

IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE NITRATOS MEDIANTE MÉTODOS HIDROGEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL BAJÍO GUANAJUATENSE

Ivan Morales-Arredondo^{*1}, Itzamna Zaknite Flores-Ocampo², María Aurora Armienta¹, Janete Morán-Ramírez³, Mario Alberto Hernández-Hernández³ y Jorge Federico Landa-Arreguin²

Recibido: 4 de septiembre, 2019; aceptado: 10 de marzo, 2020; published online: 1 de julio, 2020

RESUMEN

La subprovincia del Bajío Guanajuatense, ubicado en el Centro de México es una de las zonas agrícolas más importantes del país, lo cual ha provocado el uso de grandes volúmenes de agua. El panorama actual de Guanajuato indica un incremento, en más del triple, del uso del agua subterránea respecto a la extraída hace 30 años, usada para maximizar el rendimiento de cultivos, así como una aplicación desmedida de fertilizantes nitrogenados. Este contexto se torna más grave dado que en la zona de estudio existen problemas de sobreexplotación, abatimiento del nivel estático, y presencia de fallas y fracturas, y aunado a ello contaminación en distintos niveles de profundidad del acuífero por compuestos nitrogenados. El objetivo de este trabajo consistió en evaluar la presencia de compuestos de nitrógeno en los distintos flujos del acuífero, identificar isotópicamente e hidrogeoquímicamente las fuentes, sus transformaciones y los procesos relacionados con el elevado contenido de NO_3^- en el agua subterránea. Con base en los resultados obtenidos de NO_3^- , elementos químicos mayores, menores, traza e isótopos, se han identificado dos fuentes de contaminación; una relacionada con la agricultura y la segunda con el tratamiento de agua residual. Esto ha ocasionado que el contenido de NO_3^- supere los valores permitidos por la NOM-127, de acuerdo a los datos de muestreo del 2017 y 2019, no solo en el acuífero somero también el profundo. Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de agua subterránea en 32 pozos urbanos y agrícolas de los municipios de Vill y JR en Guanajuato, en temporada de lluvias y de estiaje, siguiendo métodos nacionales e internacionales. Se determinaron elementos mayores, menores y algunos elementos traza, así como isótopos estables. El origen de los elevados contenidos de NO_3^- es antropogénico; los valores más elevados se cuantificaron en época de estiaje. Los nitratos migran más fácilmente a través de fallas y fracturas profundas, principalmente en la zona centro-sur del área de estudio hacia el acuífero medio y posiblemente al profundo, este proceso es relevante ya que la zona es reconocida como un medio impermeable debido a la presencia de extensas capas de arcillas. Una planta de tratamiento de agua residual es un foco de contaminación, la aplicación de fertilizantes sería el otro posible foco de contaminación. La transformación de los compuestos nitrogenados pudieran afectar el

**Corresponding author*
ivanma@igefisica.unam.mx

¹Instituto de Geofísica, UNAM, México

²Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México

³Instituto de Geofísica, Cátedras Conacyt, UNAM, México

comportamiento isotópico del $\delta^{18}\text{O}$, aunque no se descarta que podría deberse a procesos de evaporación e infiltración de agua somera. Esta información debe ser considerada ya que la presencia de nitratos en el medio pudiera poner en riesgo la salud de la población que se abastece del mismo sistema acuífero donde se desarrollan estas actividades.

Palabras clave: Nitratos, contaminación del agua subterránea, fertilizantes, agricultura, isotopía

ABSTRACT

The sub-province Bajío Guanajuatense is located in Central Mexico, is one of the most important agricultural areas in Mexico, where are used large volumes of water. The current panorama of Guanajuato shows an increase of more than three times in the use of groundwater, compared to extraction 30 years ago; this water is used to maximize crop yields; another problem that has increased is the excessive use of nitrogen fertilizers in all the area. This context becomes more serious considering that in the study area, occurs problems of overexploitation, depletion of the piezometric level, presence of deep faults and fractures, coupled with contamination at different levels of the aquifer by nitrogen compounds. The objective of this work is to evaluate the presence of nitrogen compounds at different depths of the aquifer, in addition, to identifying isotopic and hydrogeochemical sources, their transformations and the processes related to the high NO_3^- content in groundwater. Based on the results obtained from the concentration of NO_3^- , major, minor chemical elements, trace and isotopes, two sources of pollution have been identified; one related to agriculture and the second to wastewater treatment, This has caused that NO_3^- content exceed the values allowed by NOM-127, according to the sampling data of 2017 and 2019, not only the shallow aquifer is polluted, also the deep. Two groundwater sampling campaigns were carried out in 32 urban and agricultural wells of the municipalities of Vill and JR in Guanajuato, in rainy and dry season, following national and international methods. Major, minor and some trace elements were determined, as well as stable isotopes. The origin of the high content of NO_3^- is anthropogenic; the highest values were quantified during the dry season. Nitrates migrate more easily through faults and deep fractures, mainly in the central-south zone of the study area to the middle aquifer and possibly to the deep one, this process is relevant since the area is recognized as an impermeable medium due to the presence of large layers of clays. A wastewater treatment plant is a source of contamination, the application of fertilizers would be the other possible source of contamination. The transformation of nitrogen compounds could affect the isotopic behavior of $\delta^{18}\text{O}$, although it is not ruled out that it could be due to evaporation processes and infiltration of shallow water. This information should be considered since the presence of nitrates in the environment represents a risk to the health of the population that is supplied by the same aquifer system where these activities take place.

Key words: Nitrates, groundwater contamination, fertilizer, agriculture, isotopic signature

INTRODUCCIÓN

La necesidad de maximizar el rendimiento de los cultivos a nivel mundial ha propiciado que la fertilización nitrogenada haya aumentado en tasas elevadas espacial y temporalmente en los últimos años (Schroeder *et al.*, 2004, Wick *et al.*, 2012). Esta situación ha provocado un deterioro ambiental en amplias zonas alrededor del mundo (Lord y Anthony, 2002); lo que ha traído como factor secundario la lixiviación de compuestos nitrogenados desde los horizontes superiores de

los perfiles de suelos, que potencialmente pueden contaminar acuíferos al incremento de la concentración de nitratos (NO_3^-) (Liu *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009). En México el elevado contenido de NO_3^- en el agua subterránea es un problema ambiental que ha aumentado recientemente; las principales causas están relacionadas con actividades antropogénicas como la agricultura y la ganadería, además de las descargas industriales y urbanas (Brito-Castillo *et al.*, 2010; Montiel-Palma *et al.*, 2014). Esto se vuelve un problema mayor cuando además de contaminación hay sobreexplotación de los recursos hídricos, pues de los 653 acuíferos registrados a lo largo del país, una numerosa cantidad de acuíferos están sobreexplotados y la actividad agrícola es una de las principales causas de este problema (INEGI, 2009; Lohn *et al.*, 2000).

En México, el estado de Guanajuato es una de las zonas con mayor productividad agrícola y ganadera, en donde la subprovincia del Bajío Guanajuatense (BG) representa un importante soporte económico y tiene relevancia incluso a nivel internacional, con un incremento de la producción agropecuaria en más del triple en los últimos 40 años (Mazabel y Caldera, 2018). Esta situación ha afectado en el equilibrio hídrico en la región, pues en el caso del Acuífero del Valle de Celaya (AVC), anualmente se extrae mayor cantidad de agua subterránea para la agricultura (535.65 Mm^3) que para uso público-urbano (65.97 Mm^3), siendo la suma de ambos superior a su recarga total ($286.6 \text{ Mm}^3/\text{año}$) (IEEG, 2008; Foster *et al.*, 2004; CONAGUA, 2015; 2016; Romero *et al.*, 2017). Del total de agua extraída en este acuífero, la agricultura usa el 67%, mientras que la zona urbana utiliza para consumo y servicios diversos el 29% y el restante 4% para actividades industriales (IEEG, 2008). Tal situación ha provocado un abatimiento del nivel estático entre 50 y 150 m en algunas partes del acuífero durante los últimos 30 años (Hoogesteger y Wester, 2017).

En la porción Oeste del ACV (con una superficie total de 554.04 km^2), lugar ubicado en la región Sureste del BG, conformado por los municipios de Villagrán (Vill) y Santa Cruz de Juventino Rosas (JR), existen más de 1,100 pozos que extraen agua subterránea principalmente para la agricultura como se hace mención previamente (Foster *et al.*, 2004; IEEG, 2008; Rodríguez *et al.*, 2016). Los grupos poblacionales más numerosos están concentrados en sus cabeceras municipales. El río La Laja es el cuerpo de agua superficial más importante de la zona.

En esta zona se practica la agricultura de riego (por bombeo, gravedad y mixta) y de temporal (tanto de planicie como de ladera o terrazas) en alrededor del 60% del territorio de ambos municipios (González & Silos, 1968; García *et al.*, 2000; 2002; 2003). Bajo este panorama, y teniendo en cuenta que no existe información sobre estudios ambientales que relacionen la contaminación del agua subterránea y la agricultura en esta zona, se realizó una evaluación ambiental enfocada en cuantificar la presencia de NO_3^- por efecto de actividad humana en la que resaltan la agricultura (fertilización química) y la ganadería, además de actividades industriales o urbanas (lixiviación de efluentes y de residuos urbanos), con el fin de comprender los procesos hidrogeoquímicos y/o biogeoquímicos que controlan el comportamiento de dicho compuesto en el acuífero que abastece a las comunidades de ambos municipios. Geológicamente, se consideró la presencia de fallas y fracturas en la zona de estudio, pues se presume la posible migración de contaminantes a través de fallas.

