectrónicos y como disolvente en procedimientos de limpieza de superficies (Jackson et al., 1992). A finales de los años ochenta, la producción acumulada de

CFC-12, CFC-11 y CFC-113 totalizó aproximadamente 10.2, 7.7 y 2.4 millones de toneladas, respectivamente y en el hemisferio norte, las concentraciones atmosféricas habían aumentado a aproximadamente 480, 260 y 70 partes por trillón en volumen (pptv), respectivamente.

Estos están bien mezclados en la atmósfera (su efecto sobre el ozono en la atmósfera superior está bien documentado), de manera que poseen un papel más relevante como trazadores que el ^3H (Busenberg y Plummer, 1992; Cook y Solomon, 1997).

La edad determinada a partir de CFC es una edad aparente o edad modelo porque se basa en ciertos supuestos simplificadores. Se refiere a la fecha de recarga implícita por la concentración medida del compuesto de CFC en el agua, asumiendo un modelo de flujo tipo pistón con un tiempo mínimo de desplazamiento de zona no saturada, asumiendo también que la concentración de CFC no fue alterada por procesos de transporte entre el punto de recarga y el punto de medición en el acuífero.

La datación de aguas subterráneas con CFC se basa en la ley de solubilidad de Henry. Según la ley de Henry, la concentración de un gas disuelto en agua en equilibrio con el aire es proporcional a la presión parcial p_i del gas en el aire:

$$C_i = K_{Hi}p_i$$

Donde C_i es la concentración del i -ésimo compuesto de CFC en agua, y K_{Hi} es la constante de la Ley de Henry para el i -ésimo CFC. La presión parcial del i -ésimo CFC, p_i , se define como:

$$p_i = x_i (P - p_{\text{H}_2\text{O}})$$

Donde x_i es la fracción molar de aire seco del i -ésimo CFC ($x_i \ll 1$) en el aire, P es la presión atmosférica total y $p_{\text{H}_2\text{O}}$ es la presión de vapor de agua (Warner y Weiss, 1985). Para los gases ideales, la fracción molar de aire seco se sustituye por la proporción de mezcla de aire seco, volumen por volumen. Las constantes de la Ley de Henry, K_H , para la solubilidad de CFC-11, CFC-12 y CFC-113 en agua pura y agua de mar se han determinado a 1013.25 hPa de presión total sobre una serie de salinidades y temperaturas (Warner y Weiss, 1985; Bu and Warner, 1995).

$$\ln K_H = a_1 + a_2 \left(\frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + S \left[b_1 + b_2 \left(\frac{T}{100} \right) + b_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

Donde T es la temperatura en grados kelvin y S es la salinidad en partes por mil en peso (‰). Al asignar una edad aparente a una concentración de CFC medida en una muestra de agua, la concentración medida se convierte en unidades de mol kg⁻¹ (o mol·L⁻¹) y luego a una relación de mezcla atmosférica en aire seco, x_i. En este proceso la constante de la Ley de Henry debe ser calculada a la temperatura de recarga, es decir, a la temperatura en la capa freática durante la recarga. La constante de la Ley de Henry es también una función de la salinidad. Las correcciones de salinidad serán necesarias para todos los estudios de CFC que involucren agua de mar, estuarios y lagos salinos. Las correcciones de salinidad (Warner y Weiss, 1985; Bu y Warner, 1995) se determinaron explícitamente para las composiciones de agua de mar y pueden no ser directamente aplicables a algunas aguas salinas no marinas. Pero, como regla general, la mayoría de las aguas subterráneas poco profundas de interés en la datación con CFC es demasiado diluida para requerir correcciones para la salinidad (Plummer y Busenberg, 2000).

2 METODOLOGÍA

La investigación se desarrolló en tres etapas: 1) se puso en marcha una red de monitoreo de agua meteórica, durante los años 2007-2012, para caracterizar la distribución espacial y temporal de los isótopos ambientales ^{18}O y ^2H . Durante esa misma etapa, en el año 2007, se realizó un primer muestreo que tuvo como objetivo conocer las relaciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) y características fisicoquímicas (pH, temperatura y conductividad eléctrica) de manantiales cercanos a la ciudad de Xalapa, 2) la segunda etapa quedó cubierta por exploración hidrogeológica dentro y fuera de los límites de la cuenca. Se realizó un muestreo fisicoquímico, hidrogeoquímico e isotópico en diferentes tipos de aprovechamientos como manantiales, pozos, ríos y el mar donde se midió la temperatura, conductividad eléctrica, y Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , ^{18}O , ^2H), 3) con base en los resultados de la primera y segunda etapa, la tercera etapa consistió de un muestro de 12 fuentes de aprovechamiento seleccionadas metódicamente para análisis hidrogeoquímico e isotópico, tomando en cuenta los parámetros siguientes (temperatura, conductividad eléctrica, Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), isótopos (^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{14}C) Clorofluorocarbonos (CFC-11, CFC-12, CFC-113) y gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe).

2.1 Resumen metodológico de la primera etapa

La primera etapa que fundamenta a esta tesis, corresponde a la publicación titulada: “*Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz, México*”, (2015), Pérez Quezadas J, Cortés Silva A, Inguaggiato S, Salas Ortega M. R, Cervantes Pérez J, Heilweil V.M, *Geofísica Internacional*, 54(3):267–276. En esta se dan detalles de la instalación, recolección y análisis de muestras en isótopos estables ^{18}O y ^2H de una red de recolectores de agua de lluvia a lo largo de un transecto que parte desde el Puerto de Veracruz, nivel de mar, hasta la cima del volcán Cofre de Perote a 4,220 m s.n.m.

El agua fue recolectada durante la estación de lluvias (mayo-octubre), durante seis años consecutivos desde 2007 hasta 2012. El recolector de lluvia consistió de un embudo de plástico con un diámetro de 40 cm conectado a un contenedor de almacenamiento con capacidad suficiente para almacenar hasta 1,000 mm de precipitación. Los contenedores (bidones de plástico) fueron cubiertos por tres materiales de aislamiento térmico: Poly foam, Mylar y papel aluminio. Adicionalmente, con el objeto de minimizar la evaporación del agua

almacenada, se añadieron dentro del recipiente y desde el inicio, 250 ml de aceite mineral inerte (marca Nujol) (Cortés et al., 2001). Al final de cada temporada de lluvias, se tomó una muestra de 60 ml en una botella de polietileno de alta densidad (marca Nalgene).

Los sitios para la recolección de las muestras fueron seleccionados con base en la proximidad de alguna estación meteorológica perteneciente al Servicio Meteorológico Nacional que registran la cantidad de precipitación, temperatura, presión, entre otros. Antes de la temporada de lluvias 2007, se instalaron 11 recolectores a altitudes que van desde ocho m s.n.m. en el Puerto de Veracruz y en la localidad de La Antigua hasta 4,220 m s.n.m. en el Cofre de Perote.

Debido a problemas logísticos, la red se modificó cada año cambiando el número y la ubicación de recolectores. En 2008, se instalaron siete recolectores durante la temporada de lluvias, tres de los cuales se ubicaron en los mismos lugares en los que se ubicaron los recolectores del año anterior. En 2009, se instalaron cuatro recolectores, conservando los mismos tres sitios anteriores. En 2010, se instalaron ocho, cuatro en los mismos sitios anteriores. Durante 2011 y 2012, los recolectores se instalaron en siete sitios anteriores considerando los mismos lugares para ambos años, en tres sitios anteriormente colocados. Durante los seis años referidos, se utilizaron un total de 44 recolectores.

La estimación de la elevación de los recolectores instalados fue registrada con el altímetro integrado al GPS (marca Garmin Etrex, precisión de ± 3 m), calibrado a nivel del mar y se comparó con los mapas topográficos (escala 1:50,000) publicados por el Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI).

Las muestras fueron analizadas en el Laboratorio de Isótopos Estables del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología de la UNAM. Los análisis $\delta^2\text{H}$ fueron realizados en un Espectrómetro de Masas MAT 253, con un analizador elemental por Termoionización (TC/EA), auxiliado por un automuestreador GC PAL (Werner and Brand, 2001). Para la determinación de $\delta^{18}\text{O}$, se utilizó el mismo Espectrómetro, empleando como equipo auxiliar un dispositivo de Gas Bench de flujo continuo, basado en el procedimiento de (Epstein y Mayeda, 1953), actualizado para realizar la medida por el método de flujo continuo. Para reportar los análisis isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, se estableció el

marco de referencia VSMOW/SLAP, empleando los patrones internacionales VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) / SLAP (Standar Light Antarctic Precipitation). Con el propósito de garantizar la estimación de la precipitación y exactitud de los análisis, se utilizó la muestra de referencia W38888 (lab. Ref. 921201 del United States Geological Survey (USGS), la cual fue analizada de manera sistemática cada seis meses.

Los valores de la composición isotópica resultantes de los 44 sitios muestreados fueron comparados con los datos de la estación del Puerto de Veracruz, la cual formó parte de la Red Mundial de Isótopos en la Precipitación (GNIP) en colaboración con el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) de 1962 hasta 1988. Cuenta con un historial de aproximadamente 139 datos mensuales de las parejas isotópicas, $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, además de 189 valores de tritio, precipitación mensual, temperatura media ambiental y tensión de vapor (WISER, 2015).

A continuación se realiza un resumen del artículo correspondiente a la primera etapa.

Resumen

Se implementó una red de monitoreo para caracterizar la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) espacial y temporal durante las temporadas de lluvia ocurrida del año 2007 al 2012, durante la cual se monitoreo de forma constante al menos en tres localidades localizadas a 10, 1,400 y 4,200 m s.n.m.

Problemática

La problemática que se abordó se relaciona con la necesidad de contar con una Línea Local de las Agua Meteóricas (LLAM) y estimar un gradiente altitudinal que sirvieran como base para poder contrastar resultados isotópicos de agua superficial y subterránea; utilizándolos como trazadores, considerando que la precipitación es típicamente la fuente de recarga de diversos aprovechamientos.

Objetivo

El objetivo fue la caracterización espacial y temporal isotópica de la precipitación ocurrida a barlovento de la Sierra Madre Oriental e identificar el efecto isotópico dominante.

Resultados

Los rangos de variación de $\delta^{18}\text{O}$ fueron de -3.3 ‰ en la parte más baja hasta -15.3 ‰ en la parte más alta y para $\delta^2\text{H}$ de -17.2 ‰ hasta -106.3 ‰, correspondientemente. Se compararon los resultados y la incertidumbre analítica ($\pm 0.1\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$ y $\pm 1.3\text{‰}$ para $\delta^2\text{H}$) contra la Línea Mundial de las Aguas Meteóricas (LMAM) y contra los resultados obtenidos en la Red Mundial de Isótopos en la Precipitación (GNIP) en el Puerto de Veracruz que operó desde el año 1962 hasta 1988. Se observaron valores de excesos de deuterio desde 7 hasta 17.4 ‰; sugiriendo la LLAM.

Conclusiones

Bajo una regresión lineal se obtuvo una L.L.A.M de acuerdo con la ecuación $\delta^2\text{H} = 7.44 \delta^{18}\text{O} + 7.3$ y un gradiente altitudinal representado por de $\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = -2.1 Z (\text{km}) - 5.56$, siendo Z la altitud, la cual modela la variación isotópica de la lluvia acumulada a diferentes cotas topográficas; se pudo identificar que el efecto dominante responsable del fraccionamiento isotópico observado es la altitud. Adicionalmente se identificó el efecto de cantidad provocado por los eventos de precipitación intensa originados por fenómenos meteorológicos como tormentas tropicales, huracanes entre otros.

2.2 Resumen metodológico de la segunda etapa

La segunda etapa que fundamenta a esta tesis, corresponde a la publicación titulada: *“Evidencias hidrogeoquímicas e isotópicas sobre el origen del agua subterránea en la cuenca hidrográfica Río Actopan, estado de Veracruz”*, Pérez Quezadas, J., Cortés Silva, A., Salas Ortega, M.R., Araguás Araguás, L., Morales Puente, P., Carrillo Chávez; A., aceptado para su publicación por la Revista Mexicana de Ciencias Geológicas el 31 de diciembre de 2016.

Se integró información geográfica, hidrológica e isotópica de 38 aprovechamientos correspondientes a una campaña de muestreo realizada en el año 2007 cuyo objetivo fue realizar un reconocimiento físicoquímico e isotópico en manantiales. Posteriormente se realizaron diversas campañas de exploración hidrogeológica dentro y fuera de los límites hidrográficos, que permitieron identificar seis unidades hidrogeológicas principales, así como seleccionar 33 aprovechamientos de agua subterránea y 12 de ríos para su muestreo y

análisis químico e isotópico, además de una muestra de agua de mar para análisis isotópico con el objetivo de identificar una posible intrusión marina en la costa.

La campaña de muestreo se llevó a cabo durante el mes de mayo del año 2012. Las muestras fueron recolectadas de acuerdo con las normas para el muestreo de acuerdo con la Secretaría de Salubridad y Asistencia, (1994) y se colectaron directamente en los lugares de la descarga de los manantiales y pozos en operación con profundidades de construcción menor a 150 m.

Las muestras para análisis químicos se colectaron en dos botellas nuevas de polietileno (Marca NALGENE) con un volumen de 500 ml con tapa de rosca de doble sello, las cuales fueron previamente lavadas siguiendo un protocolo estándar, que consiste en remojarlas en HNO_3 al 10%, por 48 horas, después lavar con Jabón (Marca Extran) y enjuagados por triplicado con agua desionizada. Los envases se etiquetaron adecuadamente y se midieron los siguientes parámetros in situ: pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales (SDT), temperatura (T) y alcalinidad. Las muestras colectadas en las 2 botellas se filtraron con membranas (Marca Millipore) de $0.45\mu\text{m}$. La primera muestra se acidificó con (HNO_3^-) ultrapuro para análisis químico de cationes, mientras que la segunda muestra se mantuvo sin acidificación para análisis de aniones. Se almacenaron y trasladaron al laboratorio en una hielera para mantenerlos a la temperatura adecuada y evitar con ello la propagación de microorganismos dentro de ellas y/o reacciones que pudieran ocurrir (Centro Nacional de Metrología, 1994; Heath et al., 1996).

Así mismo, para los análisis isotópicos se tomó una muestra de 60 ml de agua en botellas de polietileno de alta densidad (marca Nalgene) para la determinación de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$.

La calibración de los sensores de pH, conductividad eléctrica y de alcalinidad se realizó de la siguiente forma: a) Para el potenciómetro se calibró con soluciones buffer de 4, 7 y 10 de pH; b) Para el conductímetro mediante una solución estándar de $1,000\ \mu\text{S}/\text{cm}$ y c) para las mediciones de alcalinidad se determinaron por titulación con el método de Hach (2006), el cual fue calibrado con blancos y una solución estándar de laboratorio.

El análisis químico de aniones (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) se llevó a cabo en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias UNAM, Campus Juriquilla, empleando la

técnica de cromatografía de iones (HPLC/IC) utilizando un equipo Dionex modelo 2,500, calibrado con solución Thermo Dionex Seven Ions Estándar II, Material de Referencia High Purity IC-1 y con el método 300.1 (EPA, 1997). En las tablas que aparecen en el artículo correspondiente se reporta el % de recuperación del material de referencia. Además de la lectura de blancos, las curvas de calibración fueron preparadas por duplicado con la solución Seven Ions y una Muestra de Control de Laboratorio (MCL).

El análisis químico de cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) marca Thermo Elemental modelo iCAP 6500 DUO, calibrado con el Material de Referencia Estándar NIST 1643E y con el método 200.7 de la EPA (EPA, 1994), durante los cuales también se leyeron blancos.

Las muestras de agua para la determinación de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ fueron analizadas en el Laboratorio de Isótopos Estables del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología de la UNAM utilizando la misma metodología de análisis explicada en la primera etapa.

A continuación se realiza un resumen del artículo correspondiente a la segunda etapa.

Resumen

Se realizó exploración hidrogeológica dentro y fuera de los límites de la cuenca, en donde se llevó a cabo un geoposicionamiento, muestreo hidrogeoquímico e isotópico en diferentes tipos de aprovechamientos como manantiales, pozos, ríos y el mar.

Problemática

La problemática abordada, de interés científico en esta etapa, consistió en el estudio hidrológico a detalle del sistema anisotrópico y heterogéneo limitado por la cuenca Río Actopan. Como producto de su posición geográfica, características topográficas, climáticas y geológicas, se concluyó que es un sistema donde se pueden aplicar y contrastar diversas técnicas hidrogeoquímicas con múltiples alcances, aportando conocimiento científico bajo un enfoque de cuenca hidrográfica y proporcionando conocimiento de impacto social debido a

que en la zona los manantiales constituyen la fuente más importante de agua para consumo humano.

Objetivo

El objetivo fue utilizar la técnica de trazado mediante la pareja isotópica (^{18}O , ^2H) contenida tanto en la molécula de agua subterránea como en la de agua superficial, utilizando los parámetros físicos (temperatura y conductividad eléctrica) medidos en campo y c) las características hidrogeoquímicas de las aguas a partir de las concentraciones de los cationes y aniones mayores (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) disueltos en agua subterránea, como herramientas enfocadas a evidenciar los diferentes orígenes y los patrones de flujo de los componentes mayores existentes en el agua subterránea y superficial contenida en la cuenca hidrográfica río Actopan.

Resultados

Los resultados indicaron que los aprovechamientos con temperatura y conductividad eléctrica bajas corresponden a descargas de agua relacionadas con flujos locales, de circulación rápida, asociados con acuíferos colgados. Esta situación, indica que se trata de agua que permaneció poco tiempo en contacto con la roca y el gradiente geotérmico no provocó un aumento considerable de la temperatura del agua.

De acuerdo con Coplen, (1988) las temperaturas registradas en el agua subterránea plantean la existencia de un aporte termal en una zona intermedia de la cuenca, localizado en la caliza, lo que sugiere la presencia de una componente de flujo profundo que debió infiltrarse a altitudes aproximadas de 1,000 m s.n.m donde la precipitación es superior a 1,000 mm/año. En el caso de los pozos con una conductividad más elevada (mayor que 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) y que presentan una temperatura cercana a la temperatura media anual local, plantea la posibilidad de la existencia de una componente de origen antrópico que de acuerdo a los resultados iónicos con balance de carga $\leq 10\%$ conforman cuatro facies hidrogeoquímicas.

En los pozos estudiados en esta etapa, aparece el Na^+ y Mg^{+2} en proporciones significativas, lo que se podría asociar con intercambio iónico $\text{Ca}^{+2} \rightarrow \text{Na}^+$ con el material arcilloso ó una interacción con fuentes antrópicas debido a que se encuentra en la facie mixta. El aumento gradual en el contenido de Cl^- , desde 10 mg/L hasta 48 mg/L, en muestras con bajo contenido

de NO_3^- , podría fortalecer la idea de una componente de flujo intermedio interceptada en la roca caliza.

También se observan a través de la relación iónica SO_4/Cl valores hasta de dos órdenes de magnitud mayores a 0.11. Cabe mencionar que los valores entre 0.2 y 0.4 en la relación iónica son característicos de agua continental; mientras que valores de 0.11 son asociados con agua marina. En general, las fuentes de SO_4^{-2} regularmente son relacionadas con flujo profundo, así como, con la disolución de yeso o anhidrita o provenientes de fuentes antrópicas como la agricultura y riego con agua superficial con contenidos importantes de este ión, tal es el caso del sitio V43 donde el contenido de SO_4^{-2} alcanza los 274.5 mg/L.

Los resultados isotópicos de agua superficial comparados con el gradiente isotópico que se encuentra representada por la ecuación para el gradiente isotópico ($\delta^{18}\text{O} \text{‰} = 2.1 Z \text{ (km)} - 5.56$), plantean que, por algunos sitios, localizados a una cota topográfica mayor a 900 m s.n.m., escurre agua enriquecida en isótopos estables con respecto al gradiente isotópico. La firma isotópica de estos, podría corresponder a eventos de precipitación/escorrentía propia de la temporada seca que origina agua más enriquecida en isótopos estables que la que se presenta en temporada de lluvia. Por otro lado, la firma isotópica de los manantiales de la zona reflejan en la mayoría de los casos una cota de recarga próxima, implicando líneas de flujo someras y de circulación rápida, lo que es consistente con los elevados gradientes piezométricos de las zonas alta e intermedia de la cuenca del río Actopan. El agua termal en la zona no presenta indicios de intercambio isotópico líquido-vapor o con los minerales de las rocas debido a que no presentan desplazamiento isotópico (enriquecimiento) de $\delta^{18}\text{O}$, descartando con esto, un origen geotérmico ó hidrotermal, fortaleciendo con esto, a la idea de un origen meteórico a cotas topográficas mayores que su cota de descarga.

En el caso de las aguas subterráneas captadas en pozos situados en la planicie costera se observa que los valores isotópicos son más empobrecidos que los esperados a esa cota, lo que confirma que su recarga deriva o bien de la infiltración de los ríos cercanos o de componentes de flujo subterráneo originadas a cotas más elevadas.

Conclusiones

- 1) Se identifica puntualmente un aporte de agua subterránea termal que como mínimo circuló a 500 m de profundidad posterior a la recarga.
- 2) El agua de tipo Ca- HCO₃ corresponde a la circulación somera que posteriormente evoluciona a facie mixta, la cual es característica de agua que interaccionó con fuentes antrópicas.
- 3) La recarga de agua al acuífero calizo, proveniente tanto de lluvia local como de agua originada a mayor cota topográfica la cual evoluciona a facie Ca-Mg- SO₄-HCO₃, característica de agua que interaccionó con dolomía, la cual subyace a la caliza.
- 4) La relación SO₄/Cl mayor que 0.4 se asociada a fuentes de yeso que pudieran estar presentes entre la caliza y caliza-dolomía.
- 5) La concentración de NO₃⁻ permite identificar a 12 manantiales situados en los límites urbanos; además de otros siete pozos descargando agua de origen meteórico mezclada con una componente de origen antrópico, lo que indica una rápida respuesta del medio a la recarga característica del medio granular y lavas del campo volcánico.
- 6) El agua descargada a través de manantiales, pozos y ríos sigue la tendencia de la Línea Mundial de Aguas Meteóricas $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 8 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 10$ y Local de Aguas Meteóricas $\delta^2\text{H} (\text{‰}) = 7.44 \delta^{18}\text{O} (\text{‰}) + 7.3$; indicando agua de origen meteórico que no ha sufrido procesos importantes de fraccionamiento isotópico posteriores a la precipitación.
- 7) De acuerdo al gradiente isotópico, se observan tres grupos de agua: (a) agua descargando a través de manantiales y agua superficial en ríos enriquecidas isotópicamente, y que están relacionadas con la precipitación en temporada seca; (b) agua de manantiales, pozos y superficial alineadas al gradiente isotópico; son recargadas con agua en temporada de lluvia; y (c) agua de los manantiales, pozos y agua superficial recargada a cotas ligeramente mayores a su cota teórica de recarga, lo cual implica un flujo profundo y agua superficial recargando la planicie costera y descargando a través de pozos.

Por lo mencionado anteriormente, el modelo conceptual queda descrito como un sistema dominado por la presencia de flujos subterráneos someros y de circulación rápida, viajando distancias cortas entre la recarga y la descarga, y en muchos casos mostrando contaminación antropogénica de las aguas (fundamentalmente indicado por el ion NO_3^-) en las zonas próximas a las áreas urbanas. Sin embargo, también se ha puesto de manifiesto la presencia de flujo profundo a través de un componente termal descargando en manantiales localizados en la parte media/baja de la cuenca con cotas entre recarga/descarga mayores a 500 m de diferencia.

2.3 Resumen metodológico de la tercera etapa

La tercera etapa que fundamenta a esta tesis, corresponde a la publicación titulada: “*A multi-tracer approach to delineate groundwater dynamics in the Rio Actopan Basin, Veracruz State, Mexico*”, 2016, Pérez Quezadas, J., Heilweil, V.M., Cortés Silva, A., Araguas, L., Salas Ortega, M.R., *Hydrogeology Journal*, 24 (8):1953:1966.

Se realizó una selección de 15 manantiales y 5 pozos para ser muestreados y analizados en iones mayores e isótopos estables, durante los meses de abril-mayo del año 2013; al final de la temporada seca. Para su colección, se les aplicaron las mismas técnicas de muestreo en campo que en el muestreo realizado en el año 2012 y las muestras fueron enviadas a los mismos laboratorios para su análisis de iones mayores e isótopos estables mencionados tanto en la primera como en la segunda etapas. Se seleccionaron 7 manantiales y 5 pozos para análisis de tritio (^3H), carbono-14 (^{14}C) y carbono-13 ($\delta^{13}\text{C}$). Se seleccionaron 5 manantiales y 2 pozos para análisis de clorofluorocarbonos (CFC-111, CFC-112, CFC-113) y gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe); sin embargo, de estos últimos solo se obtuvo resultados de 3 manantiales y 1 pozo.

Los análisis para la determinación de ^{14}C fueron realizados en la University of Groningen, Centre for Isotope Research. Se realizaron, utilizando la técnica de espectrometría de masas con acelerador (AMS), diseñada para medir isótopos de muy baja abundancia. La actividad del ^{14}C se expresa como pMC (percent Modern Carbon). La precisión de medida es típicamente 0.5 pMC, la cual es muy superior a la precisión inherente a la determinación de la actividad de ^{14}C mediante AMS. Los análisis de tritio fueron realizados en el laboratorio HYDROSYS de Hungría. El método analítico utilizado, está basado en los métodos IRPA

(FS-78-15-AKU: 1995) y MSZ 19387:1987. El procedimiento de análisis de tritio se basa en el principio de enriquecimiento isotópico selectivo usando electrólisis, donde el volumen de las muestras de agua se reduce de 250 mL / 500 mL a 14 - 15 mL por enriquecimiento electrolítico, el factor de enriquecimiento de tritio fue alrededor de 15-16 o 30-35, respectivamente. La actividad de tritio de muestras de agua enriquecidas fueron determinados mediante el analizador de centelleo líquido ($LD > 0.2$ UT) (Unidades de Tritio). De acuerdo al enriquecimiento y parámetros de medición, la concentración de tritio en la muestra de agua original es calculada con software modificado por el laboratorio.

Las muestras de gases nobles fueron analizadas en el Laboratorio de Hidrología isotópica del OIEA utilizando un espectrómetro de masas estático tanto para determinar las concentraciones de los diferentes gases nobles, así como, para las abundancias isotópicas de los gases nobles disueltos en las muestras de agua subterránea.

Durante el muestreo, las muestras fueron recolectadas en campo, utilizando un tubo muestreador de cobre estándar de 80 cm de largo y 1 cm de diámetro los cuales, se sellaron por ambos extremos del tubo con presas mecánicas especiales que garantizan que los gases atrapados en la muestra no se escaparan. Las muestras para análisis de CFCs fueron recogidas en botellas de vidrio marrón con tapas herméticas y fueron analizados en el Laboratorio de Hidrología Isotópica del OIEA, las muestras colectadas fueron analizadas por triplicado mediante cromatografía de gases.

A continuación se realiza un resumen del artículo correspondiente a la tercera etapa.

Resumen

Esta etapa consistió de un muestro en 12 aprovechamientos especialmente seleccionados, a los que se les midió la temperatura y conductividad eléctrica en campo, además se recogieron muestras para análisis de los iones: Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , para análisis de isótopos estables (^{18}O , ^2H , ^{13}C) e isótopos radiactivos (^3H , ^{14}C), así como clorofluorocarbonos (CFC-11, CFC-12, CFC-113) y gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe) disueltos en el agua. Los análisis se realizaron en los mismos laboratorios mencionados en las etapas uno y dos.

Problemática

La problemática se centró en la necesidad de integrar la variable temporal (datación) del agua subterránea bajo un enfoque multitrizador.

Objetivo

El objetivo fue fortalecer el modelo conceptual de funcionamiento hidrogeológico planteado en las etapas uno y dos con una visión integral que fuera capaz de explicar la ocurrencia del flujo regional, las direcciones de flujo e interacción con agua superficial en la cuenca; asumiendo como hipótesis los resultados de las fases uno y dos.

Resultados

Los resultados hidrogeoquímicos, parámetros de campo e isótopos estables medidos en esta etapa, en general son consistentes con los obtenidos durante la primera y segunda etapas.

Los resultados de ^{14}C medidos en muestras provenientes de manantiales y pozos variaron entre 12 pmC en las partes bajas a 96 pmC en las partes altas de la cuenca; mientras que el $\delta^{13}\text{C}$ está entre -3 a -19 ‰ VPDB. Se utilizó el modelo de Fontes y Garnier (Fontes and Garnier, 1979) para corregir los efectos sobre la actividad del ^{14}C considerando dos escenarios a) utilizando los valores del $\delta^{13}\text{C}$ para explicar el intercambio isotópico con CO_2 y b) el intercambio isotópico con rocas carbonatadas en la zona saturada. Las edades corregidas, bajo un modelo de flujo tipo pistón, de tres manantiales y dos pozos que presentaron tritio bajo (<0.3 TU) son todos del Holoceno con edades fluctuantes entre 500 y 11,500 años; el resto menor a 100 años.

El Tritio medido en los aprovechamientos va de 0 a 1.9 UT. El valor medio medido en la precipitación entre 2007 y 2008 es de 1.8 UT. La comparación entre las edades corregidas con ^{14}C y las UT medidas en los aprovechamientos conforman dos grupos a) agua antigua con menos de 0.3 UT y b) agua moderna con valores entre 0.5 y 1.9 UT.