ZONA DE ESTUDIO

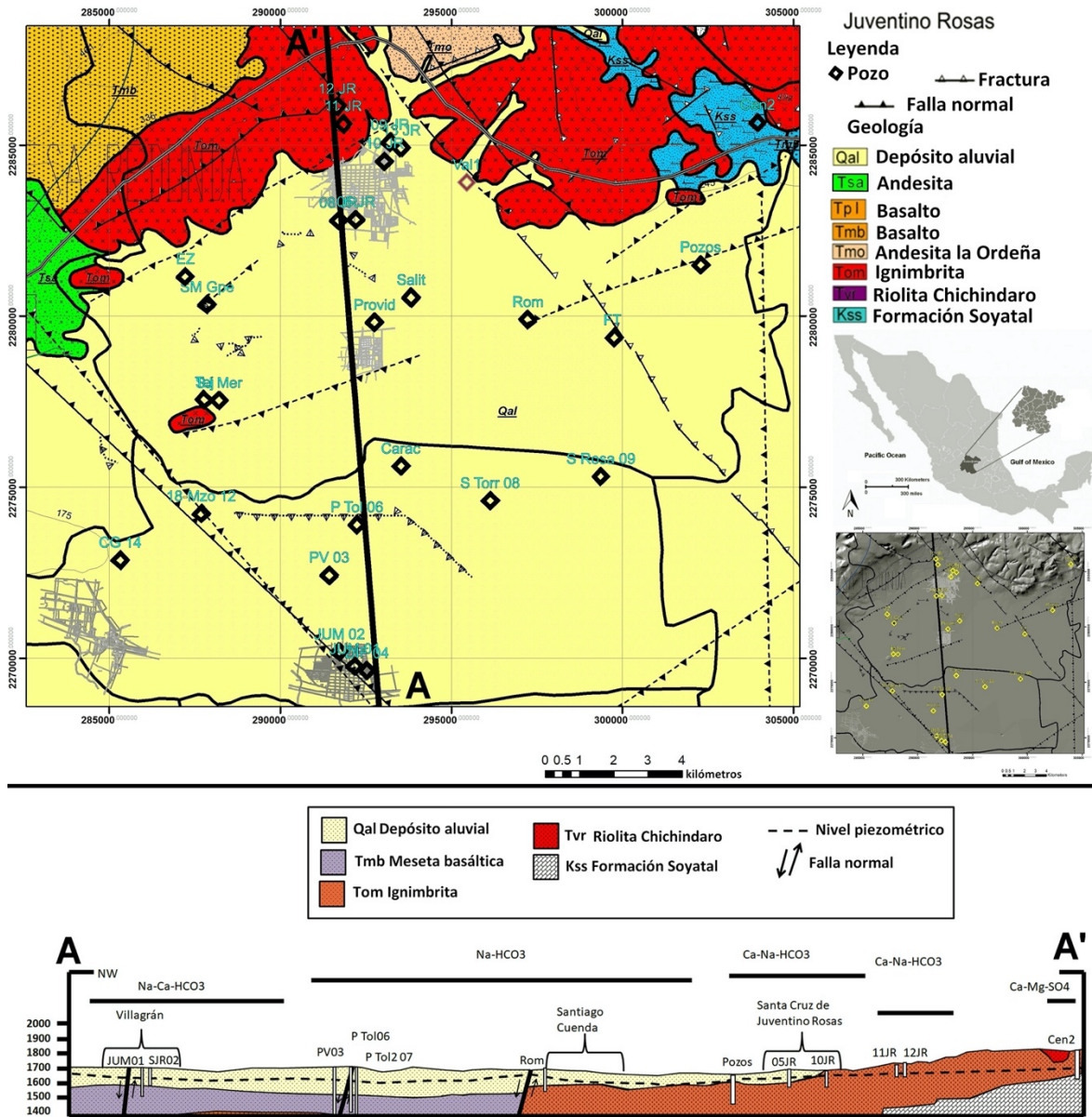


Figura 1. Localización del área de estudio, geología, sistema de fallas, ubicación de pozos muestreados. Perfil AA' con estratigrafía y ubicación de fallas y fracturas, donde se observa la profundidad de diversos pozos de extracción de agua (modificado de Morales-Arredondo *et al.*, 2018b).

GENERALIDADES

Tanto Juventino Rosas como Villagrán se encuentran localizados en la porción oeste del AVC (Fig. 1), la elevación de la zona de estudio oscila entre 2,400 y 1,700 msnm, y el clima es árido y semiárido subhúmedo con una temperatura media anual entre 18.7 y 18.9°C y una precipitación media anual de 700 mm, principalmente entre los meses de junio y septiembre (INEGI, 2009).

La topografía comprende al Norte la parte Sudeste de la Sierra de Guanajuato, al Centro la cuenca está rellena por sedimentos aluviales-lacustres y al Sur por volcanes monogenéticos pertenecientes a la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) (Rodríguez *et al.*, 2016). El suelo en la región es de tipo Vertisol en su mayoría y en segundo término Phaeozem, conformando aproximadamente un 70%, del total, aunque existen 15 tipos de suelo distintos (INEGI, 2016).

GEOLOGÍA

La geología está representada por diversos elementos tectónicos estructurales, siendo los principales: (i) la Sierra de Guanajuato al Norte (Sierra de Codornices); (ii) la Cuenca Tectónica Sedimentaria del Bajío Guanajuatense formada por un sistema de fallas normales que generaron un semigraben y que se encuentra delimitada por la Falla el Bajío al Norte (con un rumbo predominante NW-SE) y al Sur por los volcanes la Gavia y Culiacán; y (iii) el Complejo Volcánico Monogenético al que pertenecen tales volcanes dentro de la FVTM (fallas con rumbo E-W pertenecen a esta estructura) (Ortega-Gutiérrez, 2019). La estratigrafía está compuesta principalmente por el basamento carbonatado del Cretácico de la formación Soyatal-Mezcala (alternancia de calcarenitas, calizas laminadas y lutitas) (Kss), suprayaciendo discordantemente rocas del Terciario en forma de domos y derrames félsicos en las que predominan la riolita Chichindaro (Tvr), e ignimbritas del Oligoceno-Mioceno (Tom), intercaladas por material conglomerado producto de depósitos fluvio-lacustres. Suprayaciendo estas unidades se encuentra la Andesita la Ordeña (Tmo) y una secuencia de rocas basálticas pertenecientes a la formación de la FVTM (Tmb) y basaltos que intercalan con tobas, cenizas y brechas volcánicas (Tpl), pertenecientes a las emisiones del volcán La Gavia y Culiacán.

HIDROGEOLOGÍA

Las unidades hidrogeológicas, en el área de estudio, incluyen (i) rocas carbonatadas impermeables del Cretáceo, que actúan como basamento; (ii) rocas félsicas con baja permeabilidad, en algunos casos con porosidad secundaria y que en algunas circunstancias actúan como basamento; (iii) rocas volcánicas básicas que en algunos lugares sirven como zona de recarga, tienen porosidad secundaria o pueden actuar como acuíferos no confinados; y (iv) depósitos aluviales que pueden funcionar como acuíferos no confinados (Morales-Arredondo *et al.*, 2018).

El acuífero somero se alimenta de agua que se infiltra en la zona de recarga (al norte de la zona de estudio, en la Sierra de Codornices y al sur en los límites del río La Laja), y que migra al centro de la cuenca. Este acuífero tiene una profundidad promedio de 50 a 200m aproximadamente, siendo infiltrado al norte en rocas volcánicas de composición félsica principalmente y estando alojado al sur en sedimentos de baja productividad hidráulica, además de escasa infiltración superficial. El acuífero tiene una alternancia irregular del tamaño de grano desde muy fino a grueso, estando intercalado con capas superiores meteorizadas de rocas volcánicas (principalmente basaltos fracturados). La temperatura promedio del agua que se extrae de este acuífero es de 24 °C. Un importante número de pozos extraen excesivamente agua de esta formación acuífera, con gastos promedio de 40 l/s, lo que ha ocasionado el abatimiento del nivel freático, el aceleramiento del hundimiento del terreno por subsidencia y la formación de fallas y fracturas en toda la zona (Schroeder, 2010). Este contexto ha suscitado que se clausuren pozos y se perforen a una mayor profundidad para extraer agua (Rodríguez *et al.*, 2006; 2015).

El acuífero intermedio se alimenta de un sistema de flujo subregional lateral, aunque en algunos casos tiene un aporte de agua termal que asciende a través del sistema de fallas profundas, teniendo una profundidad variable de entre 200 y 400 m, aproximadamente.; Está alojado en rocas félsicas fracturadas y ha sido explotado en los últimos años debido al abatimiento del acuífero somero. El gasto de extracción promedio es de 45 l/s y la temperatura del agua medida en superficie oscila entre 29 y 50° C, siendo este amplio margen de temperaturas asociado con el termalismo provocado por la presencia de fallas tectónicas profundas y el ascenso de flujos profundos a través de ellas (Rodríguez *et al.*, 2001; Morales *et al.*, 2015). Algunos estudios catalogan a la zona como parte de un sistema geotérmico de baja entalpía (Morales-Arredondo *et al.*, 2018). Este acuífero presenta agua de mala calidad para consumo humano, principalmente por el alto contenido de As y F- (Morales *et al.*, 2016a; 2018c).

El acuífero profundo está alojado a una profundidad mayor a 400 m y presenta características de un sistema geotérmico de baja entalpía, (entre 30° y hasta 51°C). Muy pocos pozos extraen agua de este acuífero debido al alto contenido de sales disueltas, lo que ocurre principalmente en el centro de la cuenca donde se localiza el mayor abatimiento del nivel estático.

ACTIVIDADES ECONÓMICAS RELACIONADAS CON COMPUESTOS NITROGENADOS

El estado de Guanajuato ocupa la novena posición en producción agrícola en todo México, con un volumen de 8.69 millones de toneladas en general (INEGI, 2016). La superficie sembrada es de 969 mil hectáreas considerando cultivos cíclicos y perennes (Hernández, 2015) que se distribuyen en la siembra de cebada, maíz en grano, sorgo en grano, alfalfa, brócoli y trigo en grano (INEGI, 2009). De las áreas de cultivo registradas en el Estado, aproximadamente el 70 % ocupa algún tipo de tecnologías para mejorar la calidad de sus cultivos, los más utilizados son los fertilizantes químicos (fertilizantes de N reducido, producto de la urea y el amonio, sulfato y mezcla de fertilizantes ricos en N/P/K), herbicidas, semilla mejorada, insecticidas químicos, materia orgánica, efluentes derivados de sistemas sépticos y desechos de ganado (INEGI, 2009, 2016; Cotler *et al.*, 2006). Debido a la extensión que abarcan las zonas agrícolas, los agostaderos son insuficientes para el uso pecuario, pero, a pesar de eso, la zona se encuentra en segundo, tercero y cuarto lugar a nivel nacional en la cría y producción de ganado bovino, porcino y ovino, respectivamente (INEGI, 2016).

Tanto en Vill como JR un 10 % de la población económicamente activa trabaja en el campo, lo que representa alrededor de 250 mil personas (INEGI, 2016), por lo que la agricultura es una de las actividades económicas más importantes, y la principal producción es la misma que en todo el estado.

METODOLOGÍA

Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de agua subterránea en pozos de los municipios de Vill y JR en Guanajuato, durante enero de 2017 (32 pozos en temporada de lluvias) y septiembre de 2019 (32 pozos en temporada de estiaje), siguiendo los métodos estándar de APHA-AWWA (2005) y las normas mexicanas (NOM-127- SSA1 y NOM-230-SSA1). Los pozos se distribuyeron espacialmente en toda la zona de estudio, y se

incluyeron pozos urbanos y agrícolas constantemente explotados. La temperatura, el pH y la conductividad eléctrica se midieron en el campo. Los equipos se calibraron a la temperatura del agua en cada sitio, y se utilizó un conductómetro PC18, un medidor de pH / EC / TDS / Temp tester Modelo HI 98130 y un equipo multiparamétrico Hanna Modelo HI 9829.

Los análisis químicos para los iones principales, B y SiO₂, se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, UNAM, México (el laboratorio participa en ejercicios de calibración internacional de análisis químicos de aguas geotérmicas). El boro se determinó por colorimetría a través de reacciones con ácido carmínico (método 4500-B C; APHA-AWWA (APHA-AWWA, 2005)). El SiO₂ se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con espectroscopía de llama y espectrofotometría UV-visible (método del ácido molibdosilícico). Los iones principales se analizaron siguiendo métodos estándar (APHA-AWWA, 2005). El HCO₃⁻ se determinó por volumetría (titulación con HCl), Ca²⁺ y Mg²⁺ se determinaron por volumetría (titulación con EDTA), Cl⁻ se determinó por potenciometría con electrodos selectivos (4500-Cl⁻; APHA-AWWA, 2005), Na⁺ y K⁺ se determinaron por espectrofotometría de emisión atómica (3500-Na⁺ y K⁺; APHA-AWWA, 2005), y SO₄²⁻ se determinó por turbidimetría (método 4500-SO₄²⁻; APHA-AWWA, 2005).

La determinación de nitratos se realizó mediante espectrofotometría de UV-visible con un equipo Thermo Evolution 300. A las muestras para el análisis de nitratos se añadió H₂SO₄ como preservador durante el proceso de muestreo. En el caso de las muestras donde se obtuvieron los valores más elevados de nitratos, éstos se corroboraron utilizando la metodología propuesta por la EPA 353.2, para la Determinación de Nitrato-Nitrito Nitrógeno por Colorimetría Automatizada, por separado, o NitritoNitrato combinados en desechos de consumo, suelo, superficie, domésticos e industriales. El rango aplicable es de 0.05-10.0 mg / L nitrato-nitrito nitrógeno que se puede ampliar con dilución de la muestra.

La calidad analítica se evaluó a través del equilibrio iónico (menos del 10%) y el uso de soluciones de referencia certificadas (NIST).

Los isótopos de δ¹⁸O y δD se determinaron en el Laboratorio de Isótopos Estables (LIE) del Instituto de Geología, UNAM, utilizando un Banco de Gas II acoplado a un espectrómetro de masas de isótopos estable Thermo Finnigan MAT 253, siguiendo el procedimiento de Epstein y Mayeda (1953), actualizado para una medición por método de flujo continuo (Gehre *et al.*, 2004). Los resultados de δ¹⁸O y δD se normalizaron en la escala VSMOW (Coplen, 1988).

Los resultados de isótopos estables de agua (δD, δ¹⁸O) y concentraciones de aniones (Cl⁻, HCO₃⁻ y SO₄²⁻) se utilizaron para identificar fuentes de nitratos y para evaluar procesos hidrogeoquímicos que afectan el comportamiento del acuífero superficial y profundo. Se realizó una caracterización hidrogeoquímica y se determinaron variaciones tanto espaciales como temporales de todos los componentes químicos e isotópicos analizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

HIDRODINÁMICA DEL ACUÍFERO

El sistema de flujo del agua subterránea es gravitacional (Tóth, 2009). Cada unidad litológica tiene una propiedad hidráulica constante. El flujo de agua comienza con la infiltración en la Sierra Codornices al norte de la zona de estudio y a través del suelo y la zona no saturada o a través de las rocas permeables. Las estructuras volcánicas que componen las montañas son la zona principal de recarga, donde el grado de fracturamiento de dichas rocas permite considerarlas como medio poroso (Carrera-Hernández *et al.*, 2016). El agua fluye en el subsuelo y regresa a las corrientes superficiales de manera lateral (López-Alvis *et al.*, 2019). Flujos más profundos son alimentados por cuencas vecinas como la de Querétaro y la de Independencia (Carrera-Hernández *et al.*, 2016).

La variación de las curvas equipotenciales referidas al nivel medio del mar varían de 1680 a 1590 m.s.n.m. con dirección Norte-Sur, y formando un cono de abatimiento (Fig 3a). Según la CEAG (2018) el nivel tiene una variación de 1 a 3 metros anuales. En este mismo estudio se han identificado 4 unidades geoelectricas con una respuesta resistiva asociada a la composición de la geología del subsuelo y a las características hidrogeológicas del acuífero. Los resultados indican que en la zona de estudio, el acuífero está dividido en la unidad 1 (U1) compuesto de material volcánico compacto que funciona como acuífero local, la unidad 2 (U2) constituido de material granular sedimentario con termalismo y dilución de sales (que funciona como acuífero subregional), la unidad 3 (U3) compuesto de material volcánico fracturado (basaltos y volcanosedimentarios) y de piroclastos (que funciona como acuífero subregional y en algunos sitios como zona de recarga), y la unidad 4 (U4) que se asocia al basamento carbonatado o a material volcánico de baja permeabilidad, y en algunos sitios asociado con termalismo (que funciona como acuífero regional o en algunas áreas como zona de recarga).

COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO EN LOS AÑOS 2017 Y 2019

Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados de los análisis químicos de 32 pozos. El equilibrio iónico para todas las muestras de agua está dentro del valor permitido (-5,7 a +1,7%). La mayor parte del agua subterránea en el área de estudio es dominante con bicarbonato (excepto las muestras CEN₁ y CEN₂) y neutra con un valor medio de pH de 7.0 (Tablas 1 y 2). Los cationes principales, Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ son generalmente dominantes; y Mg²⁺ es de importancia secundaria (excepto las muestras CEN₁ y CEN₂). De los aniones principales, HCO₃⁻ es generalmente dominante; y SO₄²⁻ y Cl⁻ son de importancia secundaria (excepto las muestras CEN₁ y CEN₂) (Fig.2).

Tabla 1. Resultados de los análisis físico-químicos para el muestreo de 2017.

Pozo	Tipo de agua	T (°C)	C.E. (µS/cm)	pH	Cl (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Li	NO3 (mg/L)	B (mg/l)	dH _{USAW} ‰	d ¹⁸ O _{USAW} ‰
18-Mzo 12	WT 5		665	8.17	34.3	57.2	231.55	108.5	1.91	14.14	15.62	-4.38		0.37		
R Bar 13	WT 5	23.8	729	7.73	27	78.81	266.4	76.3	3.34	33.8	19.24	-7.98		0.57		
CG 14	WT 5	23.4	872	7.91	49.5	97.93	303.8	145.2	1.91	56.15	22.67	1.59	45.54	0.5	-69.3	-9.0
SJG 15	WT 5	21.2	1414	7.22	51.6	118.04	607.5	193.3	16.05	103.51	27.1	0.84		0.63	-60.0	-7.5
JUM 01	WT 5	25.5	1116	7.64	68.08	120.02	443.18	152	23.6	59.15	23.45	1.8	44.8	0.39		
SJR 02	WT 5	23.1	1253	7.65	111.6	104.75	443.2	158.3	23.64	74.71	25.55	2.39		0.43		
DIF 04	WT 5	26	1056	7.45	49.6	119.6	435.71	114.7	21.92	53.44	22.35	-4.75	35	0.36	-70.1	-9.0
PV 03	WT 6	42.2	621	8.34	25.1	32.79	278.9	131.2	1.91	4.71	10.97	0.61	0.53	1.63	-76.5	-10.3
R Cap 05	WT 6		688	7.99	33.6	41.87	318.7	86.85	5.72	25.15	17.95	-10.52		0.38		
P Tol 06	WT 6	42.9	462	8.35	13.5	28.18	209.14	91.2	2.36	10.89	9.09	0.55		0.23	-71.7	-9.7
P Tol 07	WT 6	47.8	426	8.16	11.15	23.11	203.26	83.75	2.36	10.12	7.31	0.75	7.2	0.2		
S Torr 08	WT 6	40.8	534	7.94	16.8	38.08	244	92.35	4.76	20.43	16.09	2.18		0.51		
S Rosa 09	WT 6	29.4	559	8.06	22.8	45.99	248.98	74.05	10.01	25.93	11.54	3.22	11.02	0.24	-73.0	-9.7
Such 10	WT 6		753	7.6	29.8	70	313.7	123.4	3.81	36.15	15.34	-0.19		0.3		
R Tov 11	WT 6	26.5	624	7.79	20.8	50.92	268.9	118.75	2.86	15.72	14.44	1.35		0.52		
10 JR	WT 4	36	590	6.82	6.74	26.83	286.27	99.33	1.545	16.23	3.664	-0.8			-72.1	-9.75
FT	WT 4	37	595	7.32	8.37	26.59	280.23	83.46	6.511	19.06	6.791	-0.9				
Pozos	WT 4	48	648	7.11	6.26	40.3	280.23	84.76	3.614	18.08	4.791	0.78	6.82			
Rom	WT 4	38	577	8.04	9.79	29.1	258.49	102.5	0.648	4.526	1.69	-3.4				
SJ Mer	WT 4	47	494	7.52	9.41	21.8	257.28	85.2	2.294	10.83	9.382	1.92	3.81	0.6	-73.1	-10.0
SM Gpe	WT 4	30	576	7.36	9.66	33.96	265.74	86.95	1.902	16.41	15.91	-1.6	8.06	0.44	-72.0	-9.75
Tcj	WT 4	42.3	517	7.32	11.7	22.94	270.57	95.36	2.173	12.4	10.38	2.72	5.62	0.31		
Vall	WT 4	33	660	7.14	9.03	25.7	275.4	87.97	2.9	13.81	11.26	-2.5			-71.9	-9.67
DN	WT 3	34.5	459	6.31	3.68	23.06	218.63	37.55	7.428	28.73	10.76	-2.6			-75.4	-10.02
05 JR	WT 3	34.5	751	7.27	21.5	38.75	289.9	89.46	6.084	35.75	8.081	1.7		0.5		
11 JR	WT 3	28	629	6.86	2.64	8.6	346.67	49.39	9.987	44.68	26.03	-0.6		0.57		
12 JR	WT 3	32	660	6.7	3.93	12.9	343.04	62.69	8.411	43.42	11.78	-1			-72.0	-9.45
13 JR	WT 3	33.5	594	6.61	5.18	23.87	294.73	66.74	7.787	32.44	9.466	-0.6		0.5	-73.2	-9.74
EZ	WT 3	24	646	7.16	17.1	46.44	323.72	76	6.068	37.29	14.18	-5.7				
NR	WT 2	34	473	6.42	6.18	32.72	207.76	31.51	10.37	33.64	11.3	-0.8				
SJ Cruz	WT 2	29.5	696	6.76	4.4	46.17	352.71	40.03	21.44	62.88	3.388	-1		0.51		
Cen2	WT 1	29	955	6.84	26.5	183.04	314.05	22.11	26.74	118.5	4.501	-2.7				

Tabla 2. Resultados de los análisis físico-químicos para el muestreo de 2019.