Por otro lado, fueron analizadas las concentraciones de gases nobles en tres manantiales y un pozo con el objeto de evaluar las condiciones de recarga, estimar el exceso de aire, datar el agua utilizando el modelo tritio/helio y calcular el helio terrígeno. Los modelos de aire no fraccionado y de equilibrio cerrado fueron utilizados para ajustar los valores teóricos de concentración de Ne, Ar, Kr y Xe. La estimación de la temperatura de recarga más probable

fue calculada entre 11 y 20 °C consistentes con las temperaturas de recarga originada a elevaciones mayores que 1,100 m y con ΔN_e entre 0 y 30 % indicando cantidades pequeñas de gas disuelto durante la recarga. Las concentraciones de $^4\text{He}_{\text{ter}}$ de los cuatro sitios se encuentran entre 6.7×10^{-11} hasta 4.9×10^{-9} ccSTP/g (prácticamente cero) indicando junto con la edad obtenida con ^{14}C que se trata de agua moderna entre 30 y 60 años.

Usando las estimaciones de la temperatura de recarga, elevación y exceso de aire a partir de los gases nobles, se evaluaron las concentraciones de los clorofluorocarbonos y los resultados fueron convertidas a concentraciones atmosféricas equivalentes (pptv) para determinación de la edad. Por otro lado, el exceso de aire para los cuatro sitios donde se midió gases nobles estuvo entre 0.02 a 2.6 cc/kg; fue utilizado el valor de 1 cc/kg para tres sitios donde no se midió la concentración de gases nobles y sí CFCs. Las edades calculadas bajo el modelo de flujo pistón no fueron muy sensibles a la cantidad de aire en exceso. Por ejemplo, en los tres sitios sin aire en exceso, un aumento del orden de (10 cc/kg) cambió la edad en menos de 0.5 años. Por lo que el cálculo indica que el agua se infiltró entre los años 1950 y los finales de los años ochenta.

El diagrama CFC-12 frente a CFC-113 bajo un modelo pistón confirma que la recarga en algunos sitios se dio probablemente a finales de 1980. Las edades ligeramente más antiguas determinadas a partir de CFC-11 y CFC-113 pueden deberse a la biodegradación preferente de CFC-11 y CFC-113 por reducción bacteriana anaerobia de sulfato. Bajo un modelo de mezcla binario se calcula en algunos sitios mezclas de 25 % de agua recargada entre los años 185 a 1995 y 75 % de agua recargada hace más de 50 años.

Conclusiones

Algunos sitios por debajo de 1,200 m s.n.m están ligeramente empobrecidos en isótopos estables $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, lo que indica que su recarga ocurre a elevaciones altas dentro de la cuenca. Esto es apoyado por las temperaturas de recarga más frías calculadas empleando las concentraciones de gases nobles.

Las edades de las aguas subterráneas en la cuenca generalmente son del Holoceno a modernas, lo que indica una recarga activa del agua subterránea y un movimiento relativamente rápido a través de los acuíferos permeables. La amplia gama en edades (desde

1 año hasta unos 12,000 años) determinada a partir de trazadores ambientales indica una variedad de líneas de flujo de aguas subterráneas y tiempos de tránsito.

Las edades de aguas subterráneas en la cuenca del Río Actopan derivadas de diferentes trazadores fueron generalmente consistentes. Por ejemplo, todas las aguas subterráneas con más de 500 años de antigüedad basadas en el ^{14}C tienen bajo contenido de tritio (< 0.5 UT), mientras que todas las aguas subterráneas más jóvenes tienen tritio entre 0.5 y 2 UT. De forma similar, las edades determinadas con $^3\text{H} / ^3\text{He}$ son generalmente consistentes con las edades calculadas con CFCs bajo un modelo de flujo de pistón.

En conclusión, se confirmó la hipótesis donde se plantea que el sistema de aguas subterráneas dentro de la cuenca de Río Actopan es relativamente activo, y la mayor parte de la recarga del sistema de aguas subterráneas ocurre en la parte alta de la cuenca, o bien desde los recursos de agua a los diferentes acuíferos.

3 Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz-Mexico

GEOFÍSICA INTERNACIONAL (2015) 54-3: 267-276

ORIGINAL PAPER

Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz – Mexico

Juan Pérez Quezadas*, Alejandra Cortés Silva, Salvatore Inguaggiato, María del Rocío Salas Ortega, Juan Cervantes Pérez and Victor Michael Heilweil

Received: April 01, 2014; accepted: January 13, 2015; published on line: June 30, 2015

DOI: 10.1016/j.gi.2015.04.021

Resumen

Se caracterizó la composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ ‰ y δD ‰, del agua meteórica en el flanco oriental de la Faja Volcánica Transmexicana, sobre un transecto de 90 km que parte de nivel de mar hasta 4220 msnm. Las muestras de lluvia fueron colectadas, durante los años 2007 a 2012, en temporada de lluvia (mayo a Octubre). Se obtuvo una Línea Meteórica Local (LML) bajo una regresión lineal la cual queda descrita por $\delta\text{D} = 7.4 \delta^{18}\text{O} + 7.3$, $R^2 = 0.99$. Esta línea tiende a separarse de la Línea Meteórica Mundial (LMM) donde la precipitación ocurre a altitudes mayores a 3000 msnm, debido a un enriquecimiento en Deuterio. El resultado obtenido en esta investigación fue comparado con los datos isotópicos, colectados en el Puerto de Veracruz, extraídos de la base de datos de la Red Mundial de Isótopos en Precipitación. El gradiente altitudinal de $\delta^{18}\text{O}$, es descrito por una regresión lineal $\delta^{18}\text{O} = -2.1 (Z \text{ km}) - 5.56$, $R^2 = 0.86$, la cual implica un gradiente vertical de $-0.21 \text{ ‰} / 100\text{m}$. Finalmente, el registro isotópico en agua meteórica durante los años de observación en esta investigación muestra un enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ y δD a una altitud aproximada de 1400 msnm, probablemente influenciado por la topografía y/o relacionado por efectos isotópicos de tormentas tropicales, típicas de estas latitudes. Esta caracterización aumentará la comprensión de importantes procesos hidrológicos y proporcionará la base para futuras investigaciones hidrológicas.

Palabras clave: Isótopos estables, gradiente isotópico, Veracruz México, composición isotópica, precipitación.

Abstract

The isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$, δD ‰) of precipitation in the windward side of the Sierra Madre Oriental on the eastern flank of the Mexican Volcanic Belt was characterized along a 90 km transect from sea level up to an altitude of 4220 meters. Rain samples were collected during the rainy season (May through October) from 2007 through 2012. The Local Meteoric Water Line (LMWL), determined with linear regression of isotope results, is $\delta\text{D} = 7.44 \delta^{18}\text{O} + 7.3$, $R^2 = 0.99$. This line departs from the Global Meteoric Water Line (GMWL) for precipitation at altitudes greater than 3000 masl due to deuterium enrichment processes. The results obtained in this research were compared with isotopic data of the Global Network of Isotopes Precipitation (GNIP) data base from the port of Veracruz. The altitude (Z) gradient of $\delta^{18}\text{O}$ was also determined by the linear regression of precipitation data, resulting in the relation $\delta^{18}\text{O} = -2.1Z - 5.56$, $R^2 = 0.86$, where Z is altitude in kilometers. This implies a $\delta^{18}\text{O}$ vertical gradient of $-0.21 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$, which falls within the normal range described in the literature for tropical areas. Finally, the isotopic record of meteoric waters during the years of observation shows anomalous enrichment in $\delta^{18}\text{O}$ and δD at an altitude of about 1400 m, probably influenced by the local topography and/or an isotope effect related to tropical storms typical of this latitude. This characterization will increase the understanding of important hydrological processes and will provide a foundation for future hydrological research.

Key words: Stable isotopes, isotopic gradient, Veracruz, México, isotopic composition, precipitation.

J. Pérez*
Centro de Geociencias
Universidad Nacional Autónoma de México
Campus Juriquilla
Querétaro, Qro., México
*Corresponding autor: pquezadas_1@hotmail.com

A. Cortés
Instituto de Geofísica,
Universidad Nacional Autónoma de México
Ciudad Universitaria
Delegación Coyoacán, 04510
México, D.F., México

S. Inguaggiato
National Institute of Geophysics and Volcanology
Palermo, Italy

M. R. Salas
J. Cervantes
Centro de Ciencias de la Tierra
Universidad Veracruzana
Xalapa, Veracruz, México

V. Heilweil
U.S. Geological Survey-
Utah Water Science Center
Salt Lake City, U.S.A.

Introduction

The isotopic characterization of local rainfall in water-resource studies is very important, considering that such precipitation typically represents the primary source of recharge to groundwater systems. This isotopic signature can subsequently be used to trace groundwater flow within the aquifer. On the basis of 400 stable isotopic ($\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$) samples of water (rivers, rain and snow) at different geographical locations, the linear relationship $\delta^2\text{H}$ (δD) = $8\delta^{18}\text{O} + 10$ was defined by Craig (1961) as the Global Meteoric Water Line (GMWL). Dansgaard (1964), using data from GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation, 2012), found that isotopic ratios of monthly precipitation recorded at stations located in the northern continental hemisphere complied with the GMWL. Significant deviations from the GMWL line, however, were observed relative to other continents and islands. These deviations were attributed to differences in the local weather conditions and in the processes controlling precipitation. The analysis of the GNIP data for the periods 1960-1978 and 1960-1987 were reported by Yurtsever and Gat (1981) and Rozanski *et al.* (1993), respectively. Using the same methodology described by previous authors, the IAEA (International Atomic Energy Agency, 2005) processed data from 1961 to 2000 and found that the arithmetic mean of the isotopic ratios in precipitation recorded from 410 stations distributed globally are well-described by the equation: $\delta\text{D} = 8.07 (\pm 0.02) \delta^{18}\text{O} + 9.9 (\pm 0.1)$, $R^2 = 0.98$. The deuterium excess can be described globally as $d_{\text{ex}} = \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$. The weighted averages of long-term precipitation for the same period (1961-2000) were calculated by GNIP from a subset of measurements during years for which more than 70% of precipitation during that year was analyzed for a given isotope (with a minimum requirement of at least one full year of data). The weighted average correlation is $\delta\text{D} = 8.14 (\pm 0.02) \delta^{18}\text{O} + 10.9 (\pm 0.2)$, $R^2 = 0.98$.

There are several widely documented effects that control the spatial variation of the isotopic composition in the meteoric waters including altitude, latitude, continental, amount and season (Clark and Fritz, 1997). Of these, altitude (topography) is considered the most important factor. It has been shown that on the windward side of the mountains, the $\delta^{18}\text{O}$ and δD ratios of rain decrease (become isotopically depleted) with increasing altitude. This is mainly due to the combination of two factors: (1) rainfall becomes progressively depleted by the loss of isotopically heavy isotopes as rain events progress in a topographically up gradient

direction and, (2) the temperature is lower and thus the condensate becomes isotopically enriched because of fractionation (Clark and Fritz, 1997). Other hydrologic factors may affect the stable isotopic signature of precipitation at windward tropical forests. Vogelmann (1973) showed that evapotranspiration in a cloud forest of eastern Mexico was subsequently recycled as fog precipitation, which could affect its isotopic content. This process of fog interception was quantified in a cloud forest of Puerto Rico (Holwerda *et al.*, 2010), accounting for about 10% of the total precipitation.

The objective of this study is the isotopic characterization of precipitation on the windward (Atlantic) side of the Sierra Madre Oriental in the State of Veracruz, the most populated part of the State of Veracruz. The main scope of this work is the spatial and temporal isotopic characterization of meteoric waters and their possible relationship with dominant isotopic effects in our study area. Because the isotopic meteoric line varies with region, it was important to determine a local meteoric water line. Local conditions can also be described by the vertical isotopic gradient and the deuterium excess (d_{ex}), which can be used to assess the difference between local conditions in Veracruz compared with to the global meteoric water line $\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961). In this research, we show the isotopic relationship between $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ and $\delta\text{D}_{\text{‰}}$ measured in the cumulative rainfall as a time series based on samples was collected during six rainy seasons (2007-2012). Importantly we evaluate the isotopic gradient along a topographic transect from sea level to an altitude of over 4000 m. This characterization will increase the understanding of important hydrological processes and will provide a foundation for future hydrological research.

Study area

The 2000 km² study area is located in the central part of the state of Veracruz, Mexico, between 2110000 and 2180000 UTM coordinates north latitude (Figure 1). Its shape is elongated in an orientation northwest to south east (approximately 90 km long) and narrower from northeast to southwest (approximately 20 km wide). It is bounded on the east by the Gulf of Mexico and to the west by the Sierra Madre Oriental. The topographic relief is variable and characterized by two main areas: a lower and flatter area located along the coast, and a higher and steeper area located along the Sierra Madre Oriental (Tejeda *et al.*, 1989; Barradas *et al.*, 2004). The altitudinal gradient is extremely large rising from sea level at the

Port of Veracruz to 4220 masl at the peak of the extinct Cofre de Perote volcano (cross-section A-A' of Figure 1). The isotopic gradient and precipitation patterns in the study area are greatly influenced by this topography.

The climate within the study area varies from "tropical wet-and-dry" (average annual temperature > 18°C and more than 150 mm precipitation during the summer months) at the Port of Veracruz to "humid subtropical" (average temperature > 10°C during the warmest months and more than 1200 mm precipitation during the rainy season) in the Sierra Madre Oriental (<http://geo-mexico.com/?p=9512>). The maximum monthly air temperature ranges from 12°C at Tembladeras to 23°C at the Port of Veracruz (Figure 2). The seasonal variation of temperature at each of the three weather stations oscillates 4, 8 and 6 °C at 3000 masl, 1400 masl, and at sea level, respectively. The primary controls on the climate within the study area are the topography and the atmospheric circulation systems prevailing during the different seasons (Mosiño and García 1973). These result in the occurrence of the rainy season during

the summer and autumn. Although the study area is located in the tropics, precipitation is also affected by extra-tropical (mid-latitude) phenomena. Precipitation data during 1981-2010 from three precipitation stations located along the A-A' transect (Figure 1) at Tembladeras, Xalapa, and the Port of Veracruz (3000 m a.s.l., 1400m a.s.l., and at sea level, respectively) illustrate the strength of rainy season during the months of May through October. More than 80% of total annual rainfall occurs during these months, (Figure 2). It is also interesting that the monthly amount during the rainy season is similar for both the high-altitude station (Tembladeras) and the low-altitude station (Port of Veracruz). In contrast, precipitation at Xalapa is much less. While rainfall during the months of July and August exceeds 300 mm at both Tembladeras and the Port of Veracruz, precipitation during the same months at Xalapa is less than 200 mm. It is theorized that a local vertical circulation pattern caused by a barometric pressure anomaly causes a microclimate that brings drier air to the Xalapa area during the summer months.

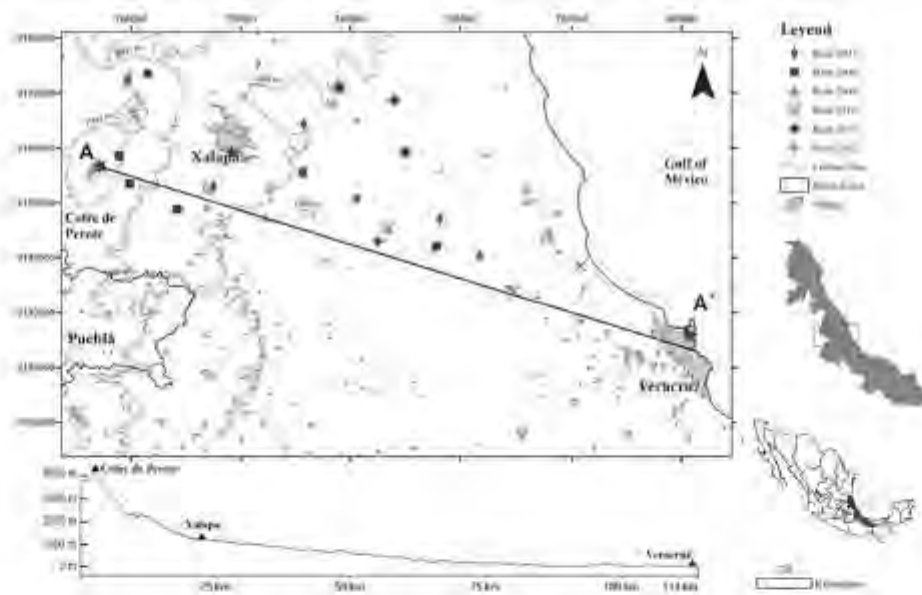


Figure 1. Geographic map and topographic section of the up wind Sierra Madre Oriental study area from Cofre de Perote (A) to Veracruz (A'); location of precipitation stations shown by black triangles.

There is also a large variability in total annual rainfall within the study area. Total annual rainfall varied from 2076 to 1206 mm at the Veracruz GNIP Station during 1962-1988. It is known that the effects of global phenomena such as El Niño - Southern Oscillation (ENSO; Rasmusson and Wallace, 1983), or La Niña (the negative phase), can result in excess rain in some parts of the state of Veracruz during the summer (Magaña *et al.*, 2003). The Pacific Decadal Oscillation (PDO; Mantua *et al.*, 1997), in its negative phase, can also induce excessive rain in southern portion of the state of Veracruz (Mendez *et al.*, 2010). Lastly, the Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO; Sutton and Hodson 2005) can increase the frequency of hurricanes, causing excessive rainfall in the State of Veracruz, (Vazquez, 2007).

The amount and relative $\delta^{18}\text{O}$ ‰ isotopic composition of monthly precipitation measured

by the IAEA during 1962-1988 at the Port of Veracruz (Global Network Isotopic Precipitation, 2012) is shown in figure 3. The annual weighted isotopic composition for rainfall calculated by GNIP for the period 1962-1988 (Long Term Mean) is: $\delta^{18}\text{O} = -4.09 \pm 1.31$ ‰, $n = 110$, and $\delta\text{D} = -26.8 \pm 9.7$ ‰, $n = 78$. Separately, we calculated the weighted isotopic composition of rainfall for just the rainy season (May through October) with $\delta^{18}\text{O}$ ‰ and δD ‰ of -4.2 ‰ and -24.2 ‰, respectively. Because these are not significant differences, it is assumed that the weighted isotopic composition precipitation during the rainy season is representative of the annual rainfall in the study area. Figure 3 shows an inverse relationship between cumulative precipitation and $\delta^{18}\text{O}$ values. Yet during the "canicular days" (July and August), $\delta^{18}\text{O}$ ‰ values increased by more than 1‰.

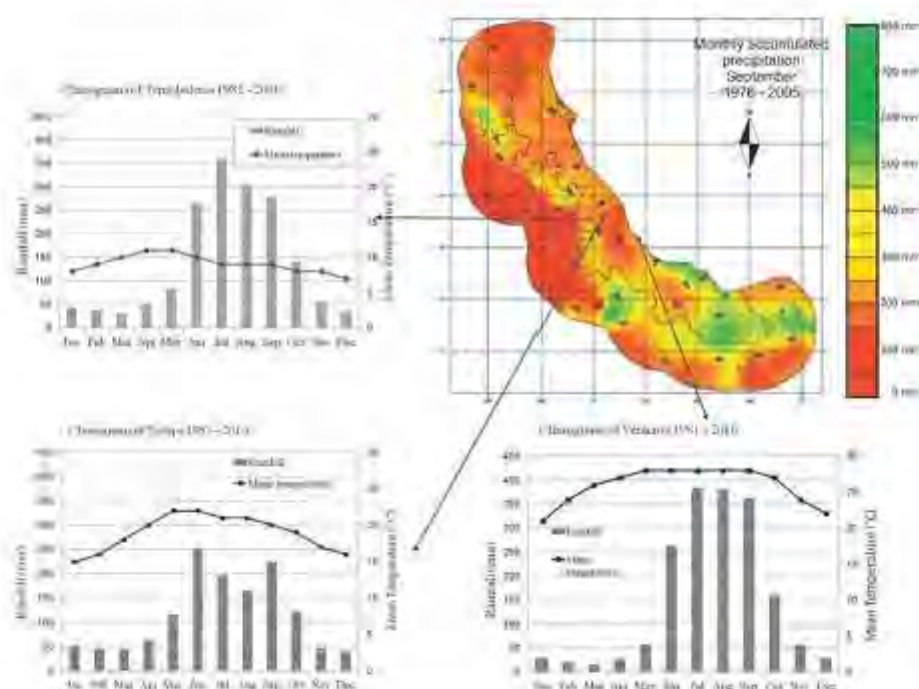
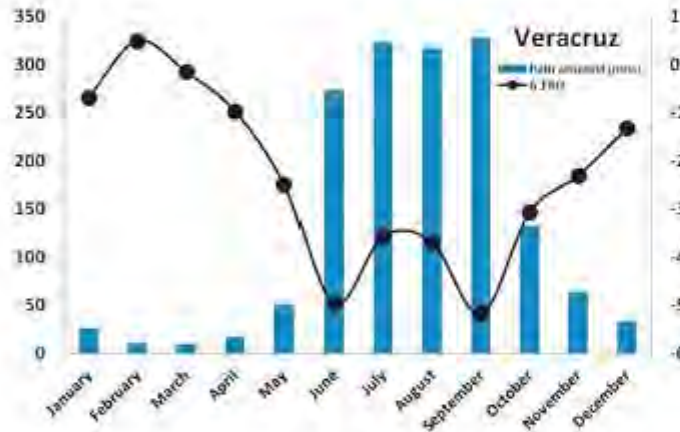


Figure 2. Displays climographs located in the town of Tembladeras, Xalapa and Veracruz, located at 3000 masl., 1400 masl, and sea level, respectively (modified from Tejeda *et al.*, 1989). Precipitation at the Port of Veracruz and at Tembladeras is concentrated in the months of June to September, with magnitudes as large as 350 mm. In contrast, the majority of rainfall in Xalapa is distributed over the months of May to October, with monthly averages less than 250 mm.

Figure 3. Monthly arithmetic average of $\delta^{18}O_{\text{‰}}$ and monthly precipitation average (mm) accumulated from 1962 to 1988. Source: GNIR, IAEA, http://www-naweb.iaea.org/nauc/II/IHS_resources_onio.html.



Methodology

To achieve the objectives of this study, a network of temporary rain collectors were deployed along a transect from the Port of Veracruz at sea level to Cofre de Perote at 4220 masl. Rainfall was collected during the rainy season for a period of 6 years (2007 through 2012). Composite samples were collected at each site that included all precipitation during each rainy season (May through October). These were collected with a standard rain gauge by taking a composite sample of meteoric water over the entire rainy season. The rain gauge consists of a plastic funnel with a diameter of 40 cm connected to a storage container with sufficient capacity to store up to 5000 mm of precipitation. The containers covered by three heat insulating materials: Poly foam, Mylar, and aluminum foil. 250 ml of inert Nujol mineral oil was added to minimize evaporation (Cortés et al., 2001). At the end of each rainy season, an aliquot of 50 ml of water was collected from each sample container and transferred to high density polyethylene bottles (Nalgen brand).

The sites for the composite rainfall collectors were selected based on proximity to meteorological stations of the National Weather Service of Mexico that record the amount of precipitation. Before the rainy season of 2007, 11 rain gauges were installed at altitudes ranging from 8 masl at Veracruz and Antigua to 4220 masl at Cofre de Perote. These gauges were spatially distributed, as shown in figure 1. Because of logistical problems, the network was modified every year by changing the number and location of the collectors. Seven rain

gauges were installed during the rainy season of 2008, three of which were at the same sites as the previous year. Four gauges were installed during 2009, with three re-occupying previous sites. Eight gauges were installed during 2010, with four re-occupying previous sites. During both 2011 and 2012, gauges were installed at the seven sites (the same locations for both years), with three re-occupying previous sites. Over the 6-year collection period, therefore, a total of 44 collectors were utilized. The estimation of the elevation of the installed rain gauges was recorded with GPS integrated barometric altimeter (Garmin Etrex Summit brand, accuracy of ± 3 m), calibrated at sea level and compared with the topographic maps (1:50,000) published by INEGI (National Institute of Statistics, Geography and Informatics).

The collected rain samples were analyzed for $\delta^{18}O_{\text{‰}}$ and $\delta D_{\text{‰}}$ at the Mass Spectrometry Laboratory (MSL) of the Institute of Geology at the National Autonomous University of Mexico (UNAM). The analytical uncertainties (1 σ standard deviation) reported by the MSL-UNAM are $\delta^{18}O \rightarrow \pm 0.1 \text{ ‰}$ and $\delta D \rightarrow \pm 1 \text{ ‰}$. Based on these, the estimated 1 σ standard deviation for $d_{\text{‰}}$ is $\pm \sqrt{(\sigma(\delta D))^2 + 64 (\sigma(\delta^{18}O))^2}$, or $\pm 1.3 \text{ ‰}$. Replicate isotopic analyses were run for ten percent of samples to verify these analytical uncertainties. The reported values of $\delta^{18}O_{\text{‰}}$ and $\delta D_{\text{‰}}$ are normalized to the international standards V-SMOW and SLAP, according to the recommendations of the IAEA, (Gonfiantini, 1978). Composite rainy season stable isotope values of samples collected at the 44 sites during this study were compared

with data from the Port of Veracruz station, which was operated from 1962-1988 jointly by the Global Precipitation Isotopic Network (GPIN) and the International Atomic Energy Agency. The station has a record of 139 isotopic couples ($\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ and $\delta\text{D}_{\text{‰}}$), 189 Tritium values, monthly precipitation, mean ambient temperature and vapor pressure (www.laeaa.org/ water, GNIP).

Results and discussion

Table 1 shows the isotopic results of the meteoric water samples collected during 2007-2012. $\delta^{18}\text{O}$ ranges from -3.3‰ to -15.3‰ and δD from -17.2‰ to -106.3‰ .

Both isotopic ranges are large compared to the respective analytical uncertainties, $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\pm 1.3\text{‰}$ for δD . The isotopic pairs of $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ and $\delta\text{D}_{\text{‰}}$ ranged from -3.3‰ and -17.2‰ at the Port of Veracruz (8 masl) in the rainy season of 2009 to -15.3‰ and -106.3‰ at Coñre de Perote (4200 masl) in the rainy season of 2007. These values are consistent with 2008-2010 precipitation data for Veracruz reported by Goldsmith et al. (2011). The deuterium excess values ranges between 7.0‰ and 17.4‰ ; the highest d. value was recorded at Coñre de Perote, indicating the largest separation from the LMWL.

Figure 4 shows the isotopic results for the study area, compared with the Global Meteoric Water Line, GMWL (Craig, 1961). Applying a linear regression on these results, the Local Meteoric Water Line (LMWL) for the upwind Sierra Madre Oriental study area is described by the equation $\delta\text{D} = 7.44\ \delta^{18}\text{O} + 7.3$. The deuterium excess for the more isotopically depleted samples can be seen by their slight divergence from the GMWL. This LMWL is similar to $\delta\text{D} = 7.42\ \delta^{18}\text{O} + 7.9$ for the Port of Veracruz (GNIP, 2014) but differs from another reported for the Coatepec area, also in the State of Veracruz, of $\delta\text{D} = 8.21\ \delta^{18}\text{O} + 18.5$ (Goldsmith, 2011). Our LMWL for the upwind Sierra Madre Oriental study area also differs from those reported for other parts of Mexico: $\delta\text{D} = 7.46\ \delta^{18}\text{O} + 8.9$ for the Colima Volcano area in the Mexican Pacific (Hartough et al., 2008); $\delta\text{D} = 8\ \delta^{18}\text{O} + 11$ for the central highlands of Mexico (based on data collected during the same years as for the Port of Veracruz; Cortés et al., 1997); and $\delta\text{D} = 7.7\ \delta^{18}\text{O} + 10.8$ for the Transmexican Volcanic Belt (which is almost identical to the GMWL). These different LMWLs show how the stable isotopic composition of precipitation is strongly influenced by local climatic conditions.

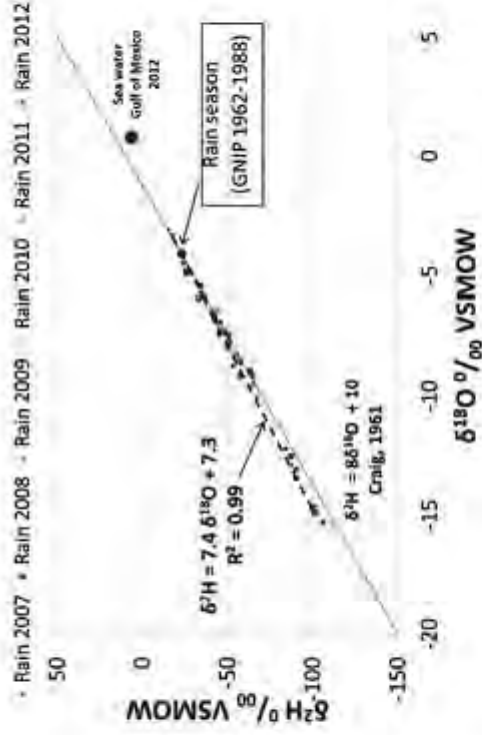


Figure 4. $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰}}$ and $\delta\text{D}_{\text{‰}}$ of precipitation samples collected 2007 through 2012 and the resulting linear regression (Local Meteoric Water Line, LMWL) for the upwind Sierra Madre Oriental study area, compared with the Global Meteoric Line (GML).

Table 1. Stable isotope ratios $\delta^{18}O_{\text{‰}}$ and $\delta^{2}H_{\text{‰}}$ vs V-SNOW of accumulated rainfall in the upwind Sierra Madre Oriental study area, during the rainy seasons from 2007 through 2012.

Name	Altitude (m a.s.l.)	2007		2008		2009		2010		2011		2012							
		$\delta^{18}O_{\text{‰}}$	$\delta^2H_{\text{‰}}$	$\delta^{18}O_{\text{‰}}$	$\delta^2H_{\text{‰}}$	$\delta^{18}O_{\text{‰}}$	$\delta^2H_{\text{‰}}$	$\delta^{18}O_{\text{‰}}$	$\delta^2H_{\text{‰}}$	$\delta^{18}O_{\text{‰}}$	$\delta^2H_{\text{‰}}$	$\delta^{18}O_{\text{‰}}$	$\delta^2H_{\text{‰}}$						
Cofre de Perote	4220	-15.3	-106.7	15.8	-14.6	-103.5	17.4	-13.9	-87.2	15.7	-14.8	-102.2	16.8	-13.4	-99.2	17.4	-14.8	-101.8	15.2
San Julián	3081	-1.2	-96.0	13.7	-12.5	-87.5	13.5												
Piedras	2464				-9.1	-87.7	15.2												
Las Vigas	2442	-12.2	-89.6	13.0															
Loma de Tacón	2275																		
Urbancito	1090																		
Saltillo	1448	-7.3	-85.4	13.4				-8.0	-50.4	13.7				-6.4	-44.0	7.0			
Tequila	1334													-10.1	-67.4	13.0			
Rico	1354				-7.9	-50.4	13.0												
Coahuila	1109	-6.0	-83.5	11.8															
Alto Lucero	1078																		
San Blas	930	-8.8	-57.8	11.0															
Loma de Tejuel	716	-6.1	-45	8.2															
La Reforma	691																		
Centro Geográfico	601	-7.7	-51.3	10.4															
Central	441	-6.0	-46.3	8.0															
La Cumbre	375																		
Actopan	268																		
Atzacama	263				-7.5	-51.1	8.5												
Buena Vista	199	-6.8	-42.5	11.8															
Tamamesa	148	-5.7	-34.3	11.6															
Rancho de Ovejitas	38																		
Versotul	8				-4.8	-25.7	13.9												
La Antigua	8																		

The vertical isotopic gradient of precipitation along transect A-A' (figure 1) of the study area was determined least squares linear regression of $\delta^{18}\text{O}$ versus altitude for meteoric water samples collected during 2007-2012, yielding the relation $\delta^{18}\text{O} = -2.1 \cdot Z (\text{km}) - 5.56\text{‰}$; $r^2 = 0.87$ (Figure 5a). The same vertical gradient was also found for precipitation in the Central Mexican Plateau (Durazo, 2008; Cortés and Durazo, 2001), but with a smaller γ intercept value -3.26‰ . A similar vertical isotopic gradient was calculated for deuterium: $\delta\text{D} = -15.3 \cdot Z (\text{km}) - 34.5$; $r^2 = 0.83$. In addition, an abrupt enrichment in $\delta^{18}\text{O}$ and δD occurs at altitudes between 1,000 to 1,400 meters in the study area. This is may be caused by local topographic condition and/or an isotopic shift caused by tropical storms. But because this anomaly is located in an area with frequent fog, it may instead be caused by condensation

processes under equilibrium isotope exchange (Gonfiantini *et al.*, 2001). A third possible cause is plant evapotranspiration which, in tropical areas, may form mists and clouds that are isotopically depleted.

The temporal isotopic variation at 3 sites located at different altitudes (Veracruz, Xalapa and Cofre de Perote) shows that during years characterized by heavy rainfall, the isotope composition is lighter (figure 6). This is particularly evident during 2010, the wettest year of the 6 year study due to a large number of storms in the Atlantic Ocean (five hurricanes, 13 tropical storms and one tropical depression; CONAGUA, 2012). This correlation between precipitation and isotopic depletion may be caused by cloud formation higher in the atmosphere during larger storms (Dansgaard, 1964).

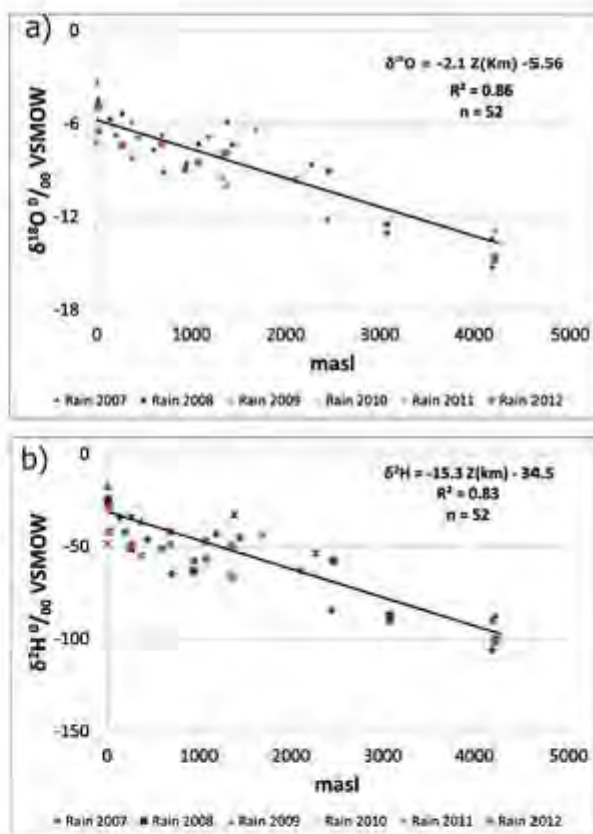
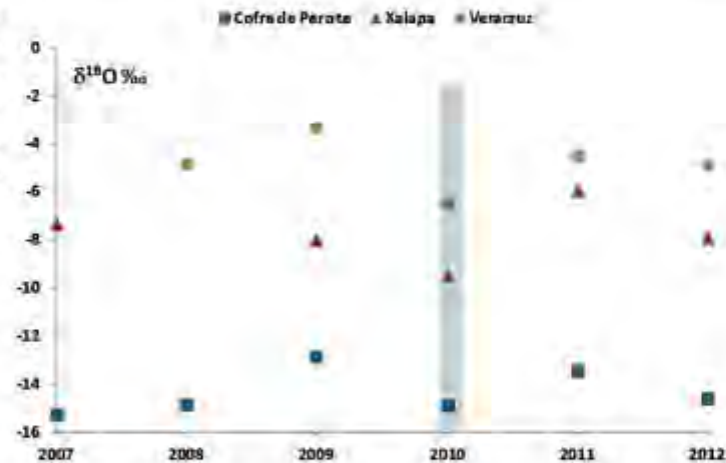


Figure 5. Vertical isotopic gradient of (a) $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ and (b) δD during the rainy season.

Figure 6. Temporal behavior of $\delta^{18}O$ ‰, for meteoric water samples from 2007 to 2012, at three different altitudes: Veracruz, Xalapa, and Cofre de Perote at 0, 1448 and 4220 masl, respectively.



Concluding Remarks

The stable isotope composition of rainy season precipitation has been characterized for the windward (Atlantic) side of the Sierra Madre Oriental, located on eastern flank of the Mexican Volcanic Belt in the State of Veracruz. The cumulative rainfall during the rainy season from May to October accounts for over the 80% of the total annual rainfall in the study area. Average isotopic values were measured in 44 cumulative precipitation samples collected during the rainy seasons of 2007 through 2012 collected at altitudes ranging from 8 to 4220 masl. The results are comparable with previously reported annual weighted averages for the Part of Veracruz (GNIP, 2012), supporting the methodology of focusing only on sample collection during the rainy season. A local meteoric water line of $\delta D = 7.44 \delta^{18}O + 7.3$ was determined from these isotopic results. In addition, calculated vertical isotopic gradients for $\delta^{18}O$ and δD are -2.1 ‰ km^{-1} and -15.3 ‰ km^{-1} respectively. These gradients are consistent with previously reported gradients in Veracruz and at similar latitudes elsewhere in central Mexico. A mid-altitude isotopic anomaly near Xalapa, however, indicates that this isotopic gradient may cause an under estimation or over estimation of the calculated altitude of precipitation in particular cases, depending on local orographic precipitation and/or extreme weather conditions. The results of this study can be utilized to improve the understanding of groundwater recharge processes. In particular, this information can be used to evaluate the source altitude of precipitation recharging aquifers in this part of eastern Mexico.

Acknowledgment

The authors thank the Professors Pedro Morales Puente and Edith Cienfuegos Alvarado for providing high quality isotope data and comments on the scope of this research. We also thank the Professor Jaime Durazo Lozano, who before his retirement provided important feedback to help consolidate this work. Also, thanks to the Professors Adalberto Tejeda Martínez and Agustín Pérez Sesma of the Licenciatura en Ciencias Atmosféricas of the Universidad Veracruzana for their constructive comments. Special thanks to all the students and people from different communities who participated in the placement and sampling of precipitation collectors.

References

Barradas V.L., Cervantes J., Puchet C., 2004, Evidencia de un cambio climático en la región de las grandes montañas del Estado de Veracruz, México. En García Codrón, J. C., C. Diego Llofó, P. Fernández de Arroyabe, C. Garmendia y D. Rasilla (editores), *El Clima entre el Mar y la Montaña*. Pp. 213-219. Publicaciones de la Asociación Española de Climatología (AEC) Serie A, No. 4. Universidad de Cantabria, Santander, España. ISBN:84-8102-384-1.; D.L.:SA-1453-2004

Clark I., Fritz P., 1997, *Isotopes in hydrogeology*. Lewis, Boca Raton.

CONAGUA. 2012. Análisis de las temporadas de huracanes de los años 2009, 2010 y 2011 en México. ISBN: 978-607-8246-30-4.

- Cortés A., Durazo J., Farvolden R.N., 1997, Studies of isotopic hydrology of the basin of Mexico and vicinity: annotated bibliography and interpretation. *Journal of Hydrology* 198, 1-4, 346-376.
- Cortés A., Durazo J., 2001, Tendencia del Oxígeno-18 en la precipitación del centro de México. *Ingeniería Hidráulica en México*. XIV, 2 pp. 93-102.
- Craig H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- Dansgaard W., 1964, Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, 438-468.
- Durazo J., 2008, Modern precipitation in central Mexico and its hydrological manifestations in the valley of Toluca. Reportes Internos 2008-5 del Instituto de Geofísica. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D. F.
- Goldsmith G., 2011, Stable isotopes reveal linkages among ecohydrological processes in a seasonally dry tropical montane cloud forest. *Ecohydrology*. DOI:10.1002/eco.268.
- Gonfiantini R., 1978, Standards for Stable Isotope Measurements in Natural Compounds. *Nature*, 271. 5645.
- Gonfiantini R., Roche M.A., Olivry J.C., Fontes J.C., Zuppi G.M., 2001, The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. *Chemical Geology*, 181, 147-167.
- Hartsough P., Poulson S.R., Bondi F., Galindo-Estrada I., 2008, Stable isotope characterization of the ecohydrological cycle at a tropical treeline site. *Artic, Antarctic and Alpine Research*, 40, 2, 343-354.
- Holwerda F., Bruijnzeel L.A., Oord A.L., Scatena F.N., 2010, Fog interception in a Puerto Rican elfin cloud forest: a wet-canopy water budget approach. In *Tropical Montane Cloud Forests, Science for Conservation and Management*, Chapter 29 in Bruijnzeel L.A., pp. 282-292.
- International Atomic Energy Agency, 2005. Isotopes in the water cycle. Past, present and future of a developing science. *Springer*, 381 p.
- Magaña V., Vazquez J.L., Pérez J.L., Pérez J.W., 2003, Impact of El Niño on precipitation in Mexico. *Geofísica Internacional*, 42, 313-330.
- Mantua N.J., Hare S.R., Zhang Y., Wallace J.M., Francis R.C., 1997, A Pacific decadal climate oscillation with impacts on salmon. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 78, 1069-1079.
- Méndez González J., Ramírez Leyva A., Cornejo Oviedo A., Zárate Lupercio A., Cabazos Pérez T., 2010, Teleconexiones de la Oscilación Decadal del Pacífico (PDO) a la precipitación y temperatura en México, en *Investigaciones Geográficas*, 73, pp. 28 - 79.
- Mosiño P., García E., 1973, The climate of Mexico, in *Climates of North America*. R.A. Bryson and F.K. Hare (editores), Elsevier, Países Bajos.
- Rasmusson E., Wallace M., 1983, Meteorological Aspects of the El Niño/Southern Oscillation, *Science*, 16, pp. 1195 -1202.
- Rosanski K., Araguás-Araguás L., Gonfiantini R., 1993, Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Continental Isotope Indicators of Climate*, American Geophysical Union Monograph.
- Sutton R., Hodson D., 2005, Atlantic Ocean Forcing of North American and European Summer Climate", *Science*, 1, pp. 115 - 117.
- Tejeda A., Acevedo F., Jáuregui E., 1989, *Atlas Climático del Estado de Veracruz*. Colección Textos Universitarios. Universidad Veracruzana. 150 pp.
- Vázquez Aguirre J.L., 2007, *Variabilidad de la precipitación en la República Mexicana*, Tesis de Maestría en Física de la Atmósfera, UNAM, 110 pp.
- Vogelmann H.W., 1973, Fog precipitation in the cloud forest of eastern Mexico. *BioScience* 23, 2, 96-100.
- Yurtsever Y., Gat J., 1981, Atmospheric waters. Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. (J.R. Gat, R. Gonfiantini, Eds) Technical Reports Series 210, IAEA, Vienna, 103-142

4 Evidencias hidrogeoquímicas e isotópicas sobre el origen del agua subterránea en la cuenca hidrográfica río Actopan, estado de Veracruz

Evidencias hidrogeoquímicas e isotópicas sobre el origen del agua subterránea en la cuenca hidrográfica río Actopan, Estado de Veracruz

Juan Pérez-Quezadas^{1*}, Alejandra Cortés-Silva², María del Rocío Salas-Ortega¹,
Luis Araguás-Araguás³, Pedro Morales-Puente² y Alejandro Carrillo-Chávez⁶

¹ Posgrado en Ciencias de la Tierra, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla 3001, C.P. 76230 Querétaro, México.

² Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito de la Investigación Científica, Delegación Coyoacán, C.P. 04510 Ciudad de México, México

³ Centro de Ciencias de la Tierra, Universidad Veracruzana, Francisco J. Moreno 207, Colonia Emiliano Zapata, Xalapa, C.P. 91090 Veracruz, México

⁴ Isotope Hydrology Section, International Atomic Energy Agency, Vienna International Centre, PO Box 100, 1400 Vienna, Austria

⁵ Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Circuito de la Investigación Científica, Delegación Coyoacán, C.P. 04510 Ciudad de México, México

⁶ Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Campus Juriquilla, Boulevard Juriquilla, 3001, C.P. 76230 Querétaro, México.

* pquezadas_j@hotmail.com

RESUMEN

Se interpretan datos físico-químicos, químicos e isotópicos de aguas de manantiales, pozos y ríos de la cuenca del río Actopan, estado de Veracruz, con el propósito de determinar el origen y circulación del agua subterránea. Algunos manantiales presentan temperaturas entre 9.6 °C y 18.3 °C con conductividad eléctrica menor a 150 µS/cm, sugiriendo un origen de recarga local. Una temperatura de agua subterránea de 38.2 °C y una conductividad eléctrica de 1542 µS/cm, 48 mg/L de Cl⁻ y 721 mg/L de SO₄²⁻ se asocian con flujo profundo e interacción con calcita, dolomita y yeso/anhidrita. Concentraciones de NO₃⁻ > 10 mg/L permiten identificar fuentes antrópicas. Los resultados isotópicos de hidrógeno y de oxígeno caen en la tendencia de la Línea Mundial de las Aguas Meteorológicas ($\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$), indicando agua originada por las precipitaciones locales. De acuerdo con el gradiente isotópico con respecto a la altitud (Z), ($\delta^{18}\text{O} = -2.1 (Z \text{ km}) - 5.56$), se identifican tres tipos de agua: 1) agua evaporada relacionada con la precipitación en temporada seca; 2) agua alineada al gradiente isotópico, recargada durante la temporada de lluvia; 3) agua recargada a cotas ligeramente mayores a su cota teórica de recarga, evidenciando flujo profundo y recarga de agua de río en la planicie costera.

Palabras clave: origen del agua subterránea; $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$; cuenca del río Actopan Veracruz México.

ABSTRACT

Physical-chemical, chemical and isotopic data of spring water, groundwater and river water from the Actopan basin, central Veracruz were analyzed with the purpose of determining the origin

and flow of groundwater. Spring water temperature between 9.6 °C and 18.3 °C, and low electrical conductivity (<150 µS/cm) suggest local recharge. Groundwater temperature of 38.2 °C and electrical conductivity of 1542 µS/cm, 48 mg/L of Cl⁻ and 721 mg/L of SO₄²⁻ are associated to deep flow and rock-water interaction (limestone, dolomite, gypsum/anhydrite). Concentrations of NO₃⁻ > 10 mg/L allow the identification of anthropogenic sources. Hydrogen and oxygen isotope results fit reasonable well with the Global Meteoric Water Line (GMWL, $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$) indicating that their recharge derives from local precipitation. On the basis of the observed isotope gradient with altitude (Z), ($\delta^{18}\text{O} = -2.1 (Z \text{ km}) - 5.56$), three main groups of groundwater have been identified: 1) evaporated water related to the precipitation in the dry season; 2) water located on the line defined for the regional isotopic gradient, recharged during the rainy season; and 3) water recharged at levels slightly higher than its theoretical value of recharge, showing a component of deep flow and recharge from river water in the coastal plain.

Key words: origin of groundwater; $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$; Actopan basin, Veracruz, México.

INTRODUCCIÓN

La disolución de iones en el agua puede ser utilizada para mostrar los procesos que controlan la calidad del agua y son útiles para la evaluación de la relación entre la mineralogía de un acuífero y la composición química del agua subterránea (Appela y Postma, 2005). Múltiples autores dan testimonio de los procesos hidrogeoquímicos que pueden ocurrir en un acuífero (Hem, 1985; Stumm y Morgan, 1996; Domenico y Schwartz, 1997). También existe un gran número de publicaciones que han complementado los principios teóricos sobre

el uso de los isótopos estables ambientales ^{18}O y ^2H (p. ej., Craig, 1961; McDowell, 1963; Gonfiantini, 1978; Fritz y Fontes, 1980; Hoefs, 1987; Gat y Gonfiantini, 1981; Kendall y McDonnell, 1998).

La abundancia de los isótopos de oxígeno y de hidrógeno en el ciclo hidrológico, las concentraciones de iones mayores disueltos en agua y el conocimiento del marco hidrogeológico se utilizan de forma conjunta para conceptualizar y definir los patrones de flujo del agua subterránea, así como para identificar los principales mecanismos de recarga y descarga (p. ej., Girmay et al., 2015). Si se integra el concepto de conductividad hidráulica y el agua como agente geológico (Toth, 1999) se pueden generar modelos conceptuales detallados de flujo de agua subterránea a escala de cuenca (Mádl-Szönyi and Toth, 2015). Sin embargo, la conceptualización de sistemas acuíferos anisotrópicos y heterogéneos plantean un reto importante respecto a las investigaciones hidrogeológicas clásicas (Vallet et al., 2015).

Un ejemplo de sistema anisotrópico y heterogéneo complejo de interés científico es el que define a la cuenca hidrográfica Actopan en Veracruz, la cual debido a su posición geográfica, características topográficas, climáticas y geológicas la convierte en un sistema donde se pueden aplicar y contrastar diversas técnicas hidrogeoquímicas con múltiples alcances, aportando conocimiento científico bajo un enfoque de cuenca hidrográfica y proporcionando conocimiento de impacto social debido a que en la zona los manantiales son la fuente más importante de agua para consumo humano. Específicamente dentro de la cuenca existe escasa investigación relacionada con la utilización de técnicas hidrogeoquímicas e isótopos ambientales, entre la que destacan los trabajos de Salas-Ortega (2010), Goldsmith et al. (2011) y Pérez-Quezadas et al. (2015).

El objetivo de esta investigación es utilizar la técnica de trazado a través de la pareja isotópica (^{18}O , ^2H) contenida en las moléculas de agua subterránea y superficial, los parámetros físicos (temperatura, conductividad eléctrica) medidos en campo y la concentración de iones mayores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) disueltos en agua subterránea, como herramientas enfocadas a evidenciar origen y patrones de flujo de los componentes mayores existentes en el agua subterránea contenida en la cuenca hidrográfica río Actopan. Los resultados permiten plantear un concepto hidrológico local que permitirá contrastar planes de manejo del agua subterránea.

ÁREA DE ESTUDIO

La cuenca hidrográfica río Actopan se localiza en la parte central del estado de Veracruz, México (Figura 1). Su forma es alargada con una orientación noroeste a sureste (aproximadamente de 90 km de largo). Limita al este con el Golfo de México y al oeste con la Sierra Madre Oriental. El relieve topográfico es variable y se caracteriza por dos áreas principales: un sector inferior plano, situado a lo largo de la costa, y un sector más alto e inclinado, situado en las montañas de la Sierra Madre Oriental (Tejeda et al., 1989). El clima varía de cálido húmedo en la planicie costera, a templado húmedo en la ciudad de Xalapa (Figura 1) con lluvias todo el año, y seco templado en la ciudad de Perote, situada en el borde oriental del altiplano (Figura 1). Los sistemas atmosféricos que afectan al área de estudio a escala regional incluyen las siguientes características: (a) Masas de aire polar que descienden desde Norteamérica en la estación fresca (noviembre a abril). Con la llegada del viento Norte se abate la temperatura (ligeramente en la planicie costera y marcadamente a medida que se asciende en la montaña) aumentando la humedad del ambiente; (b) Durante los meses de verano el clima está regido por la corriente húmeda y cálida de los vientos alisios del Atlántico Tropical, que en ocasiones acarrearán tormentas tropicales (Iáuregui, 2004).

El río Actopan nace en las faldas del volcán Cofre de Perote a 3,000 m s.n.m., sigue en dirección noreste a través de 21 km de terreno montañoso, posteriormente cambia su curso hacia el sureste, 15 km aguas abajo afluye por la margen izquierda el río Naolinco, al cual se le une por la margen izquierda el río Acatlán. En esta confluencia el colector cambia su nombre a río Actopan. Aguas abajo afluye por su margen izquierda el arroyo Chalcoya. El río Actopan sigue fluyendo hacia el este-sureste abasteciendo, 10 km abajo, a la zona agrícola de la planicie costera. Por la margen derecha descarga a 50 m s.n.m. el río Idolos. El río Actopan discurre entre zonas de terrenos cultivados extendiendo su cauce; sigue rumbo al oriente y desemboca en el Golfo de México (Pereyra et al., 2010) (Figura 1). En su trayecto los poblados y ciudades descargan sus aguas tratadas y no tratadas a este sistema.

Geología

Las rocas que conforman el basamento prevolcánico en la zona (Figura 1) se relacionan con la formación Orizaba de edad Albiano-Cenomaniano que consiste de caliza dolomitizada y dolomía con abundantes foraminíferos, le sobreyace una secuencia sedimentaria carbonatada del Mesozoico tardío, definida como Formación Guzmantla, (Viniegra-Osorio, 1965) que consiste en depósitos que van desde el Turoniano, que reflejan un ambiente de plataforma externa, hasta el Coniaciano-Santoniano, que representan un ambiente de plataforma interna con lagunas dispersas (Ferket et al., 2003).

En la parte norte de la cuenca se encuentra el campo volcánico Palma Sola (Gómez-Tuena, 2002) perteneciente a la Faja Volcánica Transmexicana. Se identifican varios eventos volcánicos que inician con andesita del Mioceno medio, cubierta concordantemente por potentes flujos piroclásticos densamente soldados que empaquetan y consolidan fragmentos basálticos y andesíticos. Edades del Mioceno fueron reportadas para esta secuencia por Negendank et al. (1985) y López-Infanzón (1991).

Al noroeste, cubriendo discordantemente a las unidades antes descritas, se depositaron toba andesítica y brecha volcánica, constituidas hacia su base por horizontes de apariencia brechada con clastos de andesita y basalto envueltos en una matriz tobácea de composición dacítica y hacia la cima por andesita con intercalaciones delgadas de toba andesítica del Plioceno medio (SGM, 2007).

En la parte central de la cuenca, cubriendo discordantemente a las unidades antes mencionadas, se depositó la ignimbrita El Castillo, a la que se le asigna una edad mínima de Plioceno tardío. Es de composición riolítica con una afinidad calco-alcalina, (Morales-Barrera, 2009).

En el sector sur se aprecia un depósito local de tipo carbonatado y origen continental, conocido como travertino. Se conforma de rocas de estructura masiva, recristalizadas, de composición calcárea y yacen en discordancia angular sobre la secuencia carbonatada del Cretácico (SGM, 2010).

En la parte central de la cuenca se encuentra el campo volcánico monogenético de Xalapa (CVMX), que consta de un grupo de volcanes monogenéticos cuaternarios localizados sobre el flanco este del volcán Cofre de Perote. Este conjunto está conformado por 59 volcanes en un área de 2,400 km². Los flujos de lava asociados presentan una dirección sureste, y están formados principalmente por basalto de olivino, andesita basáltica con fenocristales de plagioclasa, piroxeno, olivino y andesitas con fenocristales de piroxeno, (Rodríguez et al., 2010).

En la porción sureste se presenta el lahar La Esperanza, constituido por fragmentos redondeados y subredondeados de andesita, riolita, toba riolítica, basalto y andesita basáltica. A lo largo de los ríos principales, así como en los cauces menores se encuentran depósitos de aluvión (SGM, 2014).

Se observa también en la Figura 1 que las direcciones de flujo de agua subterránea en el acuífero granular presentan dirección poniente-

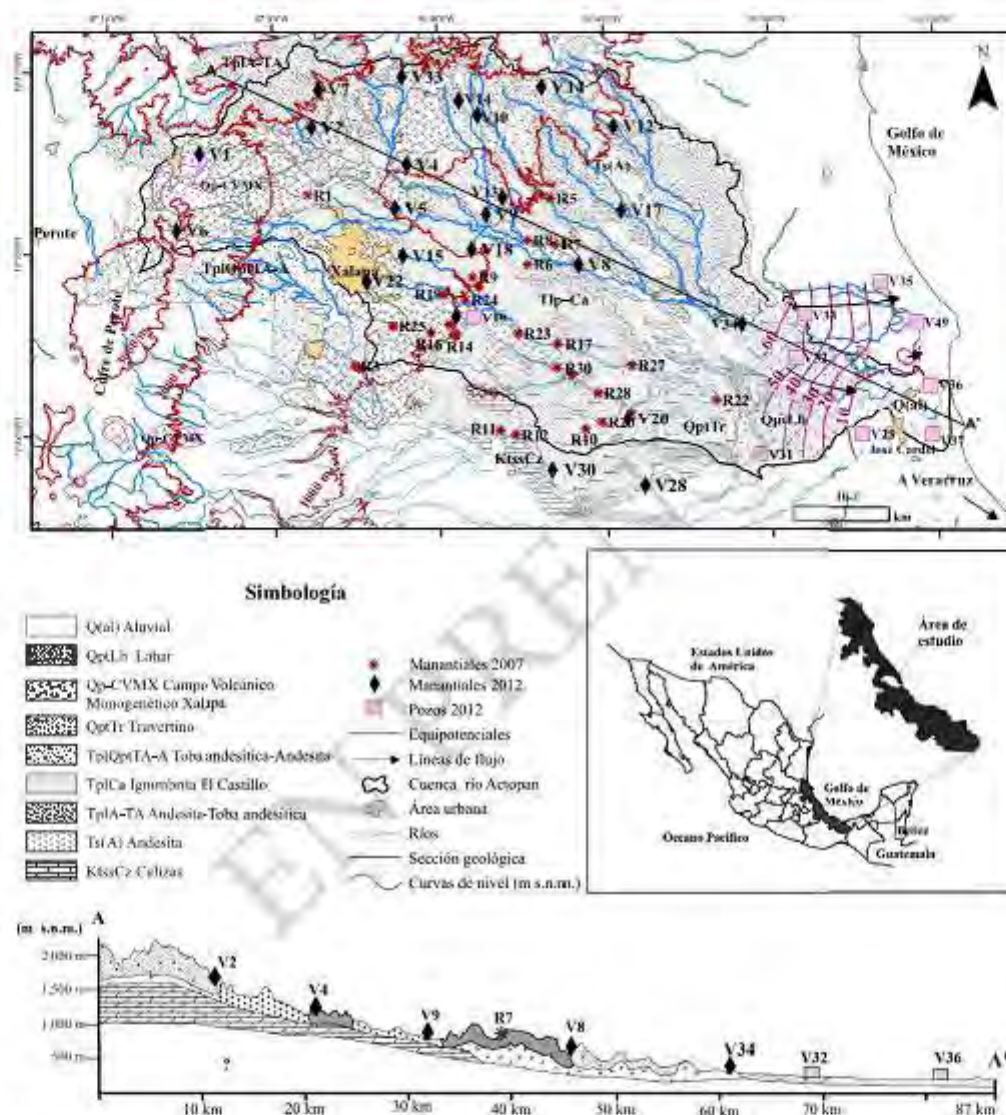


Figura 1. Mapa geológico simplificado y sección transversal (A-A') de la cuenca río Actopan, indicando la ubicación de los sitios de muestreo de agua subterránea durante la temporada seca 2007 y 2012. Modificado de SGM (2007), Morales-Barrera (2009), SGM (2010), Rodríguez et al. (2010), SGM (2014) y SGM (2016). En líneas color rosa se muestran las curvas equipotenciales generadas con datos piezométricos proporcionados por CONAGUA. Perpendiculares a estas, se plantean las direcciones del flujo de agua subterránea en el acuífero costero.

oriente, descargando al mar. Las direcciones de flujo fueron determinadas a partir de información piezométrica obtenida y proporcionada por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) correspondiente a una campaña realizada en el año 2012.