Pozo	Tipo de agua	T (°C)	C.E. (µS/cm)	pH	Cl (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	K (mg/l)	Li	NO3 (mg/L)	B (mg/l)	dH _{USAW} ‰	d ¹⁸ O _{USAW} ‰
18-Mzo 12	WT 5	23.86	1011	7.58	42.6	59.36	246.4	130.25	3.2	14.38	15	-1.3	32.02	0.32	-67.6	-8.8
CG 14	WT 5	28.33	726	8.1	56.7	95.1	255.9	165	5.23	42.19	20.42	-1.2	15.02	0.27	-65.7	-8.4
JUM 02	WT 5	24.8	1314	7.51	100	94.75	454.67	143	25.41	73.91	25.06	-4.9	24.67	0.45	-67.6	-8.6
JUM 01	WT 5	25.69	1167	7.43	62.2	104.64	444	139.75	25.87	57.91	22.02	-2.5	14.13	0.58	-67.9	-8.6
DIF 04	WT 5	25.81	1123	7.35	43.4	111.37	441.58	131.5	24.02	54.86	21.35	-2.4	10.47	0.7	-67.9	-8.7
PV 03	WT 6	39.52	862	8.19	30.9	27.08	247.57	129.8	1.38	4.57	9.99	-0.9	0.56	1.62	-74.3	-9.8
P Tol 06	WT 6	41.93	474	7.94	10.9	18.19	213	88	4.07	7.04	-25.5	227.59	0.1		-73.1	-10.2
S Torr 08	WT 6	30.03	590	7.61	18.65	39.91	266.61	95.4	4.62	21.33	13.98	-0.3	16.1	0.5	-72.6	-9.6
S Rosa 09	WT 6	29.01	582	7.85	13.9	37.9	277.33	82.8	11.63	24.93	10.97	1.3	12.63	0.28	-73.2	-9.5
Carac	WT 6	27.96	516	7.93	11.2	19.62	252.33	98.7	2.77	12.19	12.45	1.8	5.56	0.38	-71.9	-9.6
Provid	WT 4	32.91	550	7.79	11.3	27.42	270.2	88	6.98	16.78	10.35	0.0	11.69		-72.3	-9.7
Salit	WT 4	51.28	547	7.67	9.52	29.42	272.6	112.2	3.78	11.03	2.64	2.6	9.87	0.1	-71.1	-9.5
10 JR	WT 4	36.8	546	7.48	7.28	27.88	273.76	100.1	1.83	15.88	3.36	1	5.75	0.11	-70.6	-9.4
FT	WT 4	36.73	545	7.72	7.33	25.6	281	89.6	7.56	19.28	6.54	2.8	8.66	0.22	-73.2	-9.6
Pozos	WT 4	47	538	7.42	5.26	41.4	278.52	94.8	5.5	19.66	4.97	1.0	8.29	0.1	-73.6	-9.6
Rom	WT 4	37.39	564	8.01	16.3	39.52	234.5	101.1	6.98	15.34	4.69	2.0	11.66		-71.5	-9.4
SJ Mer	WT 4	45.69	491	7.74	10.6	19.96	254.71	94.5	5.52	10.55	9.92	3.5	5.41	0.35	-72.5	-10.1
SM Gpe	WT 4	27.41	556	7.84	7.46	38.72	257	98.3	3.21	17.39	16.28	5.4	15.85	0.36	-71.0	-9.5
Tcj	WT 4	43.59	541	7.88	11.8	20.46	272.6	99.4	4.65	13.42	10.29	2.9	5.46		-70.8	-9.2
Vall	WT 4	29.44	427	6.67	3.61	20.22	226.15	38.6	8.94	32.13	10.74	0.7	5.62		-74.6	-9.9
05 JR	WT 3	29.93	766	7.23	25.6	43.72	304.7	92.35	9.24	44.19	8.99	-3.2	69.63	0.12	-71.2	-9.4
09 JR	WT 3	27.18	565	6.98	4.06	20.66	307	62.28	10.08	37.05	8.05	0.1	6.28		-72.9	-9.6
08 JR	WT 3	30.08	598	7.25	40.9	39.44	328.5	108.5	12.01	60.95	10.68	0.4	100.8	0.1	-71.6	-9.3
11 JR	WT 3	27.86	581	7.26	2.46	7.36	348.74	47.36	14.67	40.83	26.25	0.4	10.46		-73.2	-9.7
12 JR	WT 3	33.47	583	7.25	2.95	12.98	345.17	62.78	9.85	44.23	11.16	0.2	5.67		-71.1	-9.6
13 JR	WT 3	31.06	545	7.21	5.12	21.18	295.2	65.74	9.24	33.52	9.38	1.0	8.62	0.11	-72.9	-9.6
EZ	WT 3	25.05	650	7.37	11.3	38.52	304.7	75.8	8.54	41.14	13.96	-1.3	29.03	0.15	-72.2	-9.6
Cen2	WT 1	22.31	917	7.05	33.75	211.54	319	22.51	74.74	58.22	4.61	-2.1	3.29		-74.2	-9.8
Cen1	WT 1			7.1	22.3	163.43	333.27	23.96	25.68	124.02	7.03	0.4			-74.5	-9.9

FACIES HIDROGEOQUÍMICAS: TIPOS DE AGUA SUBTERRÁNEA DE ACUERDO A LOS DIAGRAMAS D'AMORE

Para diferenciar entre grupos de agua se consideró la localización geográfica de los pozos urbanos y agrícolas, valores hidráulicos (nivel estático, elevación del brocal), información hidrogeológica local, presencia de fallas y fracturas e información del potencial geotérmico de la región. La ubicación de los pozos se obtuvo con coordenadas UTM proporcionadas por la CEAG.

El comportamiento químico en el acuífero JR se evaluó con el diagrama D'Amore (D'Amore *et al.*1983; Fig.2b) utilizando las concentraciones de los iones principales de las muestras en meq/L para diferenciar los grupos de agua (Fig.2). Los parámetros A-F (discutidos a continuación) se normalizaron entre + 100 y - 100 (Tabla 3). Los resultados de los diagramas de D'Amore (Fig. 2a, b) muestran las concentraciones relativas de los diferentes

iones de muestras de agua individuales de acuerdo con la tabla 3. Se identificaron seis tipos principales de agua (Fig. 2). En general, el agua subterránea del área de JR es rica en HCO_3^- y Na^+ . La evaluación geoquímica con los diagramas D'Amore y la interpretación, geológica, sugieren que los tipos de agua se alojan principalmente en tres ambientes geológicos.

El agua tipo 1 (WT 1), ubicada en la zona de recarga, muestra enriquecimiento en Ca-Mg-HCO_3^- - SO_4^{2-} y debido al flujo de agua subterránea a través de material carbonatado, presenta altos contenidos de Ca^{2+} y Mg^{2+} , liberados durante la interacción del agua con carbonato o material metamórfico dolomítico (C, D y E). En este grupo las muestras presentan bajas concentraciones de K^+ (Tabla 3; Fig.1, 2b, y 3). Este tipo de agua pertenece a la U4, material carbonatado sin termalismo.

Los tipos de agua 2 y 3 (WT 2 y 3) están situados en una zona de transición, entre rocas volcánicas y carbonatadas (Pertenece principalmente a la U1). Esta agua muestra un enriquecimiento en $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ en el noroeste y un enriquecimiento en $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ en el noreste del área de estudio, respectivamente.

Los tipos de agua 4 y 6 (WT 4 y 6) están localizados en el centro de la cuenca de la zona de estudio. El acuífero está constituido por depósitos aluviales del Pleistoceno al Reciente intercalados con rocas volcánicas (pertenecientes a la U2). Estos tipos de agua muestran un enriquecimiento en Na^+ y HCO_3^- debido al flujo a través de rocas volcánicas alteradas (ignimbritas, tobas riolíticas, y brecha o matriz vítrea) y material sedimentario arcilloso (como caolinita o montmorillonita). El tipo de agua 5 (WT 5) se encuentra en el acuífero superficial, el cual está constituido por depósitos aluviales intercalados con rocas basálticas. Este tipo de agua subterránea muestra un enriquecimiento en $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$, $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ — Cl^- principalmente, debido a que fluye a través del depósito aluvial y las rocas volcánicas (basaltos, ignimbritas y tobas riolíticas) y posiblemente rocas carbonatadas (pertenecientes a la U3). Entre el tipo de agua WT3, WT 4 y WT6 existen similitudes en el dominio iónico del $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$; sin embargo, existen diferencias en la temperatura de los pozos medidas en campo, donde el tipo de agua WT3 no supera los 40°C y en la dirección del flujo entre los tipos de agua WT 4 y WT 6, donde el primer tipo proviene del norte y el tipo de agua WT 6 proviene del sur de la zona de estudio.