METODOLOGÍA

Se interpretó información geográfica, hidrológica e isotópica de 37 aprovechamientos correspondientes a una campaña de muestreo realizada por este grupo de investigación en el año 2007 (Tabla 1) cuyo objetivo fue realizar un reconocimiento fisicoquímico e isotópico en manantiales. Posteriormente se realizaron diversas campañas de exploración hidrogeológica dentro y fuera de los límites hidrográficos. Se seleccionaron 33 aprovechamientos de agua subterránea (pozos y manantiales) y 12 de ríos para su muestreo y análisis químico e isotópico, así como una muestra de agua de mar para análisis isotópico (Tablas 2, 3 y 4). La selección de aprovechamientos se fundamentó en la identificación de seis unidades hidrogeológicas principales. El agua de mar se muestreó para identificar una posible intrusión marina en la costa. La campaña de muestreo se llevó a cabo durante el mes de mayo del año 2012. Las muestras fueron recolectadas de acuerdo con las normas estandarizadas (Secretaría de Salubridad y Asistencia, 1994) y se colectaron directamente de la descarga de los manantiales y pozos en operación con profundidades de construcción menor a 150 m.

Se colectaron 500 ml de muestra en dos botellas de polietileno de la marca NALGENE con tapa de rosca (250 ml cada una), las cuales fueron previamente lavadas siguiendo el protocolo estándar, que consiste en remojarlas en HNO₃ al 10%, por 48 horas, después lavar con jabón Extran y enjuagadas por triplicado con agua desionizada. Los envases se etiquetaron adecuadamente y se midieron los siguientes parámetros in situ: pH, conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales (SDT), temperatura (T) y alcalinidad. Las muestras colectadas en las dos botellas se filtraron con membranas Millipore de 0.45 µm. La primera muestra se acidificó con HNO₃ ultrapuro para análisis químico de cationes, mientras que la segunda muestra se mantuvo sin acidificación para análisis de aniones. Las muestras se almacenaron y trasladaron al laboratorio en una hielera para mantenerlas a la temperatura adecuada y evitar con ello la propagación de microorganismos dentro de ellas y/o reacciones que pudieran ocurrir (CENAM, 1994; WRRRC, 1995).

Se calibraron los sensores de pH, conductividad eléctrica y de alcalinidad. El potenciómetro se calibró con soluciones buffer de pH 4, 7 y 10, el conductivímetro mediante una solución estándar de 1,000 µS/cm y las mediciones de alcalinidad se determinaron por titulación con un equipo de la Hach Company (2006), el cual fue calibrado con blancos y una solución estándar de laboratorio.

El análisis químico de aniones (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) se llevó a cabo mediante la técnica de cromatografía de iones (HPLC/IC), utilizando un equipo Dionex modelo 2500, calibrado con solución Thermo Dionex Seven Ions Estándar II, material de referencia High Purity IC-1 y de acuerdo con el método 300.1 (EPA, 1997) del Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Campus Juriquilla. En las Tablas 3 y 4 se reporta el % de recuperación del material de referencia. Además de la lectura de blancos, las curvas de calibración fueron preparadas por duplicado con la solución Seven Ions y una muestra de control de laboratorio.

El análisis químico de cationes (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) se realizó mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) con un equipo Thermo

Elemental modelo iCAP 6500 Duo, calibrado con el material de referencia estándar NIST 1643E, y aplicando el método 200.7 de la EPA (EPA, 1994), durante los cuales también se leyeron blancos. El equipo está disponible en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias de la UNAM, Campus Juriquilla.

La determinación de δ¹⁸O y δ²H en las muestras de agua se realizó utilizando un Gas Bench II acoplado a un espectrómetro de masas de isótopos estables Thermo Finnigan MAT 253 del Laboratorio de Isótopos Estables (LIE) del Instituto de Geología de la UNAM. Esta técnica está basada en el procedimiento de Epstein y Mayeda (1953) y actualizada para realizar la medida por el método de flujo continuo (Gehre et al., 2004). Las muestras de agua fueron filtradas previamente, utilizando una membrana con un tamaño de poro de 0.2 µm; cada muestra se inyectó ocho veces, observando que el promedio de estos resultados se encontraría dentro de los límites internacionales marcados por el Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA, siendo de 0.2 ‰ para ¹⁸O y 2.0 ‰ para ²H. Adicionalmente y con el fin de estimar la precisión y exactitud de la medida del conjunto de muestras se inyectó entre cada 6 muestras un estándar. Los resultados de δ¹⁸O y δ²H fueron normalizados en la escala VSMOW y SLAP, respectivamente, de acuerdo con Coplen (1988).

RESULTADOS E INTERPRETACIÓN

Exploración hidrogeológica

La permeabilidad de las unidades geológicas presentes en la zona es altamente heterogénea. Las rocas cuaternarias volcánicas pertenecientes al CVMX presentan desde grandes tubos de lava hasta pequeñas fracturas. Los caudales de los manantiales localizados en estas rocas regularmente son altos; se estima que van desde decenas de L/s hasta algunos m³/s. Un caso especial se encuentra localizado en el centro de la cuenca, donde se infiltra el agua superficial y subterránea en coladas de lava, cuya descarga da origen al río Actopan. Por otra parte, las rocas ígumbriticas presentan un ligero grado de fracturamiento, los escasos manantiales que afloran en esta unidad presentan bajo caudal, estimándose descargas desde 5 L/s hasta pequeños aportes de 0.25 L/s.

Las tobas andesíticas presentan en ocasiones algunas decenas de metros de espesor y regularmente se encuentran aflorando. Aparecen desde una elevación de 1,000 m s.n.m. hasta los límites de la cuenca a 3,000 m s.n.m., cubriendo prácticamente todo el sector NW. Su granulometría arcillo-arenosa y espesor condiciona la infiltración vertical hacia las rocas subyacentes debido a su probable baja permeabilidad vertical. Las pendientes pronunciadas (y su baja permeabilidad vertical) en las partes altas favorecen flujos subsuperficiales, descargando en manantiales con caudales de algunos L/s.

En la roca andesítica localizada al norte del área de estudio, la presencia de manantiales es casi nula debido a la alta concentración de fracturas que propician la infiltración del agua meteorica. Esto se observa principalmente en la zona NE, que corresponde al campo volcánico Palma Sola.

Finalmente, la roca caliza presenta cierto grado de karstificación. Su permeabilidad se puede asociar con cavidades, que van desde cavernas hasta pequeños conductos de disolución y fracturas. En la caliza afloran los manantiales V28 y V30 (Tabla 2). Los pozos se distribuyen preferencialmente en la planicie costera, con profundidades menores a 150 m, lo que hace suponer que no se extrae agua directamente de esta roca. Estos pozos se encuentran extrayendo agua en la unidad compuesta de gravas y arenas, y hacia la costa de los depósitos arenos-arcillosos. La transmisividad de esta unidad se encuentra en el rango de 1 a 95 × 10⁻¹ m²/s (CONAGUA, 2002).

Una cantidad importante de manantiales se encuentra en la proxi-

Tabla 1. Resultados isotópicos y parámetros de campo correspondientes a muestras tomadas en manantiales durante la temporada seca 2007. CE: Conductividad eléctrica.

Clave	Fecha	Longitud W	Latitud N	Elevación (m s.n.m.)	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	δ ² H (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	Exceso de deuterio (‰)
R1	2007	96°57'56.3"	19°36'15.0"	1,550		17.7	65	-46.1	-7.3	7.9
R2	2007	96°54'51.9"	19°26'15.3"	1,054		19.0		-44.7	-8.0	18.4
R3	2007	96°55'07.0"	19°26'20.1"	1,054		22.8		-44.2	-6.8	9.1
R4	2007	96°43'47.6"	19°36'05.3"	692		22.5	150	-48.5	-7.5	9.3
R5	2007	96°43'12.6"	19°35'54.6"	726		24.0	360	-52.0	-7.7	6.5
R6	2007	96°44'37.8"	19°32'05.8"	483		25.0	235	-52.0	-7.9	5.9
R7	2007	96°42'59.3"	19°33'15.8"	510		23.0	222	-53.5	-8.2	10.2
R8	2007	96°41'37.9"	19°33'30.0"	488		24.0	320	-52.5	-8.0	5.4
R9	2007	96°47'59.4"	19°31'25.0"	1,034	6.7	21.5	225	-49.0	-7.8	10.9
R10	2007	96°41'18.8"	19°22'30.5"	440		25.0	600	-45.7	-7.1	8.2
R11	2007	96°46'20.4"	19°22'29.2"	614		18.0	600	-44.7	-7.4	9.1
R12	2007	96°45'25.3"	19°22'12.2"	544		23.5	55	-45.7	-7.3	11.3
R13	2007	96°42'04.1"	19°25'42.4"	392	7.9	26.0	455	-45.1	-7.0	7.9
R14	2007	96°48'58.9"	19°28'00.4"	962	6.2	19.0	95	-44.5	-7.5	18.9
R15	2007	96°49'04.9"	19°28'04.6"	980	6.7	19.0	90	-46.5	-7.7	15.1
R16	2007	96°50'28.8"	19°28'11.0"	1,075		18.5	99	-45.9	-7.5	15.6
R17	2007	96°42'49.7"	19°27'27.4"	379	7.6	24.0	170	-47.5	-7.5	14.2
R18	2007	96°47'36.4"	19°30'50.3"	970	5.2	22.0	125	-51.9	-7.9	12.5
R19	2007	96°49'43.9"	19°30'25.3"	1,044	6.8	19.5	110	-48.1	-7.6	16.8
R20	2007	96°40'18.2"	19°22'54.9"	390	7.3	31.0	980	-42.7	-7.5	13.5
R21	2007	96°38'31.2"	19°23'29.4"	342	6.7	26.0	570	-48.1	-7.3	14.6
R22	2007	96°35'21.8"	19°24'10.0"	131	7.1	26.0	580	-45.0	-7.2	14.9
R23	2007	96°45'12.2"	19°28'04.6"	413	7.0	23.0	105	-47.3	-7.6	11.9
R24	2007	96°48'26.2"	19°30'06.7"	960	6.9	20.0	110	-46.7	-7.6	17.7
R25	2007	96°52'46.7"	19°28'36.9"	1,150	6.6	20.5	120	-44.3	-7.3	11.5
R26	2007	96°52'45.9"	19°28'35.8"	1,147	5.9	19.0	120	-44.5	-7.3	17.0
R27	2007	96°38'25.7"	19°26'11.8"	348		24.0	385	-46.8	-7.4	15.1
R28	2007	96°40'31.1"	19°24'39.8"	391	7.0	26.0	435	-49.8	-7.5	15.2
R29	2007	96°49'21.3"	19°28'38.1"	1,024	7.2	20.0	100	-48.9	-7.8	17.9
R30	2007	96°42'52.9"	19°26'05.8"	484	7.3	24.0	290	-46.6	-7.3	15.9
V8	2007	96°41'40.4"	19°32'04.4"	366		20.5	215	-47.0	-7.9	12.5
V15	2007	96°52'13.7"	19°32'42.7"	1,150	6.8	19.0	251	-58.3	-8.9	15.1
V18	2007	96°48'02.1"	19°33'01.7"	809	6.4	21.0	140	-51.2	-7.9	9.0
V20	2007	96°38'46.0"	19°23'06.8"	310	6.8	31.0	1,050	-45.8	-7.2	14.1
V21	2007	96°49'02.0"	19°29'11.0"	1,034	6.6	20.0	145	-45.0	-7.6	16.4
V22	2007	96°54'25.5"	19°31'14.7"	1,277		19.0	250	-55.2	-8.5	16.5
V28	2007	96°37'44.7"	19°19'14.5"	195	7.2	39.5	2,000	-42.7	-7.2	21.9

midad de los lineamientos más importantes que tienen orientación SE-NW, en lugares con pendientes mayores a 45°, descargando a ríos, formando parte importante del flujo superficial. Los manantiales surgen a partir de una elevación de 150 m s.n.m. hasta cercanos a la divisoria de cuenca, a unos 3,000 m s.n.m. aproximadamente. Afloran preferentemente en cuatro unidades: Cretácico (caliza), Neógeno (andesita-toba andesítica), Neógeno (ignimbrita) y Cuaternario (CVMX).

Parámetros físicos del agua determinados en campo

En los manantiales, un valor mínimo de temperatura de 13 °C fue medido en el sitio V6, situado a 3,000 m s.n.m., mientras que un valor máximo de 39.5 °C fue registrado en el sitio V28, localizado a una elevación de 195 m s.n.m. (Figura 1, Tabla 3). La temperatura registrada en los pozos osciló entre 25 °C y 28.6 °C (Tabla 1), mientras que las temperaturas mínima y máxima registradas en aguas superficiales fueron de 14 °C en el sitio V41, localizado a 2,563 m s.n.m., y 32.5 °C en el sitio V46, ubicado a 175 m s.n.m., respectivamente (Tabla 4).

La temperatura media anual (TMA) a 3,100 m s.n.m. es de 9.6 °C, a 1,400 m s.n.m. es de 18.3 °C y a nivel de mar es de 25.6 °C (Hernández-López, 2012). De acuerdo con la Figura 2, se pueden clasificar a los manantiales V30 y V28 como termales debido a que $T_{\text{geo}} > TMA + 4$ °C, característica de flujo profundo, y el resto como normales debido a que $TMA \leq T_{\text{geo}} \leq TMA + 4$ °C (Schoeller, 1962), característica de flujos de carácter local o subsuperficial.

El registro de la conductividad eléctrica específica más baja se obtuvo en la muestra del manantial R12 (Tabla 1), con un valor de 55 µS/cm, y la mayor de 2,000 µS/cm en el manantial termal V28 (Tabla 3). En los pozos la conductividad varía de 142 µS/cm en el sitio V19 a 890 µS/cm en V36 (Tabla 4); este último es un pozo con una distancia menor a 1,000 m al río Actopan y 2,000 m de distancia al mar. La conductividad eléctrica menor en agua superficial se registró en la muestra V43 con 45 µS/cm (Tabla 4), y la más alta en la muestra V44 con 555 µS/cm (Tabla 1). El patrón que sigue la conductividad permite plantear una diferencia importante en el proceso de mineralización del agua.

Tabla 2. Localización y caracterización de manantiales muestreados durante la campaña 2012 por tipo formación geológica en la que afloran.

Clave	Afloramiento	Longitud		Latitud		Elevación (m s.n.m.)
		W	N	W	N	
V1	Cuaternario, volcánicas	97°04'30.9"	19°39'42.3"			2,309
V2	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°57'40.9"	19°40'09.5"			1,698
V4	Cuaternario, volcánicas	96°52'55.7"	19°37'57.4"			1,171
V5	Cuaternario, volcánicas	96°52'39.0"	19°37'37.0"			950
V6	Cuaternario, volcánicas	97°05'57.5"	19°34'18.4"			4,000
V7	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°57'14.8"	19°42'19.4"			1,528
V8	Cuaternario, volcánicas	96°41'49.4"	19°32'04.0"			365
V9	Cuaternario, volcánicas	96°47'08.0"	19°37'02.0"			422
V10	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°47'34.7"	19°40'45.9"			1,246
V11	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°48'42.7"	19°41'35.9"			1,371
V12	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°59'28.0"	19°40'01.5"			680
V13	Plioceno, ignimbrita	96°46'07.7"	19°36'06.7"			375
V14	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°42'39.9"	19°42'20.9"			1,450
V15	Cuaternario, volcánicas	96°52'13.7"	19°32'42.7"			1,150
V17	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°49'05.6"	19°37'11.3"			412
V18	Plioceno, ignimbrita	97°49'02.0"	19°35'01.7"			808
V20	Cuaternario, invertidas	96°48'46.0"	19°33'06.8"			310
V21	Cuaternario, volcánicas	96°49'02.0"	19°29'11.0"			1,034
V22	Cuaternario, volcánicas	96°54'25.7"	19°31'14.7"			1,272
V28	Cretácico, calizas	96°37'44.7"	19°19'14.5"			195
V30	Cretácico, calizas	96°43'13.7"	19°20'10.8"			381
V33	Plioceno, andesita-toba andesítica	96°52'08.6"	19°38'42.3"			1,808
V34	Cuaternario, aluvial	97°51'46.3"	19°34'29.5"			112

Iones mayores del agua

De un total de 84 análisis de iones mayores, el 68 % presentan balance de carga iónica $\leq 10\%$, lo cual corresponde a muestras de agua de 13 manantiales, 9 pozos y 8 ríos (Tablas 3 y 4). Los balances de carga mayores que 10 % podrían estar afectados por errores analíticos en la determinación de la concentración o a especies iónicas que tienen niveles significativos de concentración y no se incluyeron en el análisis de las muestras (Preze y Cherry, 1979). Son admisibles balances de carga de 30 % para conductividades eléctricas alrededor de 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 10 % para 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 8 % para 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 4 % para $>2,000 \mu\text{S}/\text{cm}$ (Custodio y Llamas, 2001), por tal motivo en el diagrama de Piper (Back, 1961) se clasifican solamente las aguas subterráneas de manantiales y pozos con balance de cargas $\leq 10\%$ (Figura 3). Se aprecia la existencia de cuatro facies hidrogeoquímicas del agua subterránea, 71.86 % corresponde a la facie HCO_3^- (en los sitios V15 y V36 el NO_3^- y Cl^- como segundo anión dominante), dos sitios corresponden a la facie $\text{SO}_4-\text{HCO}_3^-$ (V28, V30) y en el sitio V22 domina la facie $\text{NO}_3-\text{HCO}_3-\text{Cl}-\text{SO}_4$. De acuerdo con los cationes, 15 sitios son de tipo Ca-Mg, tres Ca-Na, tres Na-Ca y uno Na-Mg (Figura 3).

En los manantiales cercanos a los límites de cuenca, en la parte NW, con altitudes superiores a los 2,000 m s.n.m., el contenido promedio de sólidos disueltos totales (SDT) es de 100 mg/L mientras que el medido en las partes intermedias y bajas mostró valores mayores a 500 mg/L. La concentración de Cl^- en manantiales presenta valores desde 1.2 mg/L en las partes altas hasta 48 mg/L en el sitio V28 y 143 mg/L en el sitio V36, mientras que la concentración del anión NO_3^- varía desde 0.2 mg/L hasta 132 mg/L (Tabla 3). Prácticamente todos los pozos (excepto V19) y 12 manantiales presentan un contenido de $\text{NO}_3^- \geq 10 \text{ mg/L}$, característica que resulta del impacto de actividades antrópicas. La relación iónica SO_4/Cl y la concentración de NO_3^- (mg/L) plantean la existencia de fuentes que aumentan la concentración de SO_4^{2-} y NO_3^- presentes en la mayoría de aprovechamientos (Figura 4).

Isótopos estables del agua: ^{18}O y ^2H

Las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, expresadas en desviación en ‰ respecto al patrón VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), $\delta^{18}\text{O}$, obtenidas en muestras colectadas en 38 manantiales en el año 2007, presentan un rango de variación desde -8.9 ‰ hasta -6.8 ‰, es decir 2.1 ‰ de diferencia (Tabla 1). Las obtenidas en manantiales varían desde -9.5 ‰ (a una cot.) de 2,309 m s.n.m. (hasta -7.8 ‰ en la cota 112 m s.n.m.) (Tabla 3). En el caso de pozos varían desde -7.5 ‰ hasta -5.6 ‰ y las obtenidas en agua superficial varían desde -9.3 ‰ en la parte más alta de la cuenca hasta -5.2 ‰ en la parte más baja de la misma (Tabla 4), es decir el rango de variación es aproximadamente el doble (4 ‰) con respecto a los valores del agua subterránea, lo cual refleja procesos de fraccionamiento con diferente intensidad. En el año 2012 se repitió el muestreo para análisis isotópico de siete manantiales (V6, V15, V18, V20, V21, V22 y V28), incluidos en la campaña de 2007 y se midieron prácticamente los mismos valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$, de acuerdo con la incertidumbre analítica (Tablas 1 y 3).

La Figura 5 muestra una comparación entre la Línea Mundial de las Aguas Meteorológicas (LMAM) (Craig, 1961), la Línea Local de las Aguas Meteorológicas (LLAM) (Pérez-Quezadas et al., 2015) y los datos isotópicos correspondientes a manantiales, pozos, aguas superficiales y agua de mar del Golfo de México. Se observa que todos los resultados de agua continental se encuentran en la tendencia de la LLAM (dentro del rango de variación del exceso de deuterio (d_e), en blanda, entre 17.4 ‰ y 7.0 ‰) y por consecuencia dentro de la LMAM, lo que sugiere que su origen es meteorico y que las aguas no han sufrido algún proceso de fraccionamiento importante que haya modificado su composición isotópica desde la precipitación hasta formar el agua subterránea.

Características isotópicas del agua superficial

El sitio V50 recoge agua superficial de la parte norte y noroeste de la cuenca, de elevaciones superiores a 2,000 m s.n.m. Los sitios V47 y V40 (aguas abajo) reciben escurrimiento proveniente de la ciudad de Xalapa, la cual consume 1,750 L/s, de los cuales poco más de 1,000 L/s son conducidos desde la presa Huitzilapan localizada a 2,000 m s.n.m. (PRONAGOSE, 2016). Es probable que la firma isotópica dominante (Figura 6) que presentan los dos sitios correspondal al agua recargada en aquellas elevaciones, empobrecida en isótopos estables con respecto a la LMAM. De igual forma, el sitio V44, localizado a 5 km de distancia

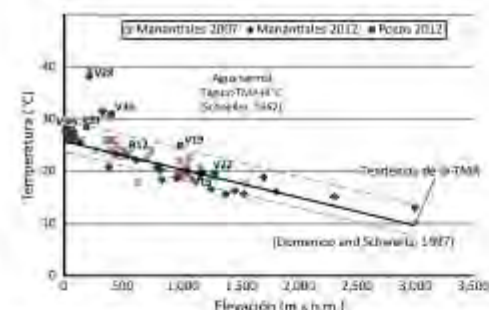


Figura 2. Temperaturas medidas en aguas subterráneas durante las campañas de muestreo de 2007 y 2012, comparadas con la línea de tendencia generada por la temperatura media anual (TMA). Se plantean dos líneas auxiliares que representan la posible variación de la temperatura del agua subterránea registrada entre las primeras 10 a 30 m de acuerdo con Domenech y Schwartz (1997) y la clasificación de aguas termales con base en $T_{30} > \text{TMA} + 4^\circ\text{C}$, de acuerdo con Schuller (1962).

Tabla 3. Resultados isotópicos, químicos y parámetros de campo correspondientes a muestras tomadas en manantiales durante la temporada seca 2012.

Clave	Fecha	Longitud	Latitud	Elevación (m s.n.m.)	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Balace de carga (%)	RFH (%)	RPO (%)	Exceso de deuterio (‰)
V1	07/05/2012	97°04'30.9"	19°38'42.5"	2,809	8.8	35.2	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-65.3	-9.5	11.1
V2	08/05/2012	96°57'40.9"	19°40'09.5"	1,698	7.1	33.9	232	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-49.8	-7.8	12.8
V4	09/05/2012	96°51'55.7"	19°37'37.4"	1,171	6.9	29.8	208	8.92	4.82	18.66	9.29	99	8.01	5.98	29.30	-4	-42.9	-6.9	12.1
V5	09/05/2012	96°52'39.9"	19°37'27.0"	868	8.8	33.7	147	8.48	4.36	13.45	5.86	73	2.73	3.38	10.37	4	-45.5	-7.2	12.1
V6	11/05/2012	97°05'57.5"	19°34'18.4"	3,000	5.7	33.0	264	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-76.4	-10.8	9.8
V7	12/05/2012	96°57'14.8"	19°42'18.4"	1,528	7.2	35.8	102	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-56.4	-4.7	13.1
V8	12/05/2012	96°41'40.4"	19°32'04.4"	566	7.2	30.8	254	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-50.7	-7.6	10.2
V9	14/05/2012	96°42'08.0"	19°35'02.0"	822	7.4	34.4	129	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-53.5	-8.1	13.2
V10	14/05/2012	96°42'34.7"	19°40'45.9"	1,246	7.9	36.5	99	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-53.3	-8.4	13.5
V11	14/05/2012	96°48'42.7"	19°41'35.9"	1,371	7.4	35.7	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-54.3	-8.6	13.9
V12	15/05/2012	96°39'28.0"	19°40'01.6"	600	7.6	22.1	168	7.99	2.87	14.08	7.56	92	3.76	4.52	4.17	-1	-47.5	-7.8	14.7
V13	16/05/2012	96°49'07.5"	19°36'00.7"	775	7.2	20.8	165	10.07	4.81	12.42	6.02	81	2.24	3.93	4.67	2	-52.2	-8.2	13.2
V14	16/05/2012	96°43'39.9"	19°42'20.9"	1,450	6.9	36.5	74	4.68	2.04	5.82	2.38	39	1.75	2.06	5.46	-5	-47.6	-8.0	16.4
V15	17/05/2012	96°52'13.7"	19°32'42.7"	1,150	7.0	39.5	316	21.97	6.37	23.28	8.16	65	30.67	22.09	62.37	-6	-39.3	-9.2	14.2
V17	17/05/2012	96°39'03.6"	19°35'11.2"	417	7.1	23.4	524	21.43	5.06	59.00	16.68	248	26.45	10.90	2.38	4	-46.4	-7.2	13.3
V18	18/05/2012	97°48'02.1"	19°33'01.9"	809	6.8	20.3	157	11.45	3.78	9.82	5.93	71	5.14	5.81	10.76	-1	-52.5	-8.0	11.4
V20	18/05/2012	96°38'46.0"	19°23'06.8"	310	7.6	31.6	930	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-46.9	-7.3	11.4
V21	18/05/2012	96°49'02.0"	19°29'11.0"	1,034	6.8	20.1	180	9.16	2.83	13.45	7.82	83	10.16	6.94	12.01	-5	-47.4	-7.6	13.6
V22	19/05/2012	96°54'23.5"	19°31'14.7"	1,277	6.6	19.7	377	30.31	9.20	22.43	7.60	55	33.98	27.01	71.76	-2	-55.0	-8.4	12.1
V28	25/05/2012	96°37'44.7"	19°19'14.5"	395	7.0	38.2	1542	34.95	15.41	222.20	59.61	285	-21.40	48.06	1.13	-8	-45.1	-7.1	11.6
V30	25/05/2012	96°43'13.7"	19°20'10.8"	381	7.3	31.0	965	26.79	8.63	140.36	32.28	262	-29.75	34.64	6.75	-1	-46.7	-7.2	11.1
V33	09/05/2012	96°52'08.6"	19°38'42.3"	1,806	6.7	16.1	107	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-49.3	-7.9	14.1
V34	29/05/2012	97°31'46.3"	19°28'29.5"	112	7.2	25.5	374	14.98	3.57	45.51	13.01	183	21.07	8.28	6.65	4	-50.2	-7.8	11.9
L.D.								0.0596	0.0074	0.0063	0.0024								
L.C.								0.1987	0.0247	0.0210	0.0080				0.8755	0.0753	0.2003		
Rec. %								98	102	99	99								
Control																	97	103	102

CE: Conductividad eléctrica; L.D: Límite de detección; L.C.: Límite de cuantificación; Rec. %: % de recuperación en patrones de referencia certificados; Control: % de recuperación en muestras de control del laboratorio; y (-): Eliminado por presentar balance de carga > 10 %.

Tabla 4. Resultados isotérmicos, químicos y parámetros de campo correspondientes a muestras tomadas en pozos y aguas superficiales durante la temporada seca 2012. M corresponde a agua de mar.

Clave	Fecha	Longitud	Latitud	Elevación (m s.n.m.)	pH	T (°C)	CE (µS/cm)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Balanza de cargas (%)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ³⁴ S (‰)	Exceso de densidad (%)	
<i>Pozos</i>																				
V19	18/05/2012	96°48'04.9"	19°28'04.6"	980	7.7	25.0	142	15.54	5.40	6.96	3.77	76	1.82	2.64	1.45	3	-45.5	-7.4	13.5	
V25	22/05/2012	96°24'33.4"	19°27'03.5"	41	8.2	28.1	467	30.36	7.43	40.92	18.95	216	8.87	16.76	18.14	7	-42.5	-6.7	10.9	
V31	28/05/2012	96°20'43.0"	19°20'56.6"	171	7.9	28.6	782	74.34	13.46	44.05	37.86	362	21.94	50.98	43.20	2	-41.0	-6.1	7.8	
V32	28/05/2012	96°28'32.1"	19°26'30.3"	66	7.6	27.9	593	47.35	6.53	71.18	12.22	338	13.79	10.22	12.18	4	-45.6	-6.8	9.0	
V33	28/05/2012	96°27'38.6"	19°29'01.4"	71	7.7	29.4	480	21.95	3.68	53.59	15.82	212	18.64	15.04	12.14	6	-48.5	-7.5	11.2	
V38	28/05/2012	96°23'17.8"	19°30'32.1"	20	7.4	26.8	573	30.91	2.73	62.64	23.44	314	20.59	12.29	9.60	3	-43.0	-6.6	10.2	
V36	30/05/2012	96°20'23.8"	19°24'52.0"	10	7.8	28.1	690	64.24	20.06	60.42	26.27	251	22.14	143.42	9.99	-2	-44.0	-6.8	10.2	
V37	30/05/2012	96°20'19.7"	19°27'01.9"	10	7.4	27.8	583	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7	
V38	30/05/2012	96°25'46.1"	19°06'56.8"	38	7.4	26.3	476	14.09	3.66	66.03	15.07	222	21.35	7.90	14.07	7	-42.7	-7.2	10.3	
V49	28/05/2012	96°21'11.3"	19°28'28.8"	14	7.4	27.3	622	26.25	4.42	84.82	20.04	287	15.63	17.81	18.02	10	-39.0	-6.1	9.3	
<i>Aguas superficiales</i>																				
V39	12/05/2012	96°52'40.8"	19°57'14.6"	1,000	9.2	29.8	480	33.96	16.16	43.41	10.11	140	19.29	41.47	31.55	6	-25.5	-13.3	9.6	
V40	12/05/2012	96°31'24.4"	19°24'08.2"	148	8.5	29.8	455	34.23	9.95	46.81	9.61	173	32.37	27.78	31.60	1	-48.1	-7.2	9.7	
V41	11/05/2012	97°03'39.5"	19°33'35.2"	2,563	6.9	14.0	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.9	
V42	17/05/2012	96°51'24.9"	19°34'40.5"	923	8.2	19.7	264	16.70	7.28	36.12	4.01	101	17.74	10.48	19.46	7	-13.3	-3.3	15.0	
V43	19/05/2012	96°54'38.4"	19°42'27.1"	1,382	-	20.0	450	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.6	
V44	21/05/2012	96°33'07.2"	19°35'24.0"	10	8.3	27.7	555	27.21	7.46	72.56	17.03	267	35.96	15.58	12.00	7	-44.8	-6.8	10.0	
V45	23/05/2012	96°39'20.7"	19°24'07.3"	276	9.3	28.5	454	12.91	4.12	39.39	11.81	188	20.60	3.38	8.84	-3	-29.1	-4.7	8.6	
V46	23/05/2012	96°33'53.6"	19°30'18.5"	175	9	32.5	493	27.27	3.10	42.62	23.81	242	17.02	14.27	1.67	6	-36.7	-5.4	6.3	
V47	23/05/2012	96°46'32.0"	19°25'28.2"	212	8.5	28.6	383	33.30	10.31	30.76	8.20	109	28.63	26.96	40.98	2	-30.1	-8.2	15.5	
V48	30/05/2012	96°25'44.9"	19°30'28.4"	407	8	28.8	501	22.98	2.01	55.40	23.24	235	18.71	10.56	7.37	10	-45.1	-6.9	10.3	
V50	23/05/2012	96°28'09.8"	19°28'09.5"	68	9	26.5	316	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.1	
V23	21/05/2012	96°19'20.3"	19°26'09.1"	6	8.2	28.2	529	16.10	3.53	64.35	17.17	260	11.91	17.99	7.04	3	-32.5	-5.2	9.2	
<i>Agua de mar</i>																				
M	21/05/2012	96°19'14.0"	19°25'06.3"	0	8.6	28.3	52,800	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6	8
<i>Control</i>																				
L.D.	0.0596																			
L.C.	0.1987																			
Rec. %	98	102	99	99																
Control	97	103	102																	

CE: Conductividad eléctrica; L.D.: límite de detección; L.C.: Límite de cuantificación; Rec. %: % de recuperación en patrones de referencia certificados; Control %: % de recuperación en muestras de control del laboratorio; (-) Eliminado por presentar balance de cargas > 10 %.

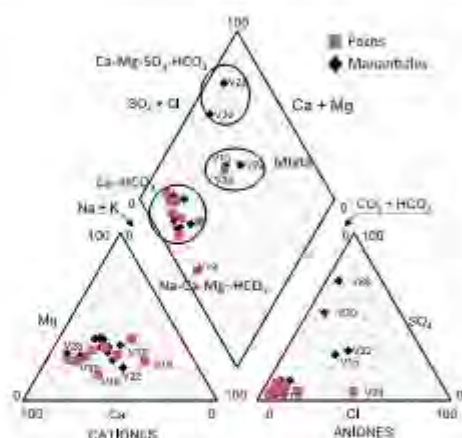


Figura 3. Diagrama de Piper que muestra la clasificación hidroquímica de muestras de agua de manantiales y pozos en balance de carga $\pm 10\%$. Los ejes concentran tres diferentes familias Ca-HCO₃, Ca-Mg-SO₄-HCO₃, y Mixta. También se agrega una muestra con características Na-HCO₃.

al mar, corresponde al río Actopan, el cual recoge agua escurrida en toda la cuenca. Su firma isotópica dominante presenta características de agua que no precipitó localmente, sino de alturas mayores a su posición geográfica (Figura 6).

Características isotópicas del agua subterránea

En la Figura 7 se compara la firma isotópica del agua subterránea contra el gradiente isotópico. Se plantean tres grupos que corresponden a (1) agua subterránea originada por eventos de lluvia enriquecida en isótopos estables, (2) agua recargada en la temporada de lluvias y (3) agua recargada a cotas topográficas mayores a su cota de descarga. Esta observación permite identificar la existencia de una componente de flujo subterráneo que se origina a cotas topográficas superiores, con diferencias de altitud entre recarga y descarga mayores a 500 m.

Para el caso de los pozos se observa la existencia de dos grupos: en algunos casos se extrae agua propia de la temporada de lluvia y en el otro grupo, se capta agua con firma isotópica originada a mayor cota topográfica que la cota del brosal, particularmente en los puntos de agua localizados en la planicie costera, es decir, en zona de riego intenso.

En resumen, las Figuras 6 y 7 muestran la respuesta de las aguas superficiales y subterráneas a las variaciones estacionales en la composición isotópica de la precipitación. Este comportamiento se manifiesta tanto en el escurrimiento en ríos como en manantiales y pozos, el cual podría ser de horas o días en las fuentes superficiales y de días, meses o años en los manantiales y pozos (Meek, 2002).

DISCUSIÓN

Al final de la temporada seca del año 2007 llevamos a cabo una campaña de muestro de puntos de agua para análisis isotópico ($\delta^{18}O$ y δ^2H) y medición de parámetros de campo (proposiciónamiento, temperatura, conductividad eléctrica y pH) únicamente en manantiales. Las cotas topográficas registradas de los 37 sitios de descarga estuvieron comprendidas entre los 1,550 y los 131 m s.n.m. (Tabla 1).

Los resultados preliminares se asociaron con agua recargada localmente, lo que Goldsmith, et al (2011) relacionaron con las variaciones climáticas anuales.

A nivel de cuenca hidrográfica, en este caso la que conforma el río Actopan, se calculó en el año 2012 que a 3,100 m s.n.m. la temperatura de flujos locales podría aumentar hasta unos 10.8 °C; a 1,400 m s.n.m. hasta unos 20.3 °C, y a nivel de mar, hasta 27.6 °C, debido a que la temperatura del agua registrada entre los primeros 10 a 20 m de profundidad suele variar entre 1 y 2 °C con respecto a la TMA local y en función de las variaciones estacionales (Domínguez y Schwartz, 1997). Durante los meses de mayo y junio, a 3,100 m s.n.m., la TMA es de 11.5 °C y la amplitud térmica de 3.9 °C, para Xalapa 20.9 °C y una amplitud térmica de 6.4 °C, la TMA para la costa es de 28.1 °C y amplitud térmica de 6.2 °C (Hernández-López, 2012). Debido a lo anterior, en la Figura 2 se plantea la existencia de un aporte termal, siendo mayoritario en el sitio V28 y en menor medida en el sitio V30.

González-García y Olguín-Quiriones (1992) reportan que el gradiente geotérmico para la cuenca de Burgos es de 26 °C/km, para la cuenca Tampico Misantla de 25 a 30 °C/km y para la cuenca de Veracruz de 20 a 24 °C/km, siendo éstas prácticamente zonas no geotérmicas o hidrotérmicas. Una línea de flujo que pudiera representar a la descarga en el manantial V28 bajo un gradiente geotérmico de 20 °C/km debió recorrer una profundidad ligeramente inferior a 1,000 m para poder alcanzar la temperatura de 38.5 °C. Para un gradiente de 30 °C/km sólo debió alcanzar algo menos de 500 m de profundidad. Regularmente un manantial se presenta en la intersección entre el nivel freático y nivel topográfico y es una mezcla de dos o más líneas de flujo, por lo que la temperatura registrada indica que la mezcla presenta características de agua que circuló entre 500 m y 1,000 m de profundidad entre cota de recarga y descarga. Esta característica sugiere la presencia de una componente de flujo profundo (Custodio y Llamas, 2001), que debió infiltrarse a altitudes aproximadas de 1,000 m s.n.m. donde la precipitación también es superior a 1,000 mm/año.

Los aprovechamientos con temperatura y conductividad eléctrica bajas corresponden a descargas de agua relacionadas con flujos locales, de circulación rápida, asociados con acuíferos colgados. Esta situación indica que se trata de agua que permaneció poco tiempo en contacto con la roca y el gradiente geotérmico no provocó un aumento considerable de la temperatura del agua. Parte de esa agua podría estar recargando al acuífero calizo que al parecer presenta una extensión regional. Los manantiales V28 y V30 descargan en el contacto entre el

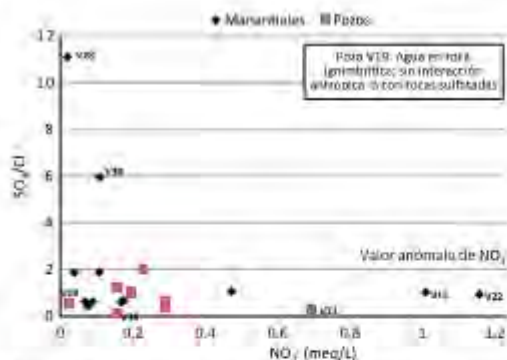


Figura 4. Relación entre la concentración de NO₃⁻ (mg/L) frente a la relación iónica SO₄/Cl (mg/L) en los manantiales y pozos con balance de carga $\pm 10\%$.

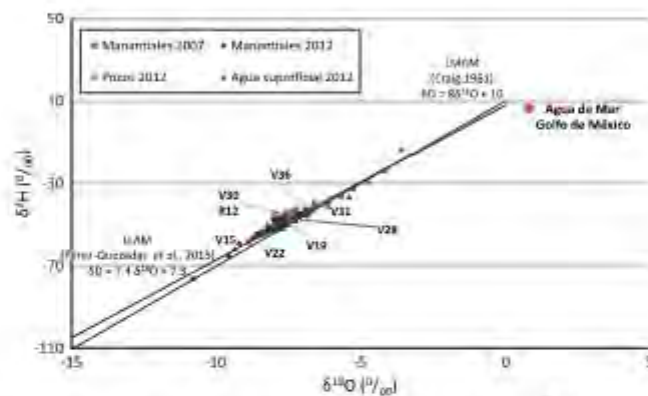


Figura 5. Comparación isotópica entre diferentes aprovechamientos con respecto a la Línea Mundial de las Aguas Meteoríticas (LMAM, Craig, 1961) y la Línea Local de las Aguas Meteoríticas (LLAM, Pérez-Quezadas et al., 2015).

travertino y la caliza a una altura aproximada de 200 m s.n.m. lo que sugiere disolución de caliza que aumenta la conductividad eléctrica. Probablemente estos manantiales son las últimas manifestaciones termales que dieron origen al travertino debido al gradiente geotérmico local y disolución de caliza por el CO₂ añadido, ya que sobre la caliza no se depositó SiO₂ (asociado a fuertes gradientes geotérmicos) sino travertino.

En el caso de los pozos con una conductividad más elevada (mayor que 500 µS/cm) y temperatura cercana a la TMA local, se plantea la posibilidad de la existencia de una componente de origen antrópico que de acuerdo con las concentraciones de iones con balance de carga ≤ 10 % conforman cuatro facies hidrogeoquímicas. El agua de tipo Ca-HCO₃ se asocia con manantiales localizados en las partes altas

en lava del-CVMX y toba andesítica, y con pozos localizados en el relleno granular de la planicie costera, formando parte de la recarga al acuífero calizo que evoluciona a la facie Ca-Mg-SO₄-HCO₃. Esta última es característica de agua que interactuó con caliza y dolomita, debido a su alto porcentaje de magnesio, probablemente en dolomías que subyacen a la caliza, lo que hace suponer la existencia de un flujo intermedio (Toth, 1999).

En los pozos aparecen Na⁺ y Mg²⁺ en proporciones significativas, lo que se podría asociar con intercambio iónico Ca²⁺-Na⁺ en el material arcilloso o con la interacción con fuentes antrópicas debido a que se encuentra en la facie mixta. El aumento gradual en el contenido de Cl⁻, desde 10 mg/L hasta 48 mg/L, en muestras con bajo contenido de NO₃⁻, podría fortalecer la idea de una componente de flujo inter-

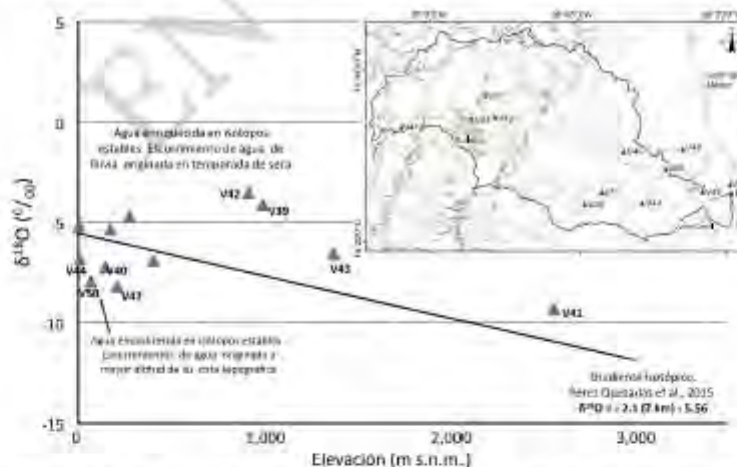


Figura 6. Firma isotópica registrada en agua superficial de 12 sitios de la cuenca río Actopan, comparada contra el gradiente isotópico del agua meteorica (línea recta) (Pérez-Quezadas et al., 2015). En el mapa se muestra la localización de los sitios de colecta.

ditó interceptada en la roca caliza. También se observan a través de la relación iónica SO_4/Cl valores hasta dos órdenes de magnitud mayores a 0.11. Según Cisnoldo y Llamas (2001), valores entre 0.2 y 0.4 son característicos de agua continental, mientras que valores de 0.11 son asociados con agua marina, fuentes de SO_4^{2-} regularmente relacionadas con flujo profundo, disolución de yeso o anhidrita y antrópicas como la agricultura y riego con agua superficial con contenidos importantes de este ión, tal es el caso del sitio V28 donde el contenido de SO_4^{2-} alcanza los 72 mg/L.

De acuerdo con las Normales Climatológicas del Servicio Meteorológico Nacional, (SMN, 2016), para la región que comprende la zona de estudio, la precipitación es mayor a 1,000 mm/año y en temporadas de seca la precipitación se encuentra entre 200 y 300 mm. Los resultados isotópicos de agua superficial comparados con el gradiente isotópico ($\delta^{18}O = -2.1 (Z \text{ km}) - 5.56$, donde Z corresponde a la altitud, Pérez-Quezadas *et al.*, 2015) plantean que por los sitios V41, V43, V39 y V42, localizados a cota topográfica mayor a 900 m en m., ocurre agua enriquecida en isótopos estables con respecto al gradiente isotópico. La firma isotópica podría corresponder a eventos de precipitación/escorrenría propia de la temporada seca que origina agua más enriquecida en isótopos estables que la que se presenta en temporada de lluvia (WISER, 2015).

La firma isotópica de las manantiales refleja en la mayoría de los casos una cota de recarga próxima, implicando líneas de flujo someras y de circulación rápida, lo que es consistente con los elevados gradientes piezométricos de las zonas alta e intermedia de la cuenca río Actopan. El agua termal no presenta indicios de intercambio isotópico líquido-vapor o con los minerales de las rocas debido a que no existe desplazamiento isotópico (enriquecimiento) de $\delta^{18}O$, descartando un origen geotérmico o hidrotermal y fortaleciendo su origen meteorico a cotas topográficas mayores que su cota de descarga.

En el caso de las aguas subterráneas captadas en pozos situados en la planicie costera se observa que los valores isotópicos son más empobrecidos que los esperados a esta cota, lo que confirma que su recarga deriva o bien de la infiltración de los ríos o de componentes de flujo originados a cotas más elevadas (Figura 7).

CONCLUSIONES

Dentro de la cuenca hidrográfica río Actopan, localizada en la parte central del Estado de Veracruz, Golfo de México, se identifica puntualmente un aporte de agua subterránea termal que como mínimo circuló a 500 m de profundidad posterior a la recarga.

El agua de tipo $Ca-HCO_3$, correspondiente a circulación somera, evoluciona a facie iónica, característica de agua que interactuó con fuentes antrópicas.

La recarga al acuífero calizo de agua de lluvia local y la originada a mayor cota topográfica evoluciona a facie $Ca-Mg-SO_4-HCO_3$, característica de agua que interactuó con dolomita, la cual subyace a la caliza.

La relación iónica SO_4/Cl mayor que 0.1 se asocia a fuentes de yeso que pudieran estar presentes entre la caliza y caliza-dolomita.

La concentración de NO_3^- permite identificar 13 manantiales situados en los límites urbanos, además de siete pozos que descargan agua de origen meteorico mezclada con componente de origen antropico, lo que indica la rápida respuesta del medio a la carga característica del medio granular y lavas del CVMX.

El agua descargada a través de manantiales, pozos y ríos sigue la tendencia de la Línea Mundial de Aguas Meteoricas y la Línea Local de Aguas Meteoricas, indicando agua de origen meteorico que no ha sufrido procesos importantes de fraccionamiento isotópico posteriores a la precipitación. De acuerdo con el gradiente isotópico, se observan tres grupos de agua: (1) agua descargada a través de manantiales y agua superficial en ríos enriquecidas isotópicamente, relacionadas con la precipitación en temporada seca; (2) agua de manantiales, pozos y superficial alineadas al gradiente; recargadas con agua en temporada de lluvia; y (3) agua de manantiales, pozos y agua superficial recargada a cotas ligeramente mayores a su cota teórica de recarga, lo que implica un flujo profundo y agua superficial recargando la planicie costera y descargando a través de pozos.

Los isótopos ambientales son consistentes con los parámetros fisicoquímicos e iones mayores en relación al origen meteorico contemporáneo del agua subterránea y sus posteriores procesos de circulación profunda, mezcla de agua ocurrida a diferentes altitudes e interacción antrópica. Por lo anterior, el modelo conceptual queda

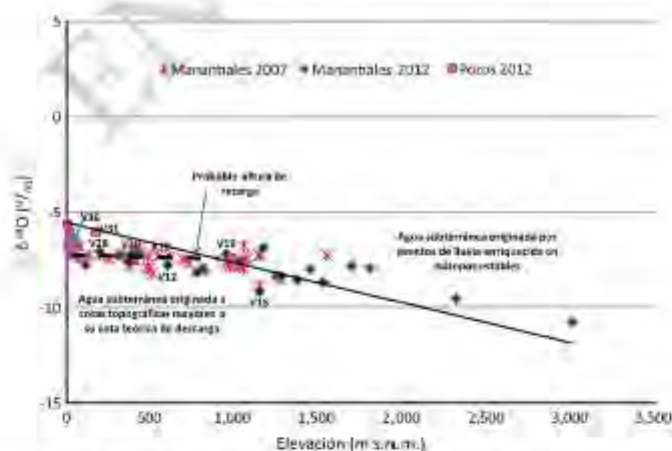


Figura 7. Firma isotópica ($\delta^{18}O$) registrada en manantiales y pozos, comparada contra el gradiente isotópico del agua meteorica (línea recta), según Pérez-Quezadas *et al.* (2015).

descrito como un sistema dominado por la presencia de flujos subterráneos someros y circulación rápida, con cortas distancias entre la recarga y la descarga, y en muchos casos mostrando contaminación de las aguas (fundamentalmente indicada por la concentración del ion NO_3^-) en las zonas próximas a las áreas urbanas. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto la presencia de flujo profundo a través de un componente termal descargando en manantiales localizados en la parte media/baja de la cuenca con cotas entre recarga/descarga mayores a 500 m de diferencia.

Se contrastaron diversas técnicas hidrogeoquímicas con múltiples alcances; aportando conocimiento científico sobre su aplicación en sistemas heterogéneos complejos, profundizando en el funcionamiento hidrológico local bajo un enfoque de cuenca hidrográfica y aportando a las inquietudes sociales.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo de beca otorgada al primer autor de esta investigación; al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por el Proyecto de Colaboración Técnica, PCT, MEX7010 del cual se desprenden parte de esta investigación; a Juan Cervantes Pérez por su colaboración en el PCT; a Edith Cienfuegos Alvarado y Francisco Otero Trujano del Laboratorio de Isótopos Ligeros del Instituto de Geología, UNAM y a María Carolina Muñoz Torres del Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias, UNAM, Campus Juriquilla, por la calidad de datos obtenidos; a Patricia Morales Canales y J.D. Martínez Gómez por su apoyo en la revisión de estilo. Agradecemos a la Comisión Nacional del Agua, Organismo de Cuenca Golfo Centro, por su apoyo para acceder a la información generada en la zona. Especial agradecimiento a todas las personas que amablemente participaron en el muestreo de los aprovechamientos. También queremos expresar nuestro agradecimiento a los revisores de este trabajo y al editor por su tiempo y atinadas correcciones y sugerencias para mejorar la calidad de este manuscrito.

REFERENCIAS

- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005, *Geochemistry, groundwater and pollution*: Amsterdam, The Netherlands, CRC Press, 668 pp.
- Back, W., 1961, *Techniques for mapping of hydrochemical facies*: U.S. Geological Survey, Professional Paper 424-D, 380-382.
- CENAM (Centro Nacional de Metrología), 1999, *Manual de Buenas Prácticas de Laboratorio*: Centro Nacional de Metrología, Publicación Técnica CNM-MRD-PT-008, 104 pp.
- CONAGUA (Comisión Nacional del Agua), 2002, *Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea, Acuífero 3005 Valle de Actopan, Estado de Veracruz, México*: México, D.F., Gerencia de Aguas Subterráneas, 20 pp.
- Coplen, T.B., 1988, Normalization of oxygen and hydrogen isotope data: *Chemical Geology, Isotope Geoscience section*, 72 (4), 293-297.
- Craig, H., 1961, Isotopic variations in meteoric waters: *Science*, 133 (3465), 1702-1703.
- Gastodin, E., Llamas, M.R., 2001, *Hidrología Subterránea, Tomo I y II*: Barcelona, España, Ediciones Omega, S.A., 2350 pp.
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1997, *Physical and chemical hydrogeology*: New York, Wiley y Sons, 2nd edition, 506 pp.
- EPA (Environmental Protection Agency), 1994, *Determination of Metals and Trace Elements in Water and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry ICP-AES, Method 200.7*: United States Environmental Protection Agency, 58 pp.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1997, *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography, Method 300.1*: United States Environmental Protection Agency, 39 pp.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953, Variation of O^{18} content of waters from natural sources: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 4, 213-224.
- Ferket, H., Ortuño-Arzuze, S., Roure, F., Swenner, R., 2003, Lithologic control on matrix porosity in shallow-marine Cretaceous reservoir limestones: A study of the Peñuela reservoir outcrop analogue (Córdoba Platform, Southeastern Mexico), in Bartolini, C., Buffler, R.T., Bickelode, J. (eds.), *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics*: AAPG Memoir 79, 283-304.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979, *Groundwater*: Prentice-Hall, 604 pp.
- Fritz, P., Fontes, J.-C. (eds.), 1980, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. I. The Terrestrial Environment*. A: Elsevier, 545 pp.
- Gat, J., Gonfiantini R., 1981, *Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*: Technical Reports Series, International Atomic Energy Agency (IAEA), Vienna, Austria, 210 pp.
- Gehre, M.H., Geilmann, J., Richter, R.A., Werner R.A., Bry W.A., 2004, Continuous flow $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analysis of water samples with dual inlet precision: *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 18, 2650-2660.
- Girmay, E., Ayenem, T., Kebede, S., Mulugeta, A., Wöhrlich, S., Wisotzky, F., 2015, Conceptual groundwater flow model of the Mekelle Paleozoic-Mesozoic sedimentary outlier and surroundings (northern Ethiopia) using environmental isotopes and dissolved ions: *Hydrogeology Journal*, 23, 649-672.
- Goldsmith, G.R., Muñoz-Villiers L.E., Holwerda F., McDonnell J.J., Ashjorsen H., Dawson T.E., 2011, Stable isotopes reveal linkages among ecohydrological processes in a seasonally dry tropical montane cloud forest: *Ecology*, 92, 779-790, doi: 10.1002/eco.268.
- Gómez-Tuena, A., 2002, *Control temporal del magmatismo de subducción en la porción oriental de la Faja Volcánica Transmexicana: Caracterización del riñón, componentes en subducción y contaminación cortical*: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Tesis de doctorado, 118 pp.
- Gonfiantini R., 1978, Standards for stable isotope measurements in natural compounds: *Nature*, 271, 534-536.
- González-García, R., Holguín-Quinones, N., 1992, Las rocas generadoras de México: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, Artículo reeditado del 42 (1), 16-30.
- Hach Company, 2006, *Alkalinity, Method 8203, cv Digital Titrator, Model 16900, User Manual, Titration Procedures*: Hach Company, ed. 24, 195 pp.
- Hem, J.D., 1985, *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*, 3rd edition. U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254, 264 pp.
- Hernández-López, C., 2012, *Análisis del comportamiento de la temperatura y la precipitación mediante climogramas y tendencias en la zona central de Veracruz: Xalapa, Veracruz, Universidad Veracruzana, Facultad de Instrumentación Electrónica y Ciencias Atmosféricas*, Tesis de Licenciatura, 92 pp.
- Hoefs, J., 1987, *Stable Isotope Geochemistry*: Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 3a ed., 987 pp.
- Moore, W.G. (ed.), 2002, *Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Principios y aplicaciones*: Madrid, España, Instituto Geológico y Minero de España (IGME), Guías y Manuales, 1, 596 pp.
- Jáuregui, E., 2004, *Contrastes bioclimáticos entre el mar y montaña en la zona central del Estado de Veracruz, México*, en: *El clima entre el mar y la montaña*: Asociación Española de Climatología y Universidad de Cantabria, serie A, número 4, Santander, España, 754 pp.
- Kendall, C., McDonnell, J.J., 1998, *Isotope tracers in catchment hydrology*: Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, 839 pp.
- López-Infanzón, M., 1991, *Petrologic study of the volcanic rocks in the Chicomaquico-Palma Sola Area, central Veracruz, México*: U.S.A., Tulane University, M.S. Thesis, 139 pp.
- Mádai-Szőnyi, Tóth, Á., 2015, *Basin-scale conceptual groundwater flow model for an unconfined and confined thick carbonate region*: *Hydrogeology Journal*, 23, 1359-1380.
- McDowell, C., 1963, *Mass Spectrometry*: New York, McGraw-Hill Book Co., Inc. 639 pp.
- Morales-Barrera, W., 2009, *Estudio geológico de un depósito ignimbítico en la región de Xalapa, Veracruz: distribución, estratigrafía, petrografía y*

- geoquímica: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, Tesis de maestría, 143 pp.
- Negendank, J.F.W., Emmermann, R., Krawczyk, R., Mooser, F., Tobschall, H., Werle, D., 1985, Geological and geochemical investigations on the eastern trans Mexican volcanic belt: *Geofísica Internacional*, 24 (4), 477-575.
- Pereyra-Díaz, D., Pérez-Sesma, J.A.A., Salas-Ortega, M.R., 2010, Hidrología, en Florescano, E., Ortiz, J. (coords.), *Atlas del Patrimonio Natural, Histórico y Cultural de Veracruz. I Patrimonio Natural: Xalapa, Veracruz*, Comisión del Estado de Veracruz para la Conmemoración de la Independencia Nacional y la Revolución Mexicana, 85-122.
- Pérez-Quezadas, J., Cortés-Silva, A., Inguaggiato, S., Salas-Ortega, M.R., Cervantes-Pérez, J., Heilweil, V.M., 2015, Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz, México: *Geofísica Internacional*, 54 (3), 267-276.
- PRONACOSE (Programa Nacional Contra la Sequía), 2016, Programas de Medidas Preventivas y de Mitigación de la Sequía en Xalapa y Zona Urbana (en línea), <http://www.pronacose.gob.mx/pronacose/14/Contenido/Documentos/PMPMS-ZONA%20METROPOLITANA%20XALAPA.pdf>, consulta: julio de 2016.
- Rodríguez, S.R., Morales-Barrera, W., Luyer, P., González-Mercado, E., 2010, A Quaternary monogenetic volcanic field in the Xalapa region, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Geology, distribution and morphology of the volcanic vents: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 197, 146-166.
- Salas-Ortega, R., 2010, Estudio geológico e hidrogeoquímico de un sistema de manantiales en la región de Xalapa, Veracruz: México D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencias de la Tierra, tesis de maestría, 100 pp.
- SSA (Secretaría de Salubridad y Asistencia), 1994, Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993, Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados: México SSA, 7 pp.
- Schoeller, H., 1962, *Les eaux souterraines: hydrologie dynamique et chimique; recharge, exploitation et évaluation des ressources*: Paris, Masson et Cie, 642 pp.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano), 2007, Carta Geológico-minera Xalapa E14-B27, Veracruz., Escala 1:50,000: Pachuca, Hidalgo, México, Servicio Geológico Mexicano, 1 mapa.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano), 2010, Carta Geológico-minera Coatepec E14-B37, Veracruz-Puebla, Escala 1:50 000: Pachuca, Hidalgo, México, Servicio Geológico Mexicano, 1 mapa.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano), 2014, Carta Geológico-minera Ciudad Cardel (José Cardel) E14-B38, Veracruz., Escala 1:50 000: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, 1 mapa.
- SMN (Servicio Meteorológico Nacional), 2016, Información climatológica ver estado (en línea), <http://smn.cna.gob.mx/es/informacion-climatologica-ver-estado/estado-ver>, consulta: junio de 2016.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*: Canada, Wiley Interscience, 3a ed., 1040 pp.
- Tejeda A., Acevedo F., Jáuregui E., 1989, *Atlas Climático del Estado de Veracruz: Universidad Veracruzana, Colección Textos Universitarios*, 150 pp.
- Toth, J., 1999, Groundwater as a geologic agent: an overview of the causes, processes, y manifestations: *Hydrogeology Journal*, 7, 1-14.
- Valler, A., Bertrand, C., Mudry, J., Bogaard, T., Fabiet, O., Baudement, C., Régent, B., 2015, Contribution of time-related environmental tracing combined with tracer test for characterization of a groundwater conceptual model: a case study at the Séchallienne landslide, western Alps (France): *Hydrogeology Journal*, 23, 17-1779.
- Viniegra-Osorio, 1965, Geología del Macizo de Tezcuilán y la Cuenca Cenozoica de Veracruz: *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 17, 101-163.
- WISER (Water Isotope System for Data Analysis, Visualization, and Electronic Retrieval), 2015, Monitoring programme (en línea), http://www.naweb.aea.org/naweb/IHS_resources_isohis.html, consulta: Julio de 2015.
- WRRC (Water Resources Research Center), 1995, *Field Manual for Water Quality Sampling*. Arizona, EE. UU., University of Arizona, College of Agriculture, 118 pp.