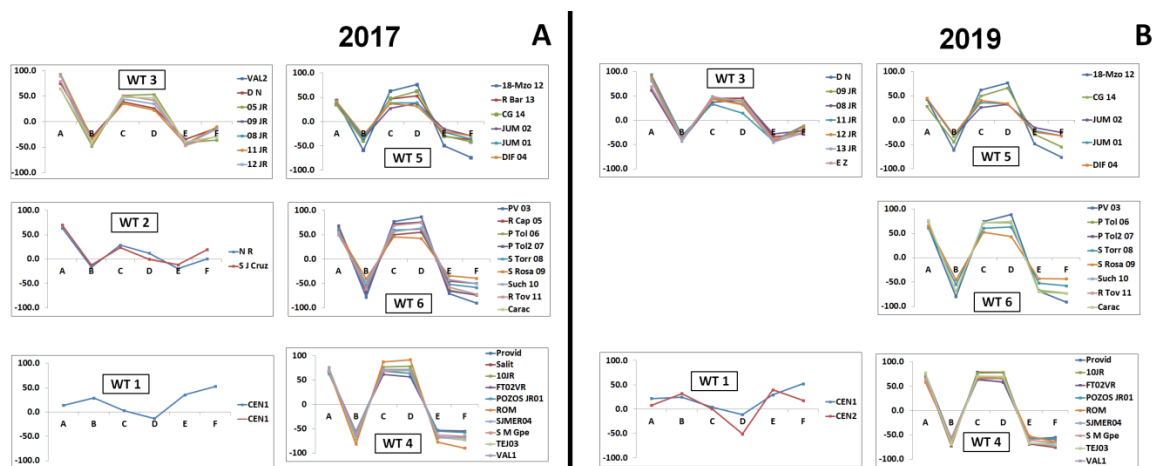


Figura 2. Diagramas D'Amore de los distintos tipos de agua de la zona de estudio con información del A) 2017 y B) 2019.

Tabla 3. Explicación de todos los parámetros utilizados en el diagrama D'Amore, A, B, C, D, E, F

	A	B	C	D	E	F
Relación	$100x\{(\text{HCO}_3^-) / (\text{SO}_4^{2-}) / \sum \text{aniones}\}$	$100x\{[(\text{SO}_4^{2-}) / \sum \text{aniones}] - [(\text{Na}^+) / \sum \text{cationes}]\}$	$100x\{[(\text{Na}^+) / \sum \text{cationes}] - [(\text{Cl}^-) / \sum \text{aniones}]\}$	$100x\{[(\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}) / \sum \text{cationes}]\}$	$100x\{[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \sum \text{cationes}] - [(\text{HCO}_3^-) / \sum \text{aniones}]\}$	$100x\{[(\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{K}^+) / \sum \text{cationes}]\}$
Valores Positivos	es aplicado para distinguir entre agua que circula a través de rocas calcáreas	es aplicado para discriminar entre agua enriquecida en sulfatos que circulan a través de material evaporítico	es usado para distinguir entre agua derivada de flysch o volcanitas y de aquellos que provienen de rocas evaporíticas carbonatadas (cercana a cero)	es aplicado para distinguir agua que no ha fluido a través de calizas dolomitizadas	individualiza el tipo de agua que ha circulado en carbonatos	este parámetro muestra el incremento de la concentración de K ⁺ en muestras de agua, como una consecuencia de alteración de silicatos como Ca-plagioclasas
Valores negativos	material evaporítico	agua enriquecida en sodio que circulan a través de material sedimentario arcilloso	O de un basamento regional que provienen de esquistos cuarzíticos	agua que fluyó a través de calizas dolomitizadas	agua que circuló en depósitos que contienen sulfatos	o Na-plagioclasas y K-feldespatos
Otras consideraciones	si $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ entonces el ambiente dominante es calcáreo	litología que muestra plagioclasa sódica	Todos los tipos de agua que tienen alto contenido de Na ⁺ pero el primer tipo tiene baja concentración de cloruro con respecto al segundo. Si la concentración de Na ⁺ es la misma que la del Cl ⁻ (cercano a cero), esto indica que la disolución de halita ocurre; Na ⁺ <Cl ⁻ indica ablandamiento reversible (salmuera o agua de mar) (negativo) y Na ⁺ >Cl ⁻ indican una fuente de Na-complagioclasa (positivo)	Los valores negativos están relacionados con la interacción del agua subterránea con las dolomitas, los valores positivos pueden estar relacionados con la meteorización por silicatos.	en algunas situaciones el elevado contenido de HCO ₃ ⁻ puede ser consecuencia de interacción con silicatos	Es usado para diferenciar reacciones de alteración de silicatos donde son incluidas las Ca-plagioclasas Na-plagioclasas o K-feldespatos

COMPARACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE NITRATOS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN 2017 Y 2019

En el año 2017 la concentración de NO₃⁻ en el acuífero estaba en el rango de 0.53 a 45.56 mg/L mientras que en el año 2019 varió entre 0.56 y 227.59 mg/L.. En 2017 los valores más elevados de NO₃⁻ fueron cuantificados en los pozos menos profundos en la porción suroeste de la zona de estudio que pertenecen a un flujo local (Fig. 3c y e), y para el año 2019 el contenido de NO₃⁻ incrementó en toda la región, superando el valor máximo permitido según la OMS y la NOM-127 (NO₃⁻ = 44.27 mg/L o N-NO₃⁻ = 10 mg/L) en pozos del acuífero intermedio y profundo y principalmente al norte y al centro de la zona de estudio (Tablas 1 y 2, Fig. 3d y f) donde el agua es alimentada por el flujo subregional y regional (Fig. 3f). Este comportamiento pudiera tener relación con el descenso del nivel estático del acuífero y la presencia de algunas fallas y fracturas en toda la zona (Fig. 3a y b). El muestreo realizado en 2017 se llevó a cabo en época de lluvia, y el muestreo de 2019 se realizó en época de estiaje, algunos autores indican mayor concentración de NO₃⁻ en agua subterránea en años secos, en época de estiaje o antes de la época de lluvias respecto a los años húmedos (Ónema *et al.* 1998) y menor concentración en época de lluvias (Kaçaroglu y Günay 1997). Se ha observado que las precipitaciones tienen efectos de dilución en las concentraciones de nitratos y que los pozos más vulnerables a la contaminación regularmente son los que están en las partes bajas de los acuíferos que están sujetos a agricultura de riego intensiva (Muñoz *et al.*, 2004).

En los últimos 30 años el nivel estático ha tenido un fuerte descenso, principalmente en el centro de la cuenca, debido a la excesiva extracción de agua subterránea para la agricultura (Fig. 3a, b y c). Según datos de la Comisión Estatal del Agua de Guanajuato (CEAG), el abatimiento del nivel piezométrico anual es de 1.0 a 1.8 m (Romero *et al.*, 2017) lo que ha provocado que en dicha zona el nivel estático llegue a una profundidad de más de 150 m cuando en los años 80's no superaba los 50 m. Además, en toda la zona de estudio existen fallas tectónicas profundas y fallas generadas por subsidencia, con direcciones preferenciales NE-SW, NW-SE, N-S, y E-W. Estas estructuras, bajo ciertas circunstancias, actúan como zonas impermeables debido a que están rellenas de material arcilloso o pueden funcionar como canales de migración de contaminantes (al acuífero somero principalmente), producto de las actividades humanas (Rodríguez *et al.*, 2006; Rodríguez y Schroeder, 2010; Rodríguez *et al.*, 2016).

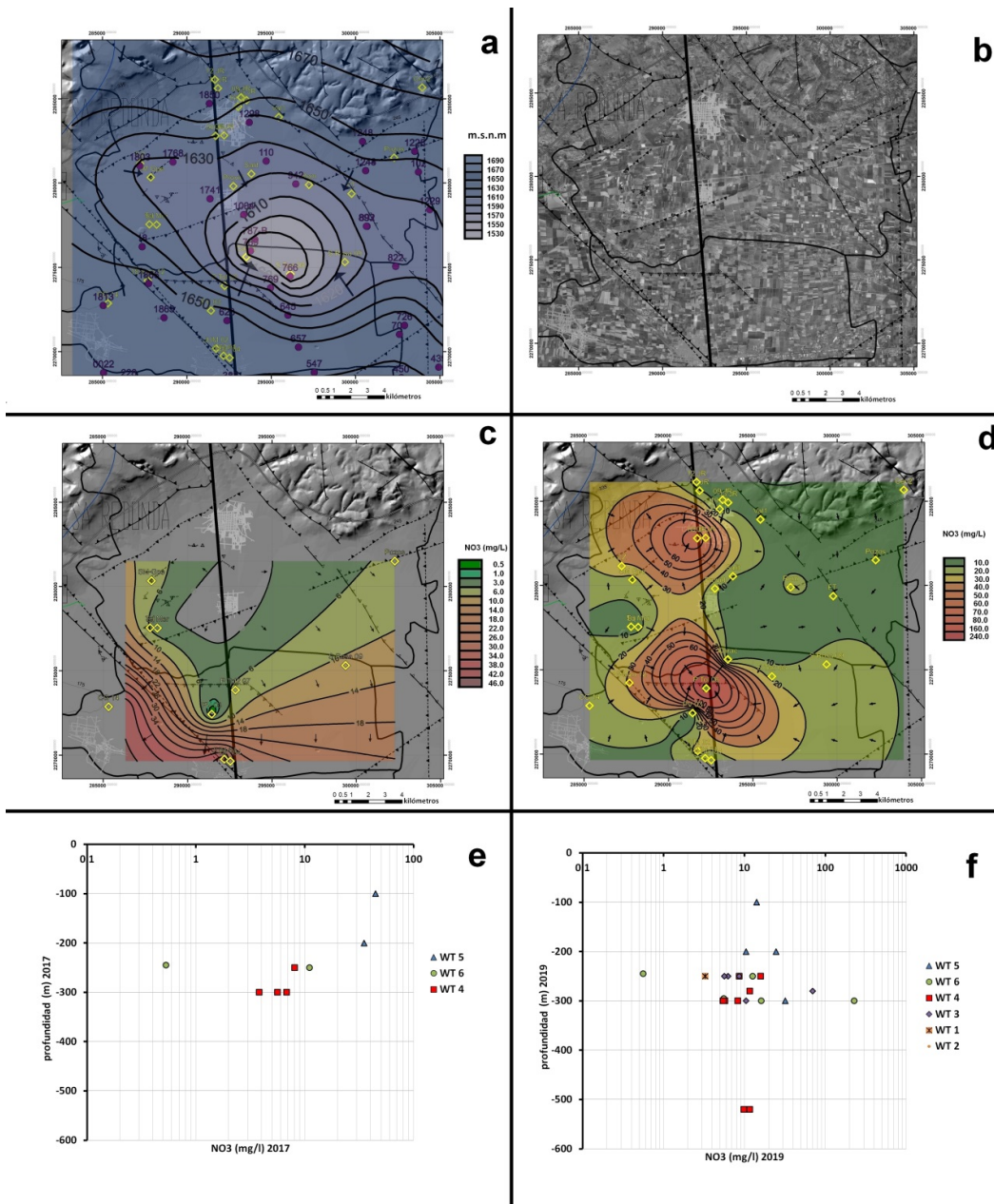


Figura 3. a) Nivel estático 2018 medido por la CEAG en piezómetros de observación; b) Distribución de los campos agrícolas y la ubicación de las diversas fallas y fracturas; c) Distribución del contenido de nitratos en el año 2017, específicamente en la porción sur y suroeste de la zona de estudio; d) Distribución del contenido de nitratos en el año 2019 en la zona de estudio; e) diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- del año 2017 vs profundidad de los pozos; f) diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- del año 2019 vs profundidad de los pozos.

COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO DE NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ Y DE LA RELACIÓN MOLAR NO₃⁻/Cl⁻

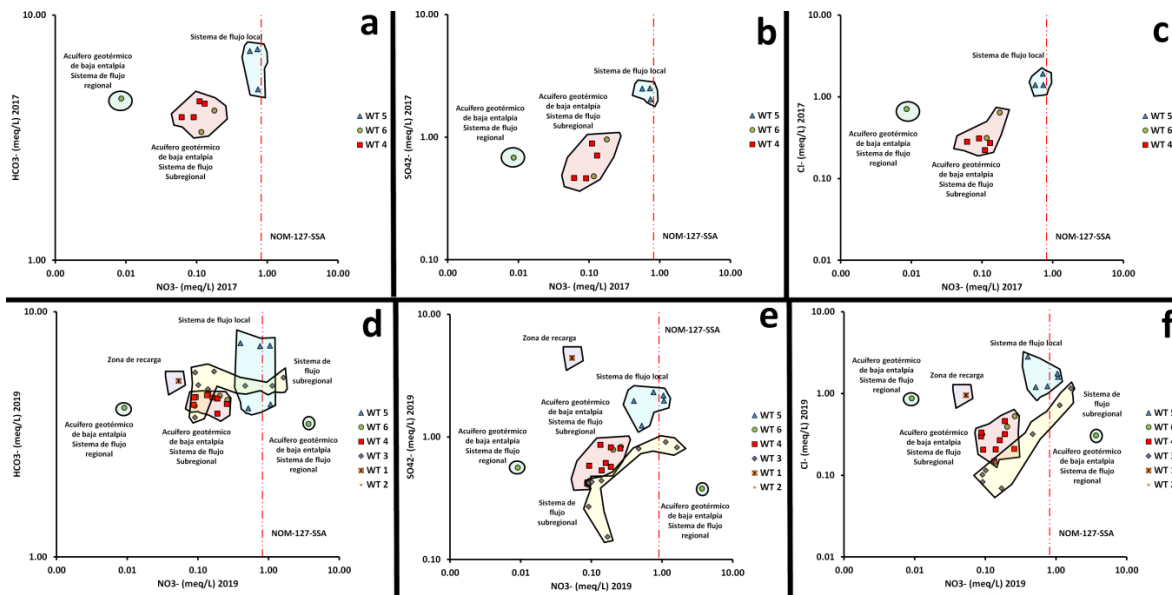


Figura 4. a) Diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ vs HCO₃⁻ del año 2017; b) Diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ vs SO₄²⁻ del año 2017; c) Diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ vs Cl⁻ del año 2017; d) Diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ vs HCO₃⁻ del año 2019 e) diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ vs SO₄²⁻ del año 2019; f) Diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ vs Cl⁻ del año 2019.

Los resultados de la evaluación de los elementos mayores indican que el rango de concentración de HCO₃⁻ no tuvo un cambio significativo del año 2017 al 2019 (203.26 - 302.57 mg/L a 213 - 296.78 mg/L), principalmente en los pozos con contenidos elevados de NO₃⁻. Las concentraciones de SO₄²⁻ no tuvieron una variación relevante del 2017 al 2019 (8.6 - 50.49 mg/L a 7.36 a 50.25 mg/L), asimismo las concentraciones de Cl⁻ no presentaron una variación significativa de un año al otro (2.64 - 19.86 mg/L a 2.46 - 21.70 mg/L) (Fig. 4), pero al realizar una evaluación con respecto al tipo de agua se observa que el contenido de HCO₃⁻, SO₄²⁻ y Cl⁻ versus NO₃⁻ varía entre los tipos de agua WT4, WT 5, y WT 6 (Fig. 4a, b y c), y también es evidente que en el año 2017 el tipo de agua WT 5 presenta los valores más elevados de todos los aniones.

Bajas concentraciones de Cl⁻ en muestras de agua indican una influencia mínima o nula de fuentes de contaminación (Yue *et al.*, 2018) y los pozos que presentan contaminación por NO₃⁻ debido a actividades agrícolas e industriales, incrementan el contenido de Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺ y K⁺ (Lang *et al.*, 2006); lo cual fue observado en los resultados (Fig. 4a, b y c),.. Por otro lado, los pozos del tipo de agua WT6 y algunas muestras del tipo de agua WT 4, pertenecientes al sistema de flujo subregional termal, tienen una concentración de aniones menor que el tipo de agua WT 5, aunque ciertas muestras presentan un contenido elevado de NO₃⁻ (Fig. 4a, b y c), lo que significa que este elemento ha migrado a un nivel más profundo del acuífero, sin superar el límite máximo permitido por la NOM-127 (Fig. 4a, b y c) Por último, una muestra del tipo de agua WT 6 que presenta termalismo asociado a agua profunda (con un posible aporte de agua perteneciente al sistema de flujo regional), tiene el valor más elevado de NO₃⁻ de toda la zona.

Esta información es relevante pues indica que la contaminación ha llegado al acuífero más profundo, por transporte de nitratos del agua subterránea somera a la profunda (Yue et al, 2018).

El contenido de HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- no tuvo una variación significativa con relación a las muestras del tipo de agua WT 6 y 4.

Algunos de los pozos pertenecientes al tipo de agua WT 3 y 5, presentan concentraciones elevadas de NO_3^- , superiores a los valores permitidos por la NOM-127, estos dos grupos presentan las muestras con mayor contenido de HCO_3^- (Fig.4d). El tipo de agua WT 5 presenta el mayor contenido de SO_4^{2-} y Cl^- (Fig. 4e y f) mientras que el tipo de agua WT 3 se observa un incremento lineal entre las concentraciones de Cl^- vs NO_3^- (Fig. 4f) y un comportamiento inverso en la variación de las concentraciones de SO_4^{2-} vs NO_3^- (conforme un anión incrementa el otro disminuye). La relación NO_3^- vs Cl^- (meq/L) en el tipo de agua WT3 podría explicarse a partir de una variación en las características oxidantes o reductoras del medio como se ha observado en otros sitios (Montiel-Palma *et al.*, 2014).

Es necesario mencionar que durante el año 2019, se realizaron clandestinamente obras para extraer hidrocarburo de manera ilegal en sitios cercano al pozo más contaminado (P tol 06), esto debido a que por esa zona pasan ductos de PEMEX, esta podría ser una de las razones por las cuales solo ese pozo profundo termal está contaminado considerando lo que se ha mencionado previamente.

La muestra del tipo de agua WT 1 pertenece a un pozo ubicado en la zona de recarga el cual presenta elevados contenidos de SO_4^{2-} , y valores bajos de NO_3^- el agua se extrae de rocas sedimentarias marinas del Mesozoico.

CONCENTRACIÓN DE NITRATOS Y CLORUROS PARA DEFINIR FUENTES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

Se utilizó el contenido de cloruros y nitratos para realizar una interpretación de su posible origen, ya que estos elementos en conjunto son buenos indicadores de impactos antropogénicos (Hall, 1992), principalmente porque el Cl^- no responde a procesos fisicoquímicos y microbiológicos comunes en agua subterránea (Liu *et al.*, 2006). Elevados contenidos de Cl^- se relacionan comúnmente con fuentes de halita, sin embargo, en la zona no hay reportes de su presencia, por lo que los incrementos en el contenido de Cl^- pudieran deberse a procesos naturales o por procesos vinculados a la potabilización, incluso a residuos animales, efluentes sépticos o insumos agrícolas donde se consideran fertilizantes químicos o estiércol como el origen. Existen ejemplos en otros países que presentan elevados contenidos de Cl^- en muestras de agua localizadas en zonas de escorrentía agrícola y doméstica (Koba *et al.*, 1997; Li *et al.* 2010b, 2014). Se ha observado que un elevado contenido de NO_3^- en agua subterránea está relacionado con actividad agrícola, producto de residuo de granjas y/o establos, por la aplicación de fertilizantes de N y plaguicidas en agricultura de riego y temporal, por la presencia de tanques sépticos y/o agua residual e incluso por aplicación de excretas de animales en áreas de cultivo (Hall, 1992; Brenes *et al.*, 2011).

El tipo de agua WT 3 (Fig. 4 y 5) tiene un contenido elevado de nitratos y cloruros, y su origen parece estar relacionado con una mala disposición de residuos por parte de la planta de tratamiento de aguas residuales que está ubicada en la zona.

Otras muestras que presentan concentraciones de Cl^- elevadas en conjunto con las de NO_3^- fueron tomadas de pozos urbanos someros (Fig. 4c y g), lo que indica que la contaminación podría deberse a la infiltración de agua residual doméstica (Butaciu *et al.*, 2016). Para confirmar este proceso e identificar procesos de mezcla y biológicos en el agua, se revisó si existe una elevada correlación entre ambos elementos considerando los distintos tipos de agua. Una elevada correlación se asocia al retorno de riego, ya que los cloruros lixivian los nitratos, y este proceso es evidente en el agua WT 3 del año 2019 con una elevada correlación ($R^2_{\text{WT3-2019}}=0.99$) (Fig. 4f y 5b) la cual no se observó ningún otro grupo de agua, ni en 2017 ni en 2019 ($R^2_{\text{WT4-2017}}=0.06$, $R^2_{\text{WT5-2017}}=0.2$, $R^2_{\text{WT6-2017}}=0.1$, $R^2_{\text{WT4-2019}}=0.06$, $R^2_{\text{WT5-2019}}=0.03$, $R^2_{\text{WT6-2019}}=0.2$).

Los resultados de la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ indican que hay un grado de contaminación por fuentes antropogénicas, principalmente por aplicación de fertilizantes y, posiblemente, en ciertos casos por excretas animales o aguas residuales (Fig. 5a y b) como ha sido reportado en otros estudios (Liu *et al.*, 2006; Lang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009; Liu *et al.*, 2010). La afectación podría estar ocurriendo a distintas profundidades (más visible en el año 2019), principalmente por contaminación agrícola (Fig. 5a y b).

Igualmente, los resultados de la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ indican que posiblemente ocurren procesos de desnitrificación en algunos pozos pertenecientes al tipo de agua WT 5 en ambos años, y un pozo del tipo de agua WT 3 de 2019 (Fig. 5a y b), aunque sería necesario realizar un estudio más profundo para confirmar este proceso. Por otro lado, para el tipo de agua WT 5 el contenido de cloruros es más elevado en comparación con todos los demás pozos; además, solo una muestra del tipo de agua WT 4 en el año 2017 (termal) cae en el campo como posible fuente por residuos animales o aguas residuales.

Los resultados de la variación en la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ vs la concentración molar de Cl^- en los tipos de agua WT4 y WT6 indican una tendencia en el comportamiento que podrían estar relacionadas con fertilizantes para ambos años (Fig. 5a y b). Es evidente que la concentración de nitrato disuelto coincide con contenidos elevados de cloruros para algunas muestras, y esta tendencia es más marcada en pozos del tipo de agua WT 3, ya que se presenta un incremento muy marcado en el contenido de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ conforme incrementa el contenido de Cl^- (Fig. 5b). Este proceso ya se había observado previamente (Fig. 4f).

En el caso de contaminación por agua residual y/o excretas de ganado regularmente se genera un incremento en la concentración de Cl^- y SO_4^{2-} y una disminución en los valores de la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ya que el N algunas veces está en forma de amonio y posiblemente no se ha convertido en nitrato, lo que ayuda a descartar el potencial de la relación como indicador de agua residual y estiércol aplicado en los campos (Liu *et al.*, 2006; Yao *et al.*, 2007; Panno *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009). Valores elevados relativos de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ se han asociado, en épocas de lluvia, con procesos de nitrificación de fertilizantes de N reducido, utilizando información isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ (Kendall y McDonnell, 1998; Kendall *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009). También se ha observado que el excremento animal puede generar valores altos de Cl^- y de $\delta^{15}\text{N}$ superior a los de fertilizantes químicos (Widory *et al.*, 2013). En todos los casos se debe considerar la presencia de posibles procesos bioquímicos que pudieran afectar el comportamiento químico del N.

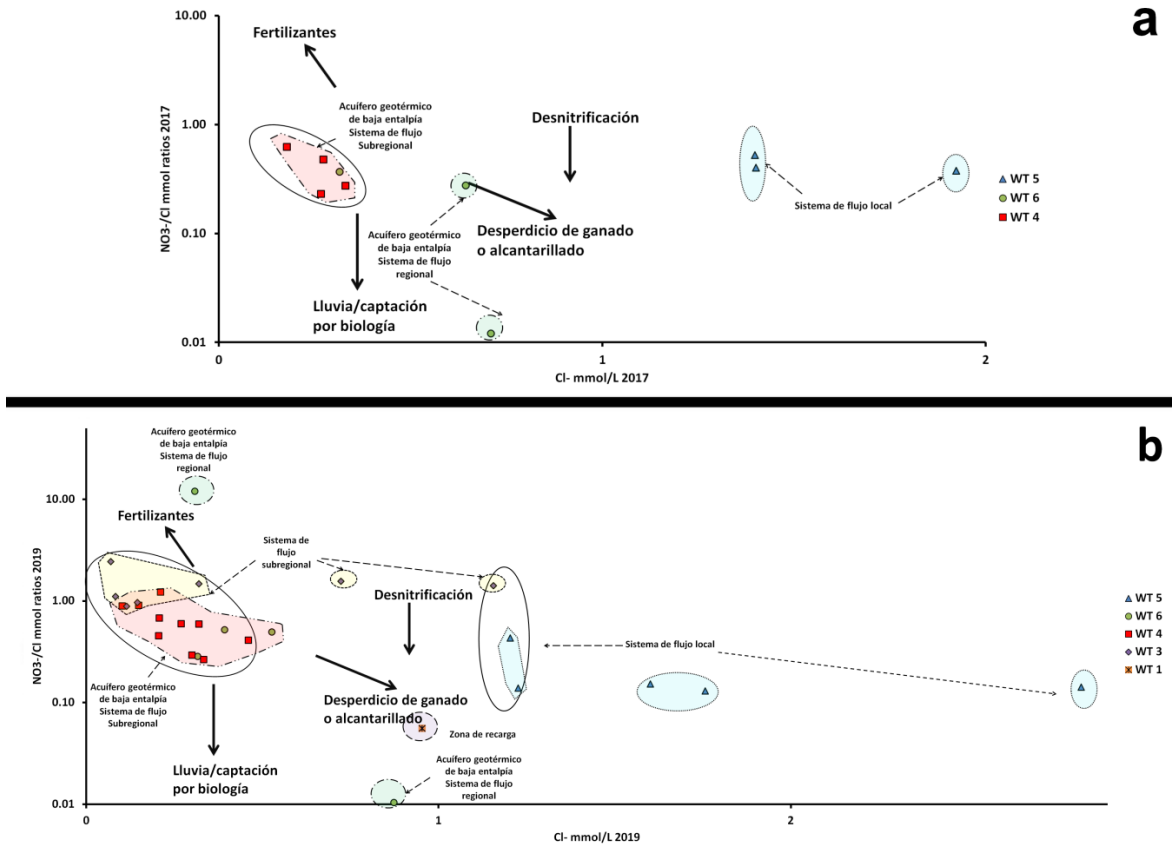


Figura 5. Relaciones entre las concentraciones de $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$ y Cl^- ; a) Información del año 2017; b) Información del año 2019 en el agua subterránea de los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán.

EVIDENCIAS ISOTÓPICAS Y DE ELEMENTOS TRAZA

$\delta^{18}\text{O}$ vs δD

El origen y las condiciones de recarga del agua se determinaron utilizando los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD , y la línea de agua meteórica local (en inglés Local Meteoric Water Line LMWL) como referente debido a la falta de datos isotópicos de la lluvia en el área de estudio. Se estableció que el agua subterránea es generalmente de origen meteórico pues los valores de δD y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras se trazan a lo largo o cerca de la LMWL y de la línea de agua meteórica global (Global Meteoric Water Line GMWL abreviación en inglés). Existe una modificación en la pendiente de la línea que se forma con las muestras de agua recolectadas tanto en 2017 como 2019 y que son representativas del acuífero somero, esta modificación se ha observado que ocurre por procesos de evaporación, y los valores isotópicos de δD y $\delta^{18}\text{O}$ tienden a alejarse de la LMWL y la GMWL conforme los pozos están más cerca de la superficie, por lo que presentan una tendencia a la evaporación superficial (Fig.6a y b). Las muestras de agua del acuífero intermedio y profundo no muestran gran variación respecto a la LMWL y la GMWL, ya que su casi nula

variación está controlada por la interacción agua-roca (valores más negativos), incluso los pozos con características geotérmicas de baja temperatura.