Manuscrito recibido: noviembre 9, 2015

Manuscrito corregido recibido: diciembre 8, 2016

Manuscrito aceptado: diciembre 31, 2016

5 A multi-tracer approach to delineate groundwater dynamics in the río Actopan basin, Veracruz state, Mexico

Hydrogeol J (2016) 24:1065–1080
DOI 10.1007/s10040-016-1445-4



REPORT

A multi-tracer approach to delineate groundwater dynamics in the Rio Actopan Basin, Veracruz State, Mexico

Juan Pérez Quezadas¹ · Victor M. Heilweil² · Alejandra Cortés Silva² · Luis Araguas¹ · María del Rocío Salas Ortega³

Received: 17 December 2015 / Accepted: 27 June 2016 / Published online: 21 July 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Geochemistry and environmental tracers were used to understand groundwater resources, recharge processes, and potential sources of contamination in the Rio Actopan Basin, Veracruz State, Mexico. Total dissolved solids are lower in wells and springs located in the basin uplands compared with those closer to the coast, likely associated with rock-water interaction. Geochemical results also indicate some saltwater intrusion near the coast and increased nitrate near urban centers. Stable isotopes show that precipitation is the source of recharge to the groundwater system. Interestingly, some high-elevation springs are more isotopically enriched than average annual precipitation at higher elevations, indicating preferential recharge during the drier but cooler winter months when evapotranspiration is reduced. In contrast, groundwater below 1,200 m elevation is more isotopically depleted than average

precipitation, indicating recharge occurring at much higher elevation than the sampling site. Relatively cool recharge temperatures, derived from noble gas measurements at four sites (11–20 °C), also suggest higher elevation recharge. Environmental tracers indicate that groundwater residence time in the basin ranges from 12,000 years to modern. While this large range shows varying groundwater flowpaths and travel times, ages using different tracer methods (¹⁴C, ³H/³He, CFCs) were generally consistent. Comparing multiple tracers such as CFC-12 with CFC-113 indicates piston-flow to some discharge points, yet binary mixing of young and older groundwater at other points. In summary, groundwater within the Rio Actopan Basin watershed is relatively young (Holocene) and the majority of recharge occurs in the basin uplands and moves towards the coast.

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10040-016-1445-4) contains supplementary material, which is available to authorized users.

Keywords Groundwater flow · Radiocarbon · Noble gases · Groundwater age · Mexico

✉ Juan Pérez Quezadas
pquezadas_10@yahoo.com

Introduction

The availability of groundwater resources for human use depends not only on the quantity and quality of water in residence at any given time, but also on the rate that water replenishes an aquifer (Healy et al. 2007). Dating of groundwater using environmental tracers can be used for both evaluating the rate at which the groundwater is replenished and to better understand flow and transport processes (Cook and Bohlen 2000). In mountainous terrain, the use of noble-gas thermometry can provide additional constraints on recharge zone elevation (Aeschbach-Hertig et al. 1999; Manning and Solomon 2007; Gardner and Heilweil 2014). Most groundwater samples from both springs and production wells with long screened intervals represent mixtures of multiple flow paths

¹ Programa en Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Campus Juriquilla, Blvd. Juriquilla No. 3001, Querétaro 76230, Mexico
² US Geological Survey, 2729 Camino Cienega, Salt Lake City, UT 84119, USA
³ Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán 04510, Mexico, D.F., Mexico
⁴ Isotope Hydrology Section, International Atomic Energy Agency, Vienna International Centre, PO Box 180, 1400 Vienna, Austria
⁵ Centro de Ciencias de la Tierra, Universidad Veracruzana, Francisco J. Murguía 207, Col. Emiliano Zapata, Xalapa, Veracruz, Mexico, C.P. 91090

The combination of tracers reflecting different timescales is both a powerful and necessary approach when studying residence times of groundwater following varying pathways and having a wide range of travel times (Plummer et al. 1993; Newman et al. 2010). Combining the measurements of two or more different tracers with very different dating ranges can make the presence of such mixtures obvious by showing discrepant ages (IAEA 2013). This has been particularly useful in studies for evaluating binary mixtures of recent (<60 years) and older (>1,000 years) groundwater in fractured or karstic bedrock aquifers (Yager et al. 2013; Heitwer et al. 2014).

The Rio Actopan Basin extends over 2,000 km² in the central part of the Veracruz State, Mexico. The center of the basin is located 19°32'5.11" latitude north and 96°41'39.89" longitude west; between 2,110,000 and 2,180,000 UTM latitude N (Fig. 1). Its shape is elongated in an orientation north-west to southeast (approximately 90 km long) and narrower from northeast to southwest (approximately 20 km wide). It is bounded on the east by the Gulf of Mexico and to the west by the Sierra Madre Oriental. The topographic relief is variable and characterized by two main areas: a lower-elevation lower-gradient sector along the coast, and a higher-elevation steeper sector situated in the Sierra Madre Oriental Mountains (Tejeda et al. 1989). The altitudinal gradient is extremely large in this short distance, rising from sea level at the Port of Veracruz to 4,220 m above sea level (masl) at the peak of the extinct Cofre de Perote volcano in less than 70 km. As expected, the stable-isotope ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) gradient and precipitation patterns in the study area are greatly influenced by these topographic features (Pérez-Quezadas et al. 2015).

Due to the relative abundance of surface water in the Rio Actopan Basin, previous studies on groundwater dynamics and (or) water quality aspects in the study area have been limited. A CONAGUA (2002) study found that the unconsolidated alluvial aquifer located in the coastal area in the eastern part of the basin was partially recharged by the Actopan River, as indicated by observed streamflow losses at the hydrographic stations of Idolos, Actopan and Naranjillo. A study of several springs in the vicinity of the Emiliano Zapata municipality showed that the occurrence of springs is controlled by the lithological contrast of the different geological units (Salas-Ortega 2010).

The objective of this study was to identify recharge zones, directions of groundwater flow, and groundwater ages (transit time) in the Rio Actopan Basin using water chemistry and environmental tracers. Such information would provide a better understanding of the processes controlling regional groundwater occurrence, pathways, and interactions with surface water. In particular, the data collection and interpretation in this study were focused on testing the hypotheses that (1) the groundwater within the watershed is relatively young, indicating an active flow system in highly permeable aquifers driven by large hydraulic gradients; and (2) the majority of

recharge to the groundwater system occurs in the upland part of the watershed and moves towards the coast.

Study area

Climate and precipitation

The climate within the study area varies from "tropical wet-and-dry" (average annual temperature > 18 °C and more than 150 mm precipitation during the summer months) at the Port of Veracruz to "humid subtropical" (average temperature > 10 °C during the warmest months and more than 1,200 mm of rain during the wet season) in the Sierra Madre Oriental mountains (Geo-Mexico 2014). The maximum monthly air temperature occurs during May and June. Mean annual air temperature at 3,100 masl is 9.6 °C, at 1,400 masl is 18.3 °C and at sea level is 25.6 °C (Hernández López 2012). The seasonal variation of temperature at three weather stations is 4 °C at 3,000 masl, 8 °C at 1,400 masl, and 6 °C at sea level. The primary controls on the local climate within the study area are both topography and the atmospheric circulation systems prevailing during the different seasons (Mosño and Garcia 1973). These factors result in the occurrence of a rainy season during summer and autumn. Although the study area is located within the tropics, the precipitation regime is also affected by mid-latitude phenomena such as extratropical cyclones (Jones et al. 2003). About 80 % of total annual rainfall occurs between June and October. It is also interesting to note that the monthly amount of precipitation during the rainy season is similar for both high- and low-elevation stations (Tembladeras and Port of Veracruz, respectively). While rainfall during the months of July and August exceeds 300 mm at both these stations, precipitation during the same months at Xalapa is less than 200 mm. It is theorized that a local vertical circulation pattern caused by a barometric pressure anomaly causes a microclimate that brings drier air to the Xalapa area during the summer months (Pérez-Quezadas et al. 2015).

There is also a large inter-annual variability in total rainfall within the study area. Total annual rainfall varied from 1,206 to 2,076 mm at the station in Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP), during 1962–1988. This station was located at coordinates 19°12'00" latitude N and 96°07'48" longitude west in Port of Veracruz. This variation in the precipitation is associated with global phenomena such as El Niño–Southern Oscillation (ENSO; Rasmusson and Wallace 1983), and La Niña (the negative phase), resulting in excess rain in some parts of the state of Veracruz during the summer (Magaña et al. 2003). The Pacific Decadal Oscillation (PDO; Mantua et al. 1997), in its negative phase, can also induce excessive rain in southern portion of the state of Veracruz (Méndez-González et al. 2010). Lastly, the Atlantic

seasonality variation in the isotopic composition of precipitation of about 130 ‰ for $\delta^2\text{H}$ and 18 ‰ for $\delta^{18}\text{O}$, with more isotopically depleted precipitation during the rainy season. This observation is consistent with the historical isotope records of the Port of Veracruz GNIP station, which was operated from 1962 to 1987. Recently, Pérez Quezadas et al. (2015) found an $\delta^{18}\text{O}$ isotopic gradient in precipitation within the Rio Actopan Basin of -2.1‰ km^{-1} from the sea level to about 4,200 masl. That study also identified an inverse relationship between monthly precipitation amount and $\delta^{18}\text{O}$, with rainfall during the wet summer season (June–October) depleted by up to -5‰ , compared with rainfall during the dry winter season, based on historical (1962–1988) data from the Port of Veracruz.

Geology of the Rio Actopan Basin

The geological framework of the Rio Actopan Basin has been recently delineated by the Servicio Geológico Mexicano (2007a, b; 2010). The oldest rocks cropping out in the basin are of Mesozoic and Tertiary age, overlain by alkaline volcanic rocks of the Miocene (Campo Volcánico Palma Sola), followed by volcanic rocks of the Pliocene, and the more recent Quaternary magmatic rocks of the Trans-Mexican Volcanic Belt (Fig. 1).

The pre-volcanic basement of the area is formed by limestones and other carbonate rocks of the Upper Mesozoic (Cretaceous), locally known as the Guzmantla Fm (Vintegra-Osorio 1965). These formations have been assigned to the Tortonian age and were deposited in a continental platform depositional environment. In the southern part of the study area, marly rocks, lites and carbonaceous mudstones have been reported and dated as Late Cretaceous Campanian-Maastrichtian (Servicio Geológico Mexicano 2010).

In the northern part of the basin, the dominant geological feature is Palma Sola volcanic field, which is part of the Western Alkaline Province. In this region, andesitic rocks of the middle Miocene are overlain by pyroclastic flows that have been dated by Negendank et al. (1985) and López-Inflanzón (1991) as Miocene. The northwestern part of the basin is dominated by upper Pliocene to early Pleistocene andesite and andesitic tuffs. Outcrops of these andesitic tuffs have a typical thickness of several tens of meters and are located at elevations ranging from 1,000 to 3,000 masl. In the center of the basin, (northeast of the city of Xalapa) there are outcrops of late Pliocene rhyolitic ignimbrite (Morales-Barrera 2009). This is overlain by Pliocene and Pleistocene andesite-andesite tuffs, which outcrop further north.

A major feature of the Quaternary deposits in the Rio Actopan Basin is an extensive formation of massive, recrystallized Pleistocene travertine. This formation is discordantly positioned over the Cretaceous limestones. In

the west and central parts of the basin, the most prominent and geologically recent feature is the monogenetic volcanic field of Xalapa, which is formed by 59 volcanic structures extending over 2,400 km^2 (Fig. 1). Holocene alluvial deposits and colluvial sediments along the main river channels are the most recent formations in the basin (Rodríguez et al. 2010).

Hydrogeological setting

Synthesizing published geological information, five main hydrogeologic units are proposed for the Rio Actopan Basin groundwater system: (1) Quaternary alluvial deposits up to about 300 m in thickness (CONAGUA 2002), (2) Quaternary volcanics (including the volcanic field of Xalapa, with variable thickness up to tens of meters; Rodríguez et al. 2010), (3) Pliocene ignimbrites about 80 m in thickness (Morales-Barrera 2009), (4) Pliocene and Pleistocene andesitic tuffs and andesites up to about 500 m in thickness (Gómez 2002), and (5) a unit composed of both Pleistocene travertine (several meters in thickness) and Cretaceous limestone (more than 500 m in thickness; Santamaría-Orozco et al. 1990).

Most groundwater extraction occurs in the coastal area, usually from wells with total depths less than 150 m. These high-yielding wells are screened in the unconfined Quaternary alluvial aquifer comprised of gravels and sands; nearest the coast, these deposits also contain clays. The transmissivity of this unit ranges from 1 to $95 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (CONAGUA 2002). In contrast to wells located primarily at lower elevations, most of the spring discharge emanates higher up in the basin from the Quaternary volcanics, which have high permeability resulting from both fractures and lava-flow structures. These springs have flow rates of up to several m^3/s . In the center of the basin, especially in areas with abundant andesitic tuffs, some springs likely discharge from perched aquifers. The Pliocene ignimbrites are less fractured, resulting in springs with smaller flow rates, often less than 5 L/s. The deepest well in the basin (V29, 200 m depth) is located in this formation. No springs with significant flow rates have been identified in the areas dominated by the Pliocene and Pleistocene andesitic formations. Major springs V28 and V20 (discharging up to 1 m^3/s), along with well V54, are located in the combined Pleistocene travertine and Cretaceous limestone formations (Table 1). The limestone has differing amounts of karstification, caused by variable fracturing and dissolution features.

Major tectonic structures (fault lineaments) within the Rio Actopan Basin are aligned along the SE–NW direction (Fig. 2). Many springs are located either along these structures or in areas of steep hydraulic gradients, usually discharging into rivers and streams. In some cases, major springs are

Table 1 Site information for groundwater sampling during 2013 in the Río Autopan Basin, Veracruz, Mexico. Analysis Types: C/I indicates chemistry and stable isotope ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) results presented in Table S1 of the ESM; T/C indicates tritium (^3H) and carbon isotope (^{13}C , $\delta^{13}\text{C}$) results presented in Table S2 of the ESM; CFC indicates CFC-11, CFC-12, and CFC-113 results also presented in Table S2 of the ESM; NG indicates noble gas (He , Ne , Ar , Kr , Xe) results presented in Table S3 of the ESM

Site No.	Site type	Site name	Hydrogeologic unit of discharge	Date (dd/mm/yyyy)	Latitude	Longitude	Elevation (masl)	Analysis types
V05	Spring	Paso de San Juan	Pliocene Igmbrites	05/07/2013	19°35' 27.0"	96°52' 39.0"	950	C/I, T/C
V08	Spring	El Descabezadero	Quaternary Volcanics	04/25/2013	19°32' 04.4"	96°41' 40.4"	366	C/I, T/C, CFC
V09	Spring	El Nacimiento Almojonga	Quaternary Volcanics	04/23/2013	19°35' 02.0"	96°41' 08.0"	822	C/I, T/C, CFC, NG
V10	Spring	Tepetlan	Pliocene/Pleistocene Andesite-Andesite Tuff	05/07/2013	19°40' 45.9"	96°47' 34.7"	1246	C/I
V12	Spring	Tepitpepec	Pliocene/Pleistocene Andesite-Andesite Tuff	05/08/2013	19°39' 56.8"	96°40' 05.7"	700	C/I
V14	Spring	La Cafada Xomula	Pliocene/Pleistocene Andesite-Andesite Tuff	05/08/2013	19°42' 20.9"	96°43' 39.9"	1450	C/I
V15	Spring	El Castillo	Quaternary Volcanics	04/23/2013	19°32' 42.7"	96°52' 13.7"	1450	C/I, T/C, CFC, NG
V18	Spring	Loma de Rogel	Pliocene Igmbrites	05/07/2013	19°33' 01.7"	96°48' 02.1"	609	C/I, T/C
V20	Spring	Pocinas Cumbre	Cretaceous Limestone	05/09/2013	19°23' 06.8"	96°38' 46.0"	110	C/I
V28	Spring	Balneario Carrizal	Cretaceous Limestone	04/24/2013	19°19' 14.5"	96°37' 44.7"	195	C/I, T/C, CFC
V51	Spring	Tongomapa 24 de Junio	Pliocene/Pleistocene Andesite-Andesite Tuff	04/25/2013	19°39' 53.3"	96°39' 24.5"	1688	C/I, T/C, CFC, NG
V52	Spring	El Encanal	Quaternary Volcanics	05/06/2013	19°35' 17.2"	97°03' 58.5"	2615	C/I
V53	Spring	El Arellano	Pliocene/Pleistocene Andesite-Andesite Tuff	05/10/2013	19°41' 53.2"	96°59' 36.1"	2215	C/I
V55	Spring	Viqueros I	Quaternary Volcanics	09/14/2013	19°28' 04.6"	96°49' 04.7"	978	C/I
V56	Spring	Tangerina	Quaternary Volcanics	05/11/2013	19°34' 40.7"	96°34' 58.7"	1439	C/I
V19	Well	Dos Ríos	Pliocene Igmbrites	04/23/2013	19°29' 06.2"	96°48' 06.4"	980	C/I, T/C, CFC
V33	Well	Espanain Juñeros	Quaternary Alluvial	04/24/2013	19°29' 01.4"	96°27' 58.6"	71	C/I, T/C
V36	Well	San Rafael	Quaternary Alluvial	04/24/2013	19°24' 52.0"	96°29' 23.6"	10	C/I, T/C, CFC, NG
V37	Well	Cardel I	Quaternary Alluvial	04/24/2013	19°22' 01.9"	96°20' 19.7"	10	C/I, T/C
V54	Well	Huani Vista	Cretaceous Limestone	05/15/2013	19°22' 59.4"	96°34' 32.9"	274	C/I, T/C

located in the headwaters of smaller catchments, contributing to the formation of perennial stream flow. The predominant groundwater flow direction in the Quaternary alluvial aquifer near the coast is from west to east, as shown by the potentiometric contours of Fig. 2. These contours are based on water-level data provided by the Comisión Nacional del Agua.

Methods

Hydrochemical and stable isotope contents were determined from a number of samples collected from springs, wells, rivers and sea water as part of an initial reconnaissance study during 2012. Based on the results of the previous study, 15 springs

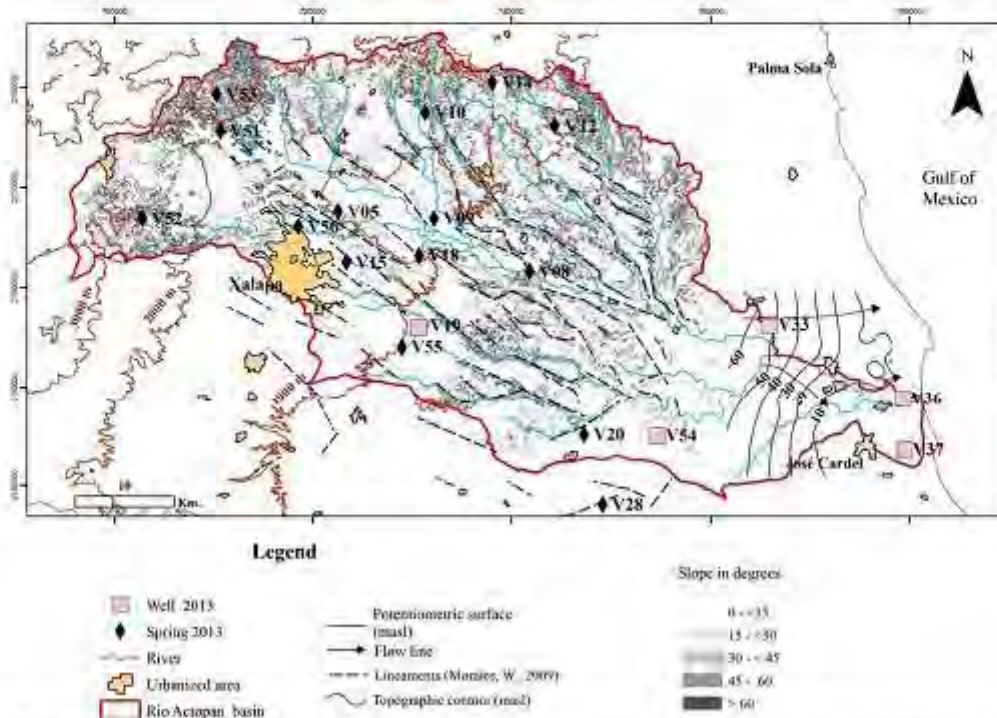


Fig. 2 Spatial relationship observed between major tectonic structures (lineaments) and the location of springs and wells in the Rio Actopan Basin. The location of springs is partly controlled by the presence of these lineaments and locally steep topographic slopes ($>30^\circ$). Hydraulic

groundwater-level contours near the coast show the predominant west-east direction of groundwater flow, controlled by both the general topography gradient and well production near José Cardel. Modified from Morales-Barrera (2009)

and 5 wells were selected for hydrochemistry and stable isotopes (Table 1). From this group, a subset of seven springs and five wells were selected for analysis of tritium (^3H), carbon-14 (^{14}C) and carbon-13 (^{13}C), and a subset of five springs and two wells were selected for chlorofluorocarbon (CFC) analysis (CFC-11, CFC-12, CFC-113 and noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe), but the noble-gas samples from three sites were contaminated. The selection criterion was based on sampling groundwater discharging from different hydrogeological units. In addition, 14 precipitation samples were collected during 2007 and 2008 for ^3H analysis.

Water samples were directly collected from the springs and wells at the first access point (before the addition of chlorine). These waters are commonly used for domestic supply and agricultural uses; the wells are typically pumped on a daily basis. Although the springs are perennial, the flow rate usually decreases up to 50 % during the dry season. Peristaltic pumps were used for the collection of spring samples. Samples for cation analyses were filtered using 0.45- μm filters and

acidified with concentrated HNO_3 . Temperature, pH, alkalinity and electrical conductivity were measured at all sampling points using standard field methods.

Chemical analyses were carried out at the Laboratorio de Química Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), by ICP-OES for cations and ion chromatography for anions. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopic ratios, expressed as per mil deviations versus VSMOW, were determined at the Laboratorio de Espectrometría de Isótopos Estables del Instituto de Geología, UNAM, using a Gas Bench II coupled to a mass spectrometer stable isotope Thermo Finnigan MAT 253. Final $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ results were obtained after normalization in the VSMOW-SLAP scale, following the procedure outlined by Coplen (1990) and Wegner and Brand (2001). Radiocarbon and $\delta^{13}\text{C}$ analyses of total dissolved inorganic carbon (TDIC) were carried out at the Groningen University, Centre for Isotope Research (The Netherlands), by accelerator mass spectrometry (AMS). Measurement accuracy by AMS is typically in the range of 0.2–0.5 percent modern carbon

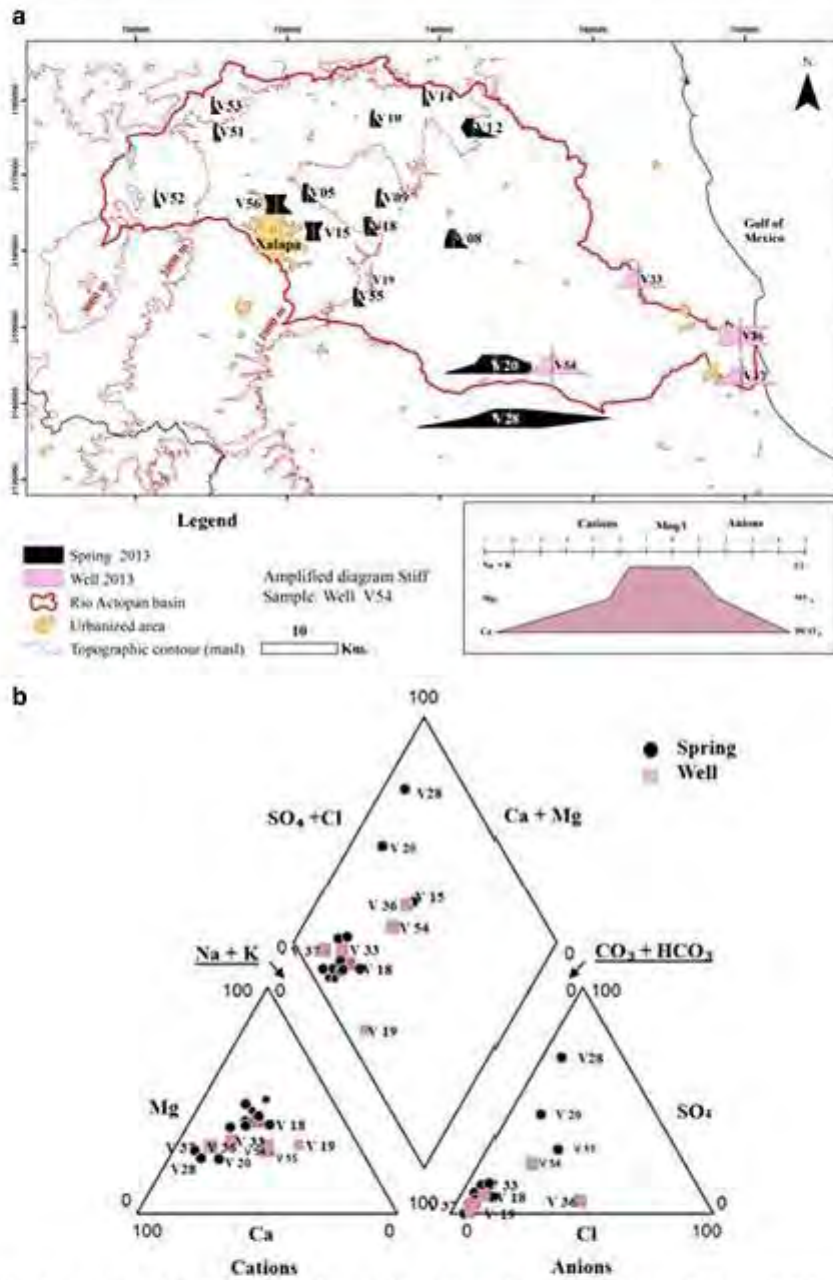


Fig. 3 a Map showing the spatial distribution of the hydrochemical facies of groundwater in the Rio Actopan Basin using Stiff diagrams. b Piper diagrams for the samples collected in 2013

(pmC) for ^{14}C and about $\pm 1.0\%$ for $\delta^{13}\text{C}$. Tritium analyses were carried out by HYDROSYS, Hungary, and the Isotope Hydrology Laboratory of the International Atomic Energy Agency (IHL-IAEA), Vienna (Austria), using electrolytic enrichment and a low-level liquid scintillation analyser, with a detection limit of 0.1 tritium units (TU) and uncertainty of $\pm 0.1\text{--}0.2$ TU.

Analysis of dissolved noble gases from water samples was done at IHL-IAEA using dedicated static mass spectrometers for the determination of noble gas concentration and isotope abundances of noble gases dissolved in groundwater samples. Samples were collected in the field using standard 80-cm long \times 1-cm diameter copper tube samplers. CFCs were collected in specifically designed brown glass bottles and also analysed at IHL-IAEA in triplicate samples by a dedicated gas chromatographic system.

Results

Field parameters and major-ion chemistry

Table S1 of the electronic supplementary material (ESM) summarizes the results of field parameters and major-ion chemistry from samples collected from wells and springs in April and May 2013. Water temperature in springs ranged from 13 to 38 °C. The coolest temperature was measured in Spring V52, located at an elevation of 2,613 masl. The warmest temperature was measured in the thermal spring V28, located at 200 masl, indicating the existence of deep groundwater circulation. Most wells in the coastal plain had temperatures ranging from 23 to 30 °C, similar to the long-term mean annual air temperature in the area. Five hydrogeological samples have charge balances above 10 % which could be due to (1) analytical errors in the concentration determination or (2) ionic species having significant concentration levels that were not included in the analysis (Freeze and Cherry 1979).

The lowest specific conductance (SC) values are found in springs located at higher elevations (e.g. 52 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at V52) and the highest value (1,550 $\mu\text{S}/\text{cm}$) is from the thermal spring V28 closer to the coast, likely indicative of the degree of rock/water interaction due to varying flowpaths and geology. SC in the wells in the coastal plain ranges from 142 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in V19 located 10 km southeast of Xalapa to 890 $\mu\text{S}/\text{cm}$ in V36, located at a short distance from the Actopan River and the coast. A similar trend is observed with chloride, ranging from less than 2 mg/L at high-elevation springs such as V51, V52, and V53 to 51 mg/L at V28. Cl concentrations in wells range from 2.6 mg/L in V19 (southeast of Xalapa) to 138 mg/L in V36 (along the coast). Nitrate concentrations in water from most wells and springs are below the 10 mg/L drinking-water standard, but two springs (V15 and V54) and one well (V37)

exceed this with concentrations up to 44 mg/L; all three locations are near or downgradient of urban centers.

Piper and Stiff diagrams (Fig. 3) show that most groundwaters are classified as bicarbonate type (Na, K, Mg, or Ca), except thermal spring V28, which can be classified as calcium-sulfate type, and well V36, which has a sodium-chloride component. Spring V28 emanates from an outcropping limestone formation, but likely represents discharge from the deep regional groundwater flow based on its high temperature and sulphate concentration (700 mg/L). Well V36, located near the coast, seems to be a mixture of both calcium-bicarbonate and sodium-chloride types, perhaps indicating saltwater intrusion.

Stable isotopes

Stable-isotope analyses of springs and wells sampled in 2013 indicate a meteoric source of groundwater within the Rio Actopan Basin. Figure 4b ($\delta^{18}\text{O}$ versus $\delta^2\text{H}$) illustrates that these samples plot along both the global meteoric water line (GMWL), $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig 1961) and the local meteoric water line (LMWL), $\delta^2\text{H} = 7.44 \delta^{18}\text{O} + 7.3$ (Pérez Quezadas et al. 2015). The $\delta^{18}\text{O}$ values of the 15 springs range from -7.1 to -9.6% ; $\delta^2\text{H}$ values range from -45.3 to -64.4% (Table S1 of the ESM). The isotopic values are more enriched for the five wells in the coastal plain, ranging from -5.5 to -7.3% for $\delta^{18}\text{O}$ and -36.5 to -48.5% for $\delta^2\text{H}$ (Table S1 of the ESM).

Figure 4 shows the relation between $\delta^{18}\text{O}$ and elevation of the site sampled, which is generally consistent with a previously published isotopic elevation gradient for precipitation in the Rio Actopan Basin (Pérez Quezadas et al. 2015). All of the springs above 1,400 masl, however, are slightly enriched compared with precipitation. This indicates some preferential recharge of isotopically enriched precipitation that is characteristic of the drier winter months, perhaps because of reduced evapotranspiration during this cooler period. Conversely, many of the springs and wells at elevations below 1,200 masl are slightly depleted compared with precipitation; this may be explained by recharge to these sites occurring at higher elevations in the watershed.

Carbon-14

Measured ^{14}C from 12 springs and wells ranged from about 12 to 96 pmC; $\delta^{13}\text{C}$ ranged from -3 to -19% VPDB (Table S2 of the ESM). Figure 5 shows ^{14}C (along with tritium) at several springs and wells along a NW–SE cross-section. Typical values are greater than 80 pmC in the upper part of the basin (spring V51) and less than 20 pmC in the coastal plain (well V54 and spring V28, both located in limestone formations). The Fontes and Garnier (1979) model was used to calculate the age using both ^{14}C and $\delta^{13}\text{C}$. This is a hybrid

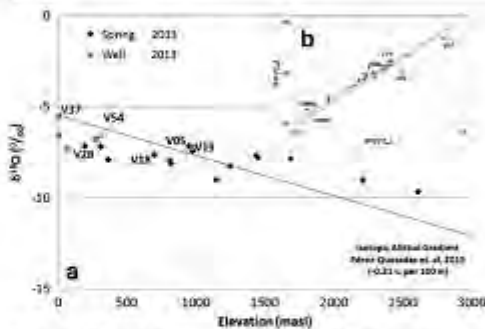


Fig. 4 a $\delta^{18}\text{O}$ contents of springs and wells in the Rio Actopan Basin compared to the isotopic elevation gradient of precipitation estimated by Pérez Quiroz et al. (2013). b The relationship between $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values of spring and well samples and their position with respect to the global and local meteoric water lines (GMWL, LMWL, respectively)

of the Ingerson and Pearson (1964) model and Tøgers (1975) model, combining both chemical and isotopic data to correct for exchange reaction effects on ^{14}C activity. It considers a two-stage evolution of recharge waters, using $\delta^{13}\text{C}$ to account for isotopic exchange with CO_2 in the unsaturated zone and isotopic exchange with carbonate rocks in the saturated zone. A chemical mass balance is performed similar to Tøgers, with a provision for base exchange, to define the mass of carbon dissolved from inorganic sources (Plummer et al. 1994).

It is assumed that the corrected initial ^{14}C of infiltrating precipitation was 100 pmC (no bomb-pulse water) because measured values were less than or equal to 96 pmC, even for those having modern (post 1950s recharge) concentration of other environment tracers. Regarding isotopic exchange in the saturated zone, no published information was available for $\delta^{13}\text{C}$ of aquifer carbonates within the study area. A range of values from -2.0 to $+2.0$ ‰ was tested, with values of $+1.5$ ‰ producing ^{14}C corrected ages most consistent with high tritium concentration (>0.5 TU) and the presence of CFCs at four springs (V15, V09, V51, and V08). For isotopic exchange in the vadose zone, soil zone $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ was estimated by assuming that the predominant natural vegetation in the upland areas contributing to all of the springs and two higher elevation wells (V54 and V19)

is primarily C3 plants (respiting more isotopically depleted $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, with end-member values ranging from about -17 to -30 ‰). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ of the four young springs was individually adjusted within a range of about -17 to -30 ‰ until the corrected ^{14}C ages were modern (less than 100 years). Then the average $\delta^{13}\text{C}$ value for these four sites (-19.4 ‰) was used for three other springs (V28, V05, V18) and the two higher elevation wells (V19, V54), which all have low tritium (<0.3 TU). Similar to the group of springs with modern water, the group of lower elevation wells (V33, V36 and V37) all have high tritium (>0.5 TU) and, therefore, individual $\delta^{13}\text{C}$ values for each site were determined so that the corrected ^{14}C ages were modern (less than 100 years). The resulting “calibrated” $\delta^{13}\text{C}$ values were less depleted for these three wells (-11.7 to -15.7 ‰), consistent with the dominance of C4 plants ($\delta^{13}\text{C}_{\text{C}_4}$ of -10 to -16 ‰) such as sugar cane in agricultural areas in the lower part of the watershed. With these assumptions, corrected piston-flow ^{14}C ages of the three springs and two wells with low tritium (<0.3 TU) are all Holocene (about 5,000 years for spring V28, about 3,000 years for spring V05; about 500 years for spring V18; about 11,000 years for well V19; and about 7,000 years for well V54).

Tritium

Measured ^3H from 12 springs and wells ranged from about 0 to 1.9 TU (Table S2 of the ESM; Fig. 5). ^3H from precipitation samples collected in 2007 and 2008 ranged from 1.4 to 2.5 TU, with a mean value of 1.8 TU ($n=14$). Comparison of groundwater concentration with corrected ^{14}C age (Fig. 6) shows that the ^3H results are consistent with ^{14}C results, with two distinct groups: (1) older waters having ^{14}C ages of about 3,000–11,000 years (sites V05, V19, V28, V54) with ^3H values of less than 0.3 TU; and (2) younger waters having ^{14}C ages of 30–500 years (sites V08, V09, V15, V18, V33, V36, V37, V51) with ^3H values of 1.0–0.5 TU.

Noble gases

Noble gas concentrations from three springs and one well (Table S3 of the ESM) were analyzed to evaluate recharge conditions, estimate excess air, and for dating

Fig. 5 Cross-section along a NW–SE line showing the tritium and radiocarbon activities expressed as tritium units (TU) and pmC, respectively. See Fig. 1 for location of the cross-section

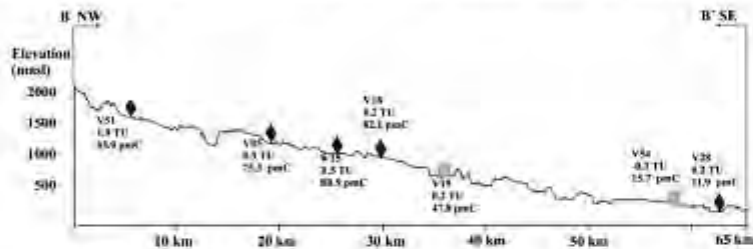
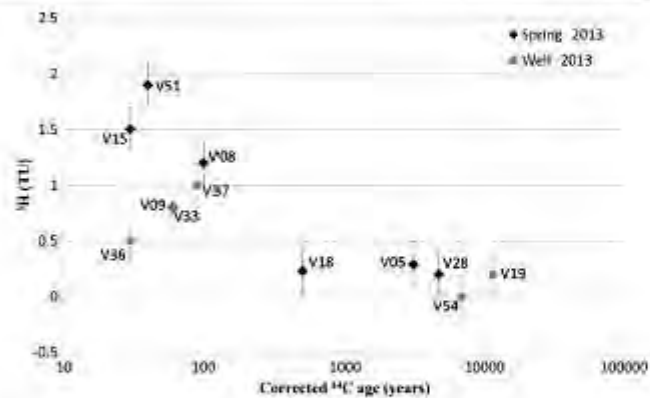


Fig. 6 ^3H compared with corrected ^{14}C age (log scale) for groundwater sites in the Rio Actopan Basin. Maximum analytical uncertainty in the tritium activity is $\pm 0.2\text{ TU}$



using the tritium/helium method ($^3\text{H}/^3\text{He}$) and terrigenic helium production ($^4\text{He}_{\text{ter}}$). Both the unfractionated air (UA; Stute and Schlosser 2000) and closed equilibrium (CE; Aeschbach-Hertig et al. 1999) models were used to fit concentrations of Ne, Ar, Kr, and Xe to theoretical values. These models evaluate recharge temperature governed by Henry's Law solubility (plus excess air) of dissolved gases entering the water table in the recharge zone using the χ^2 goodness of fit test with the excel-based "CafeAge" program (provided by Dr. Kip Solomon of the University of Utah, USA). Results of the simpler UA model are reported for this study because it produced good fits of less than a χ^2 probability threshold ($P < 5\%$) of 6.0 based on 2 degrees of freedom assuming four measured gases and the two parameters of recharge temperature and excess air.

While stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) indicate the source elevation of precipitation, they are unable to differentiate between recharge occurring at higher elevation versus surface-water runoff and recharge at lower elevation. Because the solubilities of noble gases are temperature-dependent, they can record the water temperature at which infiltration enters the aquifer, providing additional information on the elevation of the recharge zone. Because of the co-dependence of recharge elevation and recharge temperature, noble-gas recharge temperatures were calculated for both the elevation of sampling site (T_{site}) and the maximum possible elevation of the water table within the watershed of 2,500 masl (T_{max}). The maximum water-table elevation is based on the elevation of the highest springs within the watershed. The most-probable recharge elevation for each site was then determined as the intersection of the ($T_{\text{site}}/T_{\text{max}}$) line with the groundwater temperature lapse rate (Manning and Solomon 2003). Recharge temperatures ranged from about 11–20 °C (Fig. 7; Table S3 of the ESM). These recharge temperatures are consistent with high-elevation (>1,000 m) recharge. Also, excess

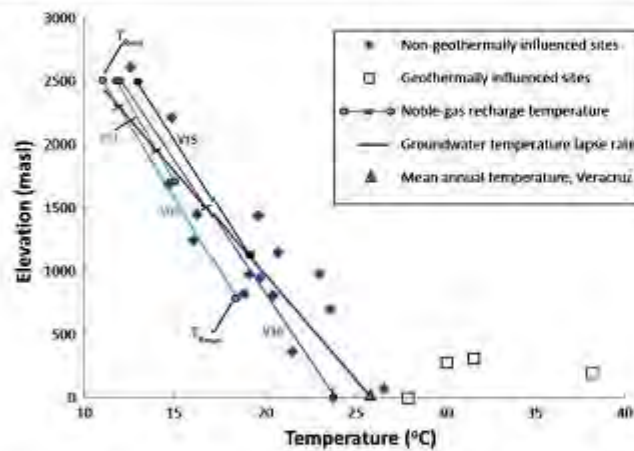
neon (ΔNe), an indicator of trapped air caused by water-table fluctuations in the recharge zone, ranged from 0 to about 30 %, indicating small to moderate amounts of additional gas dissolution during recharge.

The groundwater temperature lapse rate (about 6 °C per km) in this study is higher than one previously reported based on spring temperatures in the Wasatch Mountains of Utah, USA (Manning and Solomon 2003) but lower than those reported for other tropical areas, including the Cape Verde Islands, West Africa (Heldeweg et al. 2012); it is within the range of atmospheric temperature lapse rates for the Cascade Mountains of Washington, USA (Minder et al. 2010). While groundwater lapse rates measured from springs do not account for the conversion of gravitational potential energy to heat through viscous dissipation of about 2 °C per km (Manga and Kirchner 2001), the lapse rate for the Rio Actopan watershed is consistent with the mean annual air temperature at the port of Veracruz of about 23.6 °C (Hernández López 2012).

$^3\text{H}/^3\text{He}_{\text{ter}}$ and $^4\text{He}_{\text{ter}}$

The noble gas analyses also provided measurements of total helium (He) and helium isotope ratios ($^3\text{He}/^4\text{He}$; Table S3 of the ESM). Using the equilibrium (plus excess air) solubility of the noble gases (Ne, Ar, Kr, Xe), along with measured He and $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio, terrigenic helium ($^4\text{He}_{\text{ter}}$) was calculated using "CafeAge" for the four sites with noble-gas data. $^4\text{He}_{\text{ter}}$ accumulation occurs with time as ^4He is produced as a byproduct of uranium and thorium decay in the aquifer matrix. Although this is only a qualitative indicator of groundwater ages between 10^3 and 10^6 years, older groundwater in an aquifer having uniform ^4He production rates would typically have higher $^4\text{He}_{\text{ter}}$ than younger groundwater (Solomon 2000). Calculations made for this study assume a terrigenic $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio of 2.8×10^{-8} , a value commonly used for crustal helium production during U/Th decay (Solomon 2000). While the

Fig. 7 Comparison of elevation in measured spring temperatures and calculated noble-gas recharge temperatures (T_R). The groundwater temperature lapse rate was calculated from measured spring temperatures for the sites not influenced by warm geothermal circulation. The most probable T_R is the intersection of the groundwater temperature lapse and the line between T_{obs} and T_{mean} for each site



actual ratio may be lower in the Rio Actopan study area because of volcanism, there are no published data to support this. Using $^3\text{H}/^4\text{He}$ ratio of 2.8×10^{-6} , $^4\text{He}_{\text{ex}}$ concentrations at the four sites ranged from 6.7×10^{-11} to 4.9×10^{-10} ccSTP/g (Table S3 of the ESM), relatively small values that would be even less if a larger $^3\text{H}/^4\text{He}$ ratio were used. The lower two values from V09 and V51 (2.2×10^{-10} and 6.7×10^{-11} cc(STP)/g, respectively) are insignificant (essentially zero). All four sites are assumed to contain primarily young water based on their corrected ^{14}C ages of only 30 to 60 years. Sites having older ^{14}C ages in the Rio Actopan Basin such as at V19, V28, and V54, may contain higher amounts of terrigenous helium, but were not sampled for noble gases during this study.

Chlorofluorocarbons

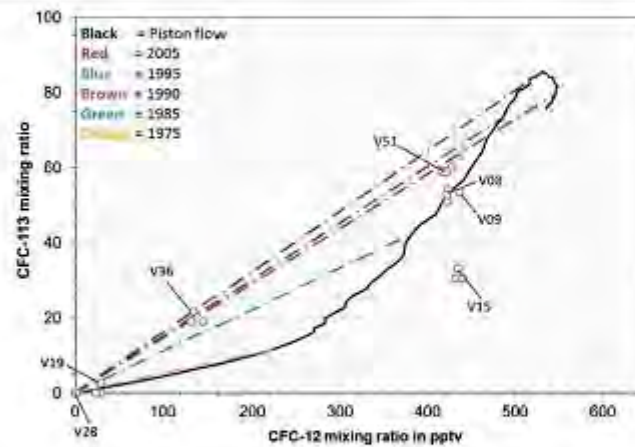
Using the estimated recharge temperature, elevation, and excess air calculated from noble gases, measured chlorofluorocarbon (CFC) concentrations were converted to equivalent atmospheric concentrations (pptv) for age determination using the US Geological Survey (USGS) Reston Groundwater Dating Lab's CFC age calculator (Excel). The excess air used for four sites with noble gases (V09, V15, V36, V51) ranged from 0.02 to 2.6 cc/kg. The average value of 1 cc/kg was used for the other three sites without noble gases (V08, V19, V28). Calculated piston-flow ages were not very sensitive to the amount of excess air; for example, at the three sites without noble-gas derived excess air, an order of magnitude increase (to 10 cc/kg) changed the age by less than 0.5 years. Piston-flow years range from pre-1950s to the late 1980s (Table S2 of the ESM). The tracer-tracer plot of CFC-12 versus CFC-113 (Fig. 8) confirms piston-flow recharge conditions for springs V08 and V09, which were likely recharged in the late 1980s. Slightly older piston-flow ages for V08 and V09 determined from CFC-11, and for V15

determined from CFC-113 may be due to preferential bacterial anaerobic sulfate-reducing biodegradation of CFC-11 and CFC-113 (Plummer and Busenberg 2000). The tracer-tracer plot indicates that well V36 and spring V051 contain mixtures of young and older water. Assuming a binary mixing model, V36 contains about 25 % modern water recharged between 1985 and 1995 and 75 % recharge occurring more than 50 years ago. V51 contains about 80 % recent recharge (2013) and 20 % recharge occurring more than 50 years old. Young corrected ^{14}C ages for both V36 and V51 (Table S2 of the ESM) indicates that the "old" groundwater component at these sites is less than hundreds of years old. The tracer-tracer plot shows that both V19 and V28 have primarily pre-modern water. This is consistent with older ^{14}C ages (about 12,000 and 5,000 years respectively) and low tritium (0.2 TU) for these sites.

Discussion: comparison of $^3\text{H}/^4\text{He}$ and CFC ages

For the sites such as V36 and V51 containing binary mixtures of younger and older groundwater, the $^3\text{H}/^4\text{He}$ age should theoretically be similar to the age of the young component determined by CFCs and younger than the CFC piston-flow age. This is because the $^3\text{H}/^4\text{He}$ age is determined by the amount of parent (^3H) relative to its daughter (^4He), the product of radioactive decay. This ratio remains unchanged even when diluted by older tritium-free water. In contrast, an "apparent" piston-flow CFC age would get older when diluted by older CFC-free water. This is true for spring V51, with a $^3\text{H}/^4\text{He}$ age of 4 ± 0.5 years and young component of the binary CFC-12/113 mixing model recharged within 1 year of sampling, compared with piston-flow CFC ages of 25–28 years. But this is not true for well V36, which has a $^3\text{H}/^4\text{He}$ age of 39 years (recharge in 1974) which is similar

Fig. 8 Comparison of CFC-12 and CFC-113 equivalent atmospheric concentrations for groundwater in the Rio Actopan Basin, Veracruz, Mexico



to the piston-flow CFC age of 33–42 years, yet older than the young component age of 18–28 years for the binary mix based on CFC-12 and CFC-113. It is likely, therefore, that some tritiogenic ^3He was lost, either due to degassing at the spring orifice or during the sampling process. Such gas loss may also explain the discrepancies for springs V09 and V15, both having piston-flow recharge rather than binary mixtures with younger $^3\text{H}/^4\text{He}$ ages (10 and 4 years, respectively) than the piston-flow CFC-12 ages (mid-1980s recharge).

Conclusions

In order to better understand groundwater resources and groundwater quality within the Rio Actopan Basin, samples from 20 sites were collected for major-ion chemistry and stable isotopes. Carbon-14, tritium, chlorofluorocarbons, and noble gases were analyzed at selected sub-groups of these sites. Major-ion chemistry indicates that both salinity and water temperature generally increases in the lower part of the basin. Total dissolved solids in springs ranged from <40 mg/L in the upper part of the watershed to >1,000 mg/L near the coast. Assuming most recharge occurs in the upper part of the basin, this increase likely indicates increased rock/water interaction associated with longer groundwater flowpaths. The geology within the basin (a mixture of volcanics, carbonates, and unconsolidated alluvial deposits) also controls the chemical signature of groundwater, resulting in calcium-bicarbonate, calcium-sulfate, and sodium-bicarbonate type waters. One well located near the coast has a mixture of both calcium-bicarbonate and sodium-chloride types, perhaps indicating some saltwater intrusion. Also, while most wells and springs have nitrate concentrations below the 10 mg/L drinking-water

standard, two springs and one well near or downgradient of urban centers have concentrations between 20–44 mg/L.

Stable isotopes plot along a local meteoric water line previously defined by rainwater samples, indicating that recharge comes from precipitation falling at various elevations within the basin. All of the springs above 1,400 masl are slightly enriched compared with precipitation, indicating preferential recharge during the drier winter months. Many sites below 1,200 masl are slightly isotopically depleted, indicating their recharge occurs at higher elevations in the watershed. This is supported by cooler noble-gas recharge temperatures, which indicate that most of the recharge to the groundwater system occurs in the higher-elevation upland part of the basin.

The ages of groundwater in the Rio Actopan Basin generally are Holocene to modern, indicating active groundwater recharge and relatively rapid movement through permeable aquifers. The wide range in ages (1 to >10,000 years) determined from environmental tracers indicates a variety of groundwater flowpaths and travel times within the watershed. While mixtures containing such old groundwater are unexpected in such a wet tropical setting, similar mixtures containing old groundwater (>1,000 years) were found in a tropical lowland rain forest in Costa Rica (Solomon et al. 2010).

Groundwater ages in the Rio Actopan Basin derived from different tracers were generally consistent. For example, all the groundwater older than about 500 years based on ^{14}C has low tritium (<0.5 TU), whereas all of the younger groundwater has tritium between 0.5 and 2 TU. Similarly, ages determined with $^3\text{H}/^4\text{He}$ are generally consistent with piston-flow CFC ages, but because the sampling sites included both springs and production wells with long screened intervals (rather than monitoring wells with short screen intervals), some groundwater samples are mixtures of two or more flow paths. This is supported by a CFC-12 versus CFC-113 tracer-

tracer plot, with some samples located along a piston-flow line, while others are along binary mixing lines of young and older groundwater. In conclusion, the data collection and interpretation confirmed the study's hypothesis that the groundwater system within the Rio Actopan Basin is relatively active, with the majority of recharge to the groundwater system occurring in the upland parts of the watershed and moving towards the coast.

Acknowledgements Authors are thankful to the Consejo de Ciencia y Tecnología, CONACYT, for the support provided to the first author of this study. Sincere thanks are due to the staff of the Stable Isotope Laboratory of the Geology Institute, Autonomous University of Mexico (Pedro Morales Puente and Edith Cienfuegos-Alvarado) as well as the Hydrochemistry Laboratory at the Geosciences Centre, UNAM (Carolina Muñoz Torres). We also thank Dr. Kip Solomon for providing the Excel-based "CalcAge" software used for noble-gas recharge temperature, ^{210}Po age, and ^{222}Rn interpretations. We also thank the USGS Reston Groundwater Dating Laboratory for providing the Excel-based software used for chlorofluorocarbon dating. Part of this study was carried out as part of the Technical Cooperation Project MEX7010, supported by the International Atomic Energy Agency.

References

- Aeschbach-Hertig W, Peeters F, Beyerle U, Kipfer R (1999) Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour Res* 35:2779–2792
- Coak PJ, Böhlke JK (2006) Determining timescales for groundwater flow and solute transport. In: Cook PG, Healye AL (eds) *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer, Boston, pp 1–30
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) (2002) Actualización de la disponibilidad media anual de agua subterránea. Acuífero (3005) Valle de Actopan Estado de Veracruz México [Updating the annual average availability of groundwater. Acuífero (3005) Actopan Valley, State of Veracruz Mexico]. Gerencia de Aguas Subterráneas, CONAGUA, Mexico City
- Coplen TB (1988) Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical geology*. *Isotope Geosci* 72(4):293–297. doi:10.1016/0168-9622(88)90042-5
- Craig H (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133(3465):1702–1703
- Fontes JC, Garnier JM (1979) Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach. *Water Resour Res* 15(2):399–413. doi:10.1029/WR015i002p0399
- Frazee A, Cherry J (1979) *Groundwater*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ
- Gardner PM, Heilwell VM (2013) A multiple-tracer approach to understanding regional groundwater flow in the Snake Valley area of eastern Great Basin, USA. *Appl Geochem* 45:33–49
- Geo-Mexico (2014) Mexico's seven climatic regions. *Geo-Mexico, the geography and dynamics of modern Mexico*. <http://geo-mexico.com/?p=6512>. Accessed 8 December 2014
- Goldsmith GR, Muñoz-Villiers LE, Helwerda F, McDonnell II, Ashjansen B, Dawson TE (2011) Stable isotopes reveal linkages among ecophysiological processes in a seasonally dry tropical maritime cloud forest. *Ecophysiology* 5:779–790. doi:10.1002/ece.268
- Gómez A (2002) Control temporal del magmatismo de subducción en la porción oriental de la Faja Volcánica Transmexicana: caracterización del mismo: componentes en subducción y contaminación cortical [Temporal control of subduction magmatism in the eastern portion of the Mexican Volcanic Belt: characterization of mantle components in subduction and crustal contamination]. PhD Thesis, Instituto de Geología, UNAM, Mexico
- Healy RW, Winter TC, Lathough JW, Finkle CL (2007) Water budgets: foundations for effective water-resources and environmental management. *US Geol Surv Circ* 1308
- Heilwell VM, Healy RW, Harris RN (2012) Noble gases and complex heat/fluid flow modeling for evaluating hydrogeologic conditions of volcanic island aquifers. *J Hydrol* 464–465:309–327
- Heilwell VM, Sweetkind DS, Greer SJ (2014) Innovative environmental tracer techniques for evaluating sources of spring discharge from a carbonate aquifer bisected by a river. *Groundwater* 52(1):71–83
- Hernández López C (2012) Análisis del comportamiento de la temperatura y la precipitación mediante climogramas y tendencias en zona central de Veracruz [Analysis of the behavior of temperature and precipitation by climograms and trends in central Veracruz]. BA Thesis, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, Mexico
- Ingersoll E, Pearson H (1964) Estimation of age and rate of motion of groundwater by the ^{14}C -method. In: Miyake Y (ed) *Recent researches in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry*. Nagoya, Maruzen, Tokyo, pp 263–283
- International Atomic Energy Agency (IAEA) (2013) *Isotope methods for dating groundwater*. IAEA, Vienna
- Jones SC, Hart BA, Abraham J, Boynt LE, Bowyer PJ, Evans JL, Hanley DE, Hamann BN, Hart RE, Laurette I, Sinclair MR, Smith RK, Thurncroft C (2003) The extratropical transition of tropical cyclones: forecast challenges, current understanding and future directions. *Weather Forecast* 18(6):1052–1092. doi:10.1175/1520-0454(2003)018<1052:ETDTC>2.0.CO;2
- López-Iñiguez M (1991) Petrologic study of the volcanic rocks in the Chiconquaco-Palms Solo. MSc Thesis, Tulane University, New Orleans, LA, USA
- Manga M, Korchner JW (2004) Interpreting the temperature of water in cold springs and the importance of gravitational potential energy. *Water Resour Res* 40(5). doi:10.1029/2003WR002005
- Magaña V, Vázquez JL, Pérez JL, Pérez JV (2003) Impact of El Niño on precipitation in Mexico. *Geof Int* 42(3):312–330
- Manning AH, Solomon DK (2003) Using noble gases to investigate mountain-front recharge. *J Hydrol* 275:194–207
- Mantua NJ, Hare SR, Zhang Y, Wallace JM, Francis RC (1997) A Pacific decadal climate oscillation with impacts on salmon production. *Bull Am Meteorol Soc* 78:1069–1079
- Méndez González I, Ramírez Leyva A, Consejo Ovejería A, Zárraga Lupercio A, Cubatas Pérez T (2010) Teleconexiones de la Oscilación Decadal del Pacífico (PDO) a la precipitación y temperatura en México [Teleconnections of Pacific Decadal Oscillation (PDO) to precipitation and temperature in Mexico]. *Invest Geograf* 73:28–39
- Mader IR, Mote PW, Lindquist JD (2010) Surface temperature lapse rates over complex terrain: lessons from the Cascade Mountains. *J Geophys Res* 115:D14122. doi:10.1029/2009JG013493
- Morales-Barrera W (2009) Estudio geológico de un depósito ignemático en la región de Xalapa, Veracruz: distribución, estratigrafía, petrografía y geoquímica [Geological survey of ignimbrite deposit in the region of Xalapa, Veracruz: distribution, stratigraphy, petrography and geochemistry]. MSc Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, Mexico
- Mosito P, García E (1973) The climate of Mexico. In: Bryson RA, Hunt FK (eds) *Climates of North America*. Elsevier, Amsterdam, pp 745–804
- Negendank JFW, Emmermann R, Kawczycki R, Mooser F, Tobisch H, Wente D (1985) Geological and geochemical investigations on the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Geof Int* 24(4):477–575

- Newman BD, Osenbäck K, Aesthbach-Hertig W, Solomon DK, Cook P, Rozanski K, Kijftor R (2010) Dating of 'young' groundwater using environmental tracers. Advantages, applications, and research needs. *Isot Environ Health Stud* 46(3):259–278
- Pérez Quezada J, Comés Silva A, Ingargiolo S, Salas Ortega MR, Cervantes Pérez J, Heilwell VM (2015) Meteoric isotopic gradient on the windward side of the Sierra Madre Oriental area, Veracruz, México. *Geol Int* 54(3):267–276
- Plummer LN, Busenberg E (2000) Chlorofluorocarbons. In: Cook PG, Herczeg AL (eds) Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer, Boston, pp 441–478
- Plummer LN, Michel RL, Thurman EM, Glynn PD (1997) Environmental tracers for age-dating young groundwater. In: Alley W (ed) Regional ground-water quality. Reinhold, New York, pp 255–294
- Plummer LN, Prestemon EC, Parkhurst DL (1994) An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path version 2.0. US Geol Surv Water Resour Invest Rep 94-4169
- Rasmusson EM, Wallace JM (1983) Meteorological aspects of the El Niño/Southern Oscillation. *Science* 222(4629):1195–1202
- Rodríguez SR, Morales W, Luyer P, González E (2010) A Quaternary monogenetic volcanic field in the Xalapa region, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: geology, distribution and morphology of the volcanic vents. *J Volcanol Geotherm Res* 197:146–166. doi:10.1016/j.jvolgeores.2009.04.003
- Salas-Ortega R (2010) Estudio geológico e hidrogeoquímico de un sistema de manantiales en la región de Xalapa, Veracruz [Geological and hydro-geochemical study of a system of springs in the region of Xalapa, Veracruz]. MSc Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México
- Samanzuri-Orozco D, Arenas-Parfala R, Escamilla-Herrera A (1990) Normalización de la Nomenclatura Estratigráfica en las Cuencas Mesozoicas de México [Stratigraphic nomenclature normalization of Mesozoic basins in Mexico]. *Inst Mex Petróleo* 19:102–106
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2007a) Carta Geológico-minera Xalapa E14-B27 Veracruz Escala 1:50 000 [Geological map Xalapa E14-B27 Veracruz Scale 1:50,000]. Consejo de Recursos Minerales, Puebla, Hidalgo, Mexico
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2007b) Carta Geológico-minera Perote E14-B26 Veracruz Escala 1:50 000 [Geological map Perote E14-B26 Veracruz Scale 1:50,000] Consejo de Recursos Minerales, Puebla, Hidalgo, Mexico
- Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2010) Carta Geológico-minera Coatepec E14-B37 Veracruz-Puebla Escala 1:50 000 [Geological map Coatepec E14-B37 Veracruz-Puebla Scale 1:50,000]. Servicio Geológico Mexicano, Puebla, Hidalgo, Mexico
- Solomon DK (2000) He in groundwater. In: Cook PG, Herczeg AL (eds) Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer, Boston, pp 425–439
- Solomon DK, Genereux DP, Plummer LN, Busenberg E (2010) Testing mixing models of old and young groundwater in a tropical lowland rain forest with environmental tracers. *Water Resour Res* 46. doi:10.1029/2009WR008541
- Stute M, Schlosser P (2000) Atmospheric noble gases. In: Cook PG, Herczeg AL (eds) Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer, Boston, pp 349–377
- Simon R, Hodson D (2005) Atlantic ocean forcing of North American and European summer climate. *Science* 309(5731):1135–1137. doi:10.1126/science.1109496
- Tamers MA (1975) Validity of radiocarbon dates on groundwater. *Geophys Surv* 2(2):217–239. doi:10.1007/BF01447909
- Tejeda A, Acevedo F, Jáuregui E (1989) Atlas Climático del Estado de Veracruz Colección Textos Universitarios [Climate Atlas of the state of Veracruz Texts university collection]. Universidad Veracruzana, Xalapa, Mexico
- Vázquez JL (2007) Variabilidad de la precipitación en la República Mexicana [Variability of precipitation in the Mexican Republic]. PhD Thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México
- Viniegra-Osorio F (1965) Geología del Macizo de Tetzutlán y la Cuenca Cenozoica de Veracruz y La Cuenca Cenozoica de Veracruz Papaloapan [Tetzutlán Massif Geology and Cenozoic Basin Veracruz]. *Bolet Asoc Mexicana Geol Petrol* 1:315–384
- Wegner RA, Brand WA (2001) Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun Mass Spectrom* 15:501–519. doi:10.1002/rcm.258
- Yager RM, Plummer LN, Kaufman LJ, Doctor DH, Kelms DL, Schlosser P (2013) Comparison of age distributions estimated from environmental tracers by using binary-dilution and numerical models of fractured and folded karst: Shenandoah Valley of Virginia and West Virginia, USA. *Hydrogeol J* 21(6):1193–1217

6 CONCLUSIONES

Se caracterizó la composición isotópica de la precipitación en temporada de lluvias a barlovento (Atlántico) de la Sierra Madre Oriental, ubicada en el flanco oriental de la Faja Volcánica Transmexicana en el estado de Veracruz. Los resultados son consistentes con los promedios ponderados anuales reportados previamente para el Puerto de Veracruz por (WISER 2015). Estos datos dan soporte tanto a la metodología de recolección de muestras como al análisis de isótopos estables realizadas en México. A partir de los resultados isotópicos, se determinó una Línea Local de las Aguas Meteóricas de acuerdo con $\delta^2\text{H} = 7.4$ (‰) $\delta^{18}\text{O}$ (‰) + 7.3 la cual es consistente con la Línea Mundial de las Aguas Meteóricas $\delta^2\text{H}$ (‰) = 8 $\delta^{18}\text{O}$ (‰) + 10. Los gradientes isotópicos verticales calculados para $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ resultaron de -2.1 ‰ km^{-1} y -15.3 ‰ km^{-1} respectivamente.

Dentro de la cuenca hidrográfica Río Actopan, se identifica puntualmente un aporte de agua subterránea termal que como mínimo circuló a 500 m de profundidad posterior a la recarga. El agua de tipo Ca- HCO_3 correspondiente a circulación somera evoluciona a mixta debido a la interacción con fuentes antrópicas.

La recarga al acuífero calizo de agua de lluvia local y la originada a mayor cota topográfica evoluciona a la facie Ca-Mg- $\text{SO}_4\text{-HCO}_3$, característica de agua que interaccionó con dolomía, que subyace a la caliza, coincidiendo con una relación iónica SO_4/Cl mayor que 0.4 asociados a fuentes de yeso que pudieran estar presentes entre la caliza y caliza-dolomía.

Las concentraciones altas de NO_3^- permiten identificar contaminación de origen antrópico en 12 manantiales situados en los límites urbanos, además de siete pozos descargando agua de origen meteórico mezclada con una componente de origen antrópico, lo que indica la rápida respuesta del medio a la recarga característica del medio granular y lavas del campo volcánico.

El agua descargada a través de manantiales, pozos y ríos sigue la tendencia de la Línea Mundial de Aguas Meteóricas y Local de Aguas Meteóricas; indicando agua de origen meteórico que no ha sufrido procesos importantes de fraccionamiento isotópico posteriores a la precipitación. De acuerdo al gradiente isotópico de $\delta^{18}\text{O}$, se observan tres grupos de agua: (1) Agua subterránea descargando a través de manantiales y agua superficial en ríos

enriquecidas isotópicamente, relacionadas con la precipitación en temporada seca; (2) Agua de manantiales, pozos y superficial alineadas al gradiente; recargadas con agua en temporada de lluvia; y (3) Agua de manantiales, pozos y agua superficial recargada a cotas ligeramente mayores a su cota teórica de recarga, lo que implica un flujo profundo y agua superficial recargando la planicie costera y descargando a través de pozos.

Los resultados de los isótopos ambientales son consistentes con los parámetros fisicoquímicos e iones mayores en relación al origen meteórico contemporáneo del agua subterránea y sus posteriores procesos de circulación profunda, mezcla de agua ocurrida a diferentes altitudes e interacción antrópica. Por lo anterior, el modelo conceptual queda descrito como un sistema dominado por la presencia de flujos subterráneos someros y circulación rápida, con cortas distancias entre la recarga y la descarga, y en muchos casos mostrando contaminación de las aguas (fundamentalmente indicado por el ion NO_3^-) en las zonas próximas a las áreas urbanas. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto la presencia de flujo profundo a través de un componente termal descargando en manantiales localizados en la parte media/baja de la cuenca con cotas entre recarga/descarga mayores a 500 m de diferencia.

De acuerdo con los resultados hidrogeoquímicos de la campaña de muestreo 2013, se observa que tanto la salinidad como la temperatura del agua aumentan generalmente en la parte inferior de la cuenca. Suponiendo que la mayor cantidad de recarga se produce en la parte alta de la cuenca, el aumento en los STD probablemente indica un aumento gradual de la interacción agua/roca asociada con líneas de flujo de agua subterránea más largos.

La geología dentro de la cuenca (una mezcla de rocas volcánicas, carbonatos, y depósitos aluviales no consolidados) también controla la firma química de las aguas subterráneas, lo que resulta en aguas de tipo bicarbonatada-cálcica, sulfatada-cálcica, y las aguas de tipo bicarbonatada-sódica. Uno pozo situado cerca de la costa presenta una mezcla de dos tipos de agua bicarbonatada-sódica y clorurada-sódica, tal vez indicando intrusión marina.

Los manantiales localizados por arriba de 1,400 m s.n.m. se enriquecen ligeramente en comparación con la precipitación, lo que indica recarga preferencial durante los meses de invierno más secos. Muchos sitios por debajo de 1,200 m s.n.m. están ligeramente empobrecidos isotópicamente, lo que indica que son recargados en las zonas altas de la

cuenca. Esto es apoyado por temperaturas de recarga más fría calculada con gases nobles, que indican que la mayoría de la recarga al sistema de aguas subterráneas se produce, en parte, en las elevaciones más altas de la cuenca. Las edades de las aguas subterráneas en la cuenca del Río Actopan generalmente son del Holoceno a lo moderno, lo que indica que la recarga de los acuíferos es activa y el movimiento del agua subterránea es relativamente rápido. La amplitud de la escala de edades determinadas a partir de los trazadores ambientales (desde menos de 1 año a unos 12,000 años) indica una variedad de líneas de flujo de las aguas subterráneas y tiempos de tránsito dentro de la cuenca.

Las edades derivadas de diferentes trazadores fueron generalmente consistentes. Por ejemplo, toda el agua subterránea antigua con aproximadamente 500 años calculados con ^{14}C tiene una cantidad de tritio baja (< 0.5 UT), mientras que el contenido de tritio del agua subterránea más joven tiene entre 0.5 y 2 UT. De la misma manera, las edades determinadas con $^3\text{H}/^3\text{He}$ son generalmente consistentes con las edades calculadas con el modelo de flujo pistón aplicando CFCs. Sin embargo, debido a que los sitios de muestreo incluyeron tanto manantiales como pozos de producción, algunas muestras de agua subterránea son producto de mezcla entre dos o más líneas de flujo. Esto es apoyado por la comparación de resultados del contenido de CFC-12 con CFC-113 a través de la gráfica trazador-trazador, en algunas muestras situadas a lo largo de una línea de flujo tipo pistón, mientras que otros están a lo largo de las líneas de mezcla binaria de aguas subterráneas jóvenes y antiguas.

La recopilación, generación e interpretación de datos confirman la hipótesis de que el sistema de aguas subterráneas en la cuenca del Río Actopan es relativamente activa, donde la mayoría de la recarga al sistema de aguas subterráneas se produce en las partes altas de la cuenca y se mueve hacia la costa. Sin embargo, debido a la posibilidad de intrusión de agua salada, el impacto de la agricultura y, el efluente séptico en las zonas costeras y urbanas, el desarrollo futuro de las aguas subterráneas debe quizá ser orientado en las partes altas de la cuenca.

Se contrastaron diversas técnicas hidrogeoquímicas e hidroisotópicas con múltiples alcances; aportando conocimiento científico sobre su aplicación en sistemas heterogéneos, profundizando en el funcionamiento hidrológico local a nivel de cuenca hidrográfica y aportando información para responder a inquietudes sociales, lo que demuestra la efectividad del enfoque multitrazador en corto tiempo.

La implicación de la presente investigación en la gestión del recurso permitirá contrastar los planes de manejo vigentes y considerar decisiones con soporte científico como, por ejemplo: la veda y su relación con el acuífero calizo que con base en esta investigación se puede considerar como un acuífero con una reserva importante de agua subterránea del cual no se ha hablado en investigaciones anteriores.

7 REFERENCIAS

- Aeschbach, H.,W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer R., 1999, Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters: *Water Resources Research*, v. 35, p. 2779–2792.
- Aggarwal, P.K., Gat, J.R., and Froehlich, K.F., eds. 2005, *Isotopes in the water cycle. Past, present and future of a developing science*. Springer, 381 p.
- Andrews, J. N., and Lee, D.J., 1979, Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends, *Journal Hydrology*, v. 41, p. 233–252.
- Bethke, C.M. and Johnson, T.M., 2008, Groundwater age and groundwater age dating, *Earth Planet Sci Lett*, v.36, p.121–152.
- Bu, X., Warner, M.J., 1995, Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater, *Deep-Sea Research*, v.42, p.1151–1161.
- Bullen, T., Kendall, C., 1998, Tracing of weathering reactions and water flowpaths: A multi-isotope approach. In: Kendall, C., McDonnell, J.J., *Isotope tracers in catchment hydrology*: Elsevier. Amsterdam, The Netherlands, 839 p.
- Busenberg, E., Plummer, L.N., 1992, Use of Chlorofluorocarbons methanes (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and agedating tools: The alluvium and terrace system of Central Oklahoma, *Water Resources Research*, v. 28, p. 2257–2283.
- Cook, P.G., Böhlke, J.K., 2000, Determining timescales for groundwater flow and solute transport. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L., eds., *Environmental tracers in subsurface hydrology*, Kluwer, Boston, p. 529.
- Cook, P.G., Solomon, D.K., 1997, Recent advances in dating young groundwater: Chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr , *Journal Hydrology*, v.191, p. 245–265.
- Coplen, T. B., 1988, Normalization of oxygen and hydrogen isotope data: *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, v. 72, p. 293-297.
- Cortés A., Durazo J., 2001, Tendencia del Oxígeno-18 en la precipitación del centro de México: *Revista Ingeniería Hidráulica en México*, v.26, p. 93-102.
- Craig, H., 1961, Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, v. 133, p. 1702-1703.
- Custodio, E., Llamas, M.R., 2001, *Hidrología Subterránea, Tomo I y II*: Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España, 2350 p.
- Dansgaard, W., 1964, Stables isotopes in precipitation: *Tellus*, v.16, issue 4, p. 436-468.

- Deak, J., Stute, M., Rudolph, J., and Sonntag, C., 1987, Determination of the flow regime of Quaternary and Pliocene layers in the Great Hungarian Plain (Hungary) by D, ^{18}O , ^{14}C and noble gas measurements, in *Isotope techniques in water resources development*: IAEA, Vienna, p 335-350.
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W., 1997, *Physical and chemical hydrogeology*, 2nd edition, Wiley and Sons, New York, 506 p.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1994, *Determinación de metales y elementos trazas en aguas y aguas de desecho por ICP-AES: Método 200.7*, Estados Unidos de América.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1997, *Determinación de aniones inorgánicos en el agua potable por cromatografía iónica: Método 300.1*, Estados Unidos de América.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953, Variation of O^{18} content of waters from natural sources: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.4, p. 213-224.
- Franke, H.W., 1951, Altersbestimmung von KalzitKonkretionen mit radioaktivem Kohlenstoff: *Naturwissenschaften*, v. 38, p. 527-528.
- Ferret, H., Ortuño-Arzate, S., Roure, F., y Swennen, R., 2003, Lithologic control on matrix porosity in shallow-marine Cretaceous reservoir limestones: A study of the Peñuela reservoir outcrop analogue (Cordoba Platform, Southeastern Mexico). In: C. Bartolini, R. T. Buffler, and J. Blickwede, eds., *The Circum-Gulf of Mexico and the Caribbean: Hydrocarbon habitats, basin formation, and plate tectonics*: AAPG Memoir 79, p. 283– 304.
- Fischer, D., 1997, *History of the International Atomic Energy Agency: the first forty years*: Division of Publications, IAEA, Viena Austria, p. 550.
- Fontes, J.C., Pouchon, P., Saliege, J.F., Zuppi, G.M., 1978, Environmental isotope study of groundwater systems in the republic of Djibouti, *Arid-Zone Hydrology: Investigations With Isotope Techniques: Proceedings of an Advisory Group Meeting*, Vienna.
- Fontes, J.C., 1983, *Dating of groundwater. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*, IAEA, Vienna, 457 p.
- Fontes, J.C., Garnier, J.M., 1979, Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach: *Water Resources Research*, v.15, p. 399–413.
- Freeze, R.A., Cherry, J.A., 1979, *Groundwater*, Prentice-Hall, 604 p.

- Gardner P.M, Heilweil, V.M., 2014, A multiple-tracer approach to understanding regional groundwater flow in the Snake Valley area of eastern Great Basin, USA: *Appl. Geochem*, v. 45, p. 33–49.
- Geyh, M.A., 2005, Dating of old groundwater-history, potential, limits and future. In: Aggarwal, P.K., Gat, J.R., Froehlich, K.F.O., eds., *Isotopes in the water cycle: Past, present and future of a Developing Science*. Springer, The Netherlands, p. 221-242.
- Geyh, M.A., 1972, Basic studies in hydrology and ^{14}C and ^3H measurements. 24th Proceedings of the International Geology Congress, v. 11, p. 227–34.
- Goldsmith, G.R., Muñoz-Villers, L.E., Holwerda, F., McDonnell, J.J., Asbjornsen, H., Dawson, T.E., 2011, Stable isotopes reveal linkages among ecohydrological processes in a seasonally dry tropical montane cloud forest: *Ecohydrology*, v.5, p. 779–790.
- Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, M.T., and Ferrari, L., 2007, Igneous petrogenesis of the Trans-Mexican Volcanic Belt. In: Alaniz-Álvarez, S.A., and Nieto-Samaniego, A.F., eds., *Geology of México: Celebrating the Centenary of the Geological Society of México: Geological Society of America Special Paper 422*, p. 129-181.
- Hach Company, 2006, User Manual of Digital Titrator. Titration Procedures of Alkalinity (Method 8203), Catalog Number 16900-08: edition 24, p.195.
- Han, L.-F., Plummer, L.N., 2013, Revision of Fontes & Garnier's model for the initial ^{14}C content of dissolved inorganic carbon used in groundwater dating: *Chemical Geology*, v. 351, p. 105–114.
- Healy, R.W., Winter, T.C., Labaugh, J.W., Franke, O.L., 2007, *Water budgets: foundations for effective water-resources and environmental management*: U.S. Geological Survey, Reston, Virginia. Circular 1308, p. 103.
- Heath, D., Woodard, G., Rasmussen, T., Eden, S., 1996, *Field Manual for Water Quality Sampling*, Arizona Water Resources Research Center, Arizona Department of Environmental Quality, 118 p.
- Heilweil, V.M., Sweetkind D.S., Gerner S.J., 2014, Innovative environmental tracer techniques for evaluating sources of spring discharge from a carbonate aquifer bisected by a river: *Ground Water*, v. 52 p. 71–83
- Hernández-López, C., 2012, *Análisis del comportamiento de la temperatura y la precipitación mediante climogramas y tendencias en la zona central de Veracruz [tesis licenciatura]*: Universidad Veracruzana, 92 p.
- International Atomic Energy Agency (IAEA) 2013, *Isotope methods for dating groundwater*. IAEA, Viena.

- Jackson, R.E., Lesage, S., Priddle, M.W., 1992, Estimating the fate and mobility of CFC-113 in groundwater: Results from the Gloucester landfill project. In: Lesage, S., Jackson, R.E., eds., *Groundwater Contamination and Analysis at Hazardous Waste Sites* Marcel Dekker, New York. p. 511–526.
- Jáuregui, E., 2004, Contrastes bioclimáticos entre el mar y montaña en la zona central del Estado de Veracruz, México. En: García, C.J.C., Liaño, D., Fdez. de Arróyabe, H.P. Pedraja, G.C., y Álvarez, R.D., eds. *El clima entre el mar y la montaña: Asociación Española de Climatología y Universidad de Cantabria, Santander, España. serie A, no. 4, p.41-50.*
- Kalin, R.M., 1999, Radiocarbon dating of groundwater systems. In: Cook P.G. and Herczeg A.L., eds., *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology: Kluwer Academic Publishers, Boston, p.111-144.*
- Kendall, C., Sklash, M.G., and Bullen, T.D., 1995, Isotope tracers of water and solute sources in catchments. In: S. Trudgill ed., *Solute Modelling in Catchment Systems, Wiley and Sons, New York, p. 261-303.*
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Stute, M., 2002, Noble gases in lakes and groundwaters. In: Porcelli, D., Ballentine, C.J., Wieler, R., eds., *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry: Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Washington, v.47, p. 615–700.*
- Libby, W.F., 1946, Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation: *Physical Review, v. 69, 671 p.*
- Libby, W.F., Anderson, E.C., Arnold, J.R., 1949, Age determination by radiocarbon content: world-wide assay of natural radiocarbon, *Science, 109 227–228*
- López, V.F., 2000, Avances en Estudios de Recursos Hídricos: Métodos Geoquímico – Isotópicos. In: Fernández, R.R., Fernández, S.J.A., López, C.B., López, G.J.A., *Aguas Subterráneas y Abastecimiento Urbano, Instituto Geológico Minero de España, 323 p.*
- López-Infanzón, M., 1991, Petrologic study of the volcanic rocks in the Chiconquiaco-Palma Sola. Area central Veracruz, México [thesis doctoral]: U.S.A., Tulane University, 139 p.
- Manning, A.H., & Solomon, D.K., 2003, Using noble gases to investigate mountain-front recharge: *Journal of Hydrology, v. 275, p. 194-207.*
- Małoszewski, P., and Zuber, A., 1982, Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers: 1. Models and their applicability, *Journal of Hydrology, v.57, p. 207-231.*

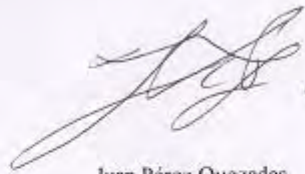
- Mook, W.G., 2002, Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico: principios y aplicaciones, Instituto Geológico Minero de España, v.1, 595 p.
- Mook, W.G., 1980, Carbon-14 in hydrological studies. In: Fritz, P., Fontes, J.Ch., eds., Handbook of Environmental Isotope Geochemistry: The Terrestrial Environment, New York: Elsevier Scientific Publishing, v. 1, p. 49–74.
- Morales-Barrera, W., 2009, Estudio geológico de un depósito ignimbrítico en la región de Xalapa, Veracruz: distribución, estratigrafía, petrografía y geoquímica [tesis maestría]: México, D.F., Universidad Nacional Autónoma de México, 143 p.
- Münnich, K.O., 1957, Messung des C14-Gehaltes von hartem Grundwasser: Naturwissenschaften, v.44, no. 2, p.32-33.
- Münnich, K.O., 1968, Isotopen-Datierung von Grundwasser: Naturwissenschaften, v.55, no. 4, p. 158-163.
- Nier, A.O., 1950, A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. Physical Review, v. 77, p. 789-793.
- Nier, A.O., Hoffman, J.H., Johnson, C.Y., and Holmes, J.C., 1964, Neutral composition of the atmosphere in the 100-to 200-kilometer range: Journal of Geophysical Research, v.69, p. 979-989.
- Negendank, J.F.W., Emmermann, R., Krawczyk, R., Mooser, F., Tobschall, H., and Werle, D., 1985, Geological and geochemical investigations on the eastern Transmexican Volcanic Belt. Geofísica Internacional, v. 24-4, p. 477-575.
- Lucas, L.L., and Unterweger, M.P., 2000, Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium: Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, v. 105, p. 541-549.
- Pereyra, D., Pérez, J., Salas, R., 2010, Hidrología. En: Florescano, E., y Ortíz, J., coords. Atlas del patrimonio natural, histórico y cultural de Veracruz: Patrimonio natural, Universidad Veracruzana, tomo I, 280 p.
- Plummer, L.N., Michel, R.L., Thurman, E.M., Glynn, P.D., 1993, Environmental tracers for age-dating young groundwater. In: Alley, W., ed., Regional ground-water quality: Reinhold, New York, p. 255–294
- Plummer, L.N., Busenberg, E., 2000, Chlorofluorocarbons: Tools for dating and tracing young groundwater. In: Cook, P., Herczeg, A., eds., Environmental Tracers in Subsurface Hydrology Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 441-478.
- Plumer, L.N., 2005, Dating of young groundwater. In: Isotopes in the water cycle: Past, present and future of developing science: IAEA. Springer, p. 193-218.

- Przewlocki, K., and Yurtsever, Y., 1974, Some conceptual mathematical models and digital simulation approach in the use of tracers in hydrological systems, In: Isotope techniques in groundwater hydrology, Proceedings of a symposium, v. II.
- Rindsberger, M., Margaritz, M., Carmi, I. and Gilad, D. 1983. The relation between air mass trajectories and the water isotopic composition in the Mediterranean Sea area. *Geophysical Rev. Lett.*, 10: 43-46.
- Rodríguez, S.R., Morales-Barrera, W., Layer, P., González-Mercado, E., 2010, A Quaternary monogenetic volcanic field in the Xalapa region, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Geology, distribution and morphology of the volcanic vents: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, v.197, p. 146-166.
- Roether, W., 1967, Estimating the tritium input to ground water from wine samples: ground-water and direct run-off contribution to central European surface waters, in: *Proceedings of IAEA Conference on Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna, p. 73-90.
- Rozanski, K., Gonfiantini, R. and Araguas-Araguas, L., 1991, Tritium in the global atmosphere: Distribution patterns and recent trends, *Journal of Physics*, v. 17, p. 523 – 539,
- Salas-Ortega R., 2010, Estudio geológico e hidrogeoquímico de un sistema de manantiales en la región de Xalapa, Veracruz [tesis maestría]: México, Universidad Nacional Autónoma de México, 100 p.
- Schlosser, P., Shapiro, S.D., Stute, M., Aeschbach-Hertig, W., Plummer, N. and Busenberg, E., 1998, Tritium/³He measurements in young groundwater, *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, IAEA, Vienna, p. 165-189.
- Secretaría de Salubridad y Asistencia (SSA), 1994, Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993, Procedimientos Sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados: México, 7 p.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2007, Carta Geológico-minera Xalapa E14-B27, Veracruz., Escala 1:50 000: Pachuca Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, 1 mapa.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2010, Carta Geológico-minera Coatepec E14-B37, Veracruz-Puebla, Escala 1:50 000: Pachuca Hidalgo, México, Servicio Geológico Mexicano, 1 mapa.
- Servicio Geológico Mexicano (SGM), 2014, Carta Geológico-minera Ciudad Cardel (José Cardel) E14-B38, Veracruz., Escala 1:50 000: Pachuca Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, 1 mapa.

- Siegel, D.I., and Jenkins, D.T., 1987, Isotopic analysis of groundwater flow systems in a wet alluvial fan, southern Nepal: Isotope Techniques: in Water Resources Development, p. 475-482.
- State, M. and Deak, J. (1989) Radiocarbon, v.31, p. 902-18.
- Suckow, A., and Sonntag, C., 1993, The influence of salt on the noble gas thermometer, Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, p. 307-318.
- Tejeda, A., Acevedo, F., Jáuregui, E., 1989, Atlas Climático del Estado de Veracruz, Colección Textos Universitarios: Universidad Veracruzana, 150 p.
- Urey, H.C., Brickwedde, F.G., & Murphy, G.M., 1932, A hydrogen isotope of mass 2: Physical Review, v. 39, p. 164-165.
- Unterweger, M.P., Coursey, B.M., Schima, F.J., and Mann, W. B., 1980, Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards: The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, v. 3, p. 611-614.
- Viniegra-Osorio, 1965, Geología del Macizo de Teziutlán y la Cuenca Cenozoica de Veracruz en La Cuenca de Veracruz Papaloapan: 50 Aniversario de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, no.1, p. 15-384.
- Vogel, J.C., and Ehhalt, D., 1963, The use of carbon isotopes in ground studies, In: Radio isotopes in Hydrology: IAEA, Vienna, p. 383-396.
- Wassenaar, L.I., Van Wilgenburg, S.L., Larson, K., Hobson, K.A., 2009, A groundwater isoscape (δD , $\delta^{18}O$) for Mexico: Journal of Geochemical Exploration, v. 102, p.123-136.
- Water Isotope System for Data Analysis Visualization, and Electronic Retrieval (WISER), 2015, Monitoring programmers (in line), http://www-naweb.iaea.org/naweb/ih/IHS_resources_isohis.html, consulta: Julio de 2015.
- Warner, M.J., Weiss, R.F., 1985, Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater, Deep-Sea Research, v. 32, p. 1485–1497.

Código de Ética:

“Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a, la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales”.



Juan Pérez Quezadas