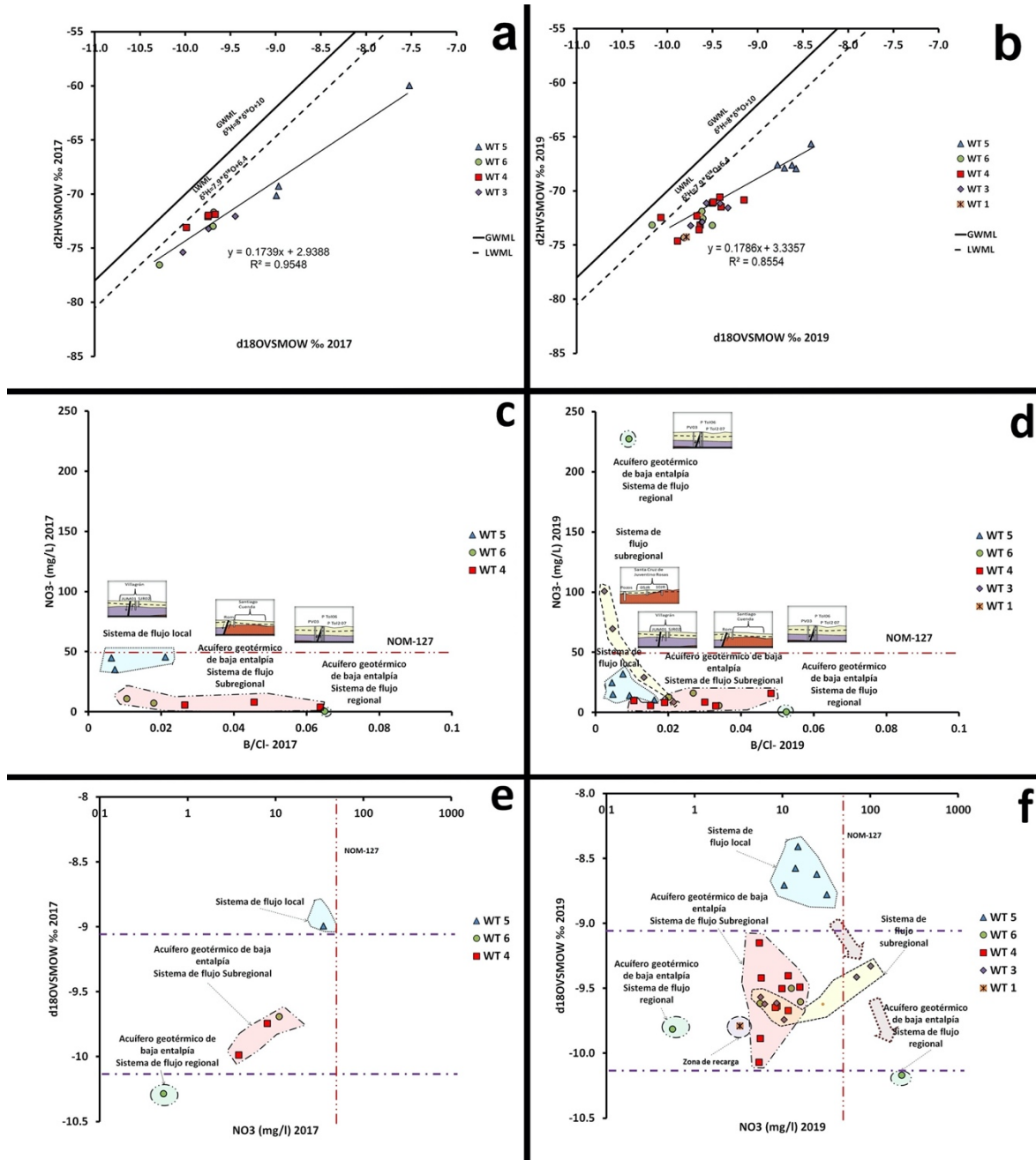


Figura 6. Relación entre δD y $\delta^{18}O$ en la porción oeste del Acuífero del Valle de Celaya; a) Muestreo de 2017; b) Muestreo de 2019. Relación entre nitratos vs B/Cl⁻ para diferenciar entre fuentes naturales y antropogénicas del B, NO₃⁻ y Cl⁻; c) Durante 2017 y d) Durante 2019. Relación entre $\delta^{18}O$ y NO₃⁻ para identificar procesos relacionados con la transformación de compuestos de nitrógeno en los que se lleva a cabo la incorporación de oxígeno e) durante el año 2017 y d) durante el año 2019.

Algunos autores han observado que un desplazamiento de los datos de isótopos desde el LMWL hacia valores mayores de $\delta^{18}\text{O}$ se atribuyen a la fuerte meteorización del silicato (Paces *et al.*, 2001; Paces y Šmejkal, 2004), proceso que ha sido reportado en la zona (Morales *et al.*, 2018a y c). Aunque hay que considerar que la infiltración lenta del agua de lluvia puede producir una evaporación significativa antes de la llegada al acuífero (Burns y Kendall 2002), también la actividad agrícola y el uso intensivo de compuestos nitrogenados y sus transformaciones pudieran estar involucrados en la modificación del $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 6a y b), así como el posible aporte del CO_2 biogénico o atmosférico durante la infiltración a través de los suelos (Eppich *et al.*, 2012, Clark, 2015).

NO_3^- vs B/Cl

El Cl y B son elementos que no sufren una significativa afectación por procesos secundarios durante la disolución de roca por lo que es factible definir el origen de ambos elementos conservativos (Mnjokava, 2007). El B permite definir el grado de madurez del sistema y su presencia tiende a depender del contenido de Cl, principalmente en entornos geotérmicos (Morales-Arredondo *et al.*, 2018). La relación B/Cl se utilizó como trazador de nitratos en el agua subterránea pues las bajas concentraciones de B está relacionado con la aplicación de fertilizantes de NH_4^+ y NO_3^- (Fig. 6c y d) (Kelling, 1999), ya que ambos elementos son conservativos en sistemas de flujos de agua profundo y superficial. El contenido de boro natural es bajo en agua subterránea, y en este caso se busca determinar la diferencia entre la contribución natural y antropogénica del boro en el acuífero. Las fuentes naturales de boro que ocurren en agua subterránea son producto de alteración de rocas, intrusión salina y precipitación, y su comportamiento puede verse afectado por sorción en minerales arcillosos (Williams *et al.*, 2001; Rudnick y Gao, 2014; Sokol *et al.*, 2018a, b).

Regularmente las aguas residuales domésticas producen elevados contenidos de B lo que podría ser otra fuente hacia el agua subterránea (Fig. 6d), principalmente porque los detergentes contienen B como peroxoborato de sodio (NaBO_3) (Rayner-Canham, 2000). Las plantas de tratamiento de agua residual generalmente remueven poco o nada del B (Kendall, 2007). Las excretas animales presentan elevados contenidos de B (13.6 g/ton), que está relacionado en el consumo de nutrientes de las plantas (Goldbach *et al.*, 2002).

Tanto en 2017 como en 2019, las muestras con elevado valor de B/Cl presentan un bajo contenido de NO_3^- , mientras que cuando el contenido de NO_3^- incrementa la relación B/Cl disminuye, esto implica que la presencia del B disminuye o se mantiene constante mientras el Cl incrementa en el medio, estos procesos son más evidentes en las muestras del año 2019 (Fig. 6d). En todas las muestras de agua no hay una variación en la concentración de B, y se estima que su contenido pudiera estar relacionado con las fuentes de contaminación humana por el tratamiento de agua residual o por la aplicación de fertilizantes, más evidente en los tipos de agua WT 3 y 5. En el tipo de agua WT 5, el contenido de nitratos es menor que en el tipo de agua WT 3, ya que los pozos que lo componen están cercanos a parcelas agrícolas. Los pozos de agua que conforman tipo de agua WT 3 están cercanos a la planta de tratamiento de agua residual. Sería necesario evaluar con estudios isotópicos la fuente de contaminación.

$\delta^{18}\text{O}$ vs NO_3^-

Diferentes fuentes de nitratos tienen firmas isotópicas con características propias, que en conjunto con elementos conservativos pueden apoyar en la interpretación isotópica (Craig, 1961). El nitrato de la precipitación atmosférica generalmente se enriquece en $\delta^{18}\text{O}$ (Kendall *et al.*, 2007). En general, el valor $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato producido por la nitrificación oscila entre 0 y 15‰ debido al rango de condiciones y complejidad involucradas en los procesos biológicos (Mengis *et al.*, 2001). Los fertilizantes de nitrato normalmente tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ de 23.5 ‰, que es cercano al O_2 atmosférico (Amberger y Schmidt, 1987).

Se utilizó la firma isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas como herramienta auxiliar para poder interpretar el posible origen de los nitratos en el agua subterránea, ya que se ha observado que la utilización de las excretas animales como fertilizante y las aguas residuales pueden modificar el valor isotópico del $\delta^{18}\text{O}$ (Eppich *et al.*, 2012), principalmente durante el proceso de desnitrificación, ya que se produce un fraccionamiento isotópico aunque también es necesario considerar la posibilidad de que el enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ sea producto de efectos de evaporación o una mezcla de ambos procesos. En sitios con concentraciones elevadas de NO_3^- existe un enriquecimiento típico de $\delta^{18}\text{O}$ (Chang *et al.* 2002), este fenómeno se ha observado principalmente cuando la fuente de NO_3^- es la precipitación o debido a la aplicación de fertilizantes y procesos de síntesis del NO_3^- (Liu *et al.*, 2006) y en menor medida debido a procesos de nitrificación de fuentes reducidas de N (aplicación de NH_4^+ , urea, N orgánico de suelo y a NH_4^+ de estiércol y de agua residual) (Liu *et al.*, 2006).

Se observa que cuando hay un incremento en el contenido de NO_3^- existe un enriquecimiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig 6a). Este proceso podría indicar una relación entre la transformación química de los compuestos de N según las reacciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, en donde la actividad agrícola que se desarrolla en la zona (principalmente en el WT 5) y los procesos de tratamiento de agua residual (principalmente en el WT 3) pudieran tener una fuerte implicación (Fig. 6e y f). Según los resultados obtenidos, el origen del NO_3^- pudiera deberse a fertilizantes sintéticos de nitratos (Fig 5a y b), principalmente en los pozos someros, esto queda en evidencia al momento de comparar los valores obtenidos de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 6e y f) (Chen *et al.*, 2009).

El acuífero somero presenta valores enriquecidos de $\delta^{18}\text{O}$ y NO_3^- en comparación con el acuífero profundo (Fig. 6a, b, e y f). Es factible que haya una modificación en la firma isotópica en estas muestras debido a un posible aporte de agua superficial que puede tener diversas fuentes (agua de riego, agua de lluvia, infiltración del río La Laja), lo cual se deduce considerando el enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}$ y NO_3^- principalmente en los tipos de agua WT 3 y 5. El enriquecimiento de isotopos pesados de $\delta^{18}\text{O}$, podría deberse a que el oxígeno residual se volvió pesado debido a procesos de evaporación del agua y a la difusión de oxígeno, aunque también sería importante definir si procesos de nitrificación o incluso la aplicación de fertilizantes de N afectan la composición del $\delta^{18}\text{O}$, ya que durante estos procesos se requieren cantidades elevadas de oxígeno (reacciones 1-7) (Fig. 6e y f).

En el acuífero profundo se observa un empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ y NO_3^- por lo que es poco probable que una fuente superficial afecte al agua subterránea, aunque existe una muestra perteneciente al tipo de agua WT 6 que presenta un contenido elevado de NO_3^- y un empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$, en este caso se sugiere que la contaminación es reciente (Fig. 6f). Se ha observado que la desnitrificación puede remover nitratos del agua subterránea y causar enriquecimiento en isotopos de N y O en el NO_3^- residual (Liu *et al.*, 2006). En este caso, sería necesario revisar con otros métodos cuales son las fuentes y procesos específicos relacionados

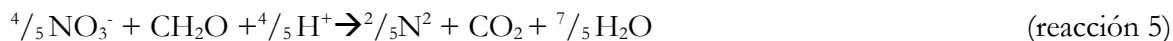
con el contenido de NO_3^- en el agua subterránea. Sería recomendable utilizar isótopos de N en los NO_3^- pues son más útiles para discernir el nitrato proveniente de la deposición húmeda, la nitrificación microbiana y el fertilizante químico (Wassenaar, 1995; Kendall *et al.*, 2007).

REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN LA PRESENCIA DE NITRATOS EN EL ACUÍFERO DE LA ZONA DE ESTUDIO

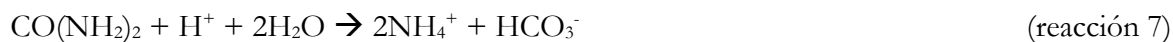
Las reacciones siguientes explican las fuentes de nitratos por nitrógeno orgánico en la zona de estudio y sus transformaciones, donde están involucrados enlaces de carbono y nitrógeno:



La descomposición de materia orgánica y su posterior transformación generan al inicio amoníaco y CO_2 y finalmente otros compuestos nitrogenados (NO_2^- , NO_3^-). En este estudio, las fuentes de la contaminación podrían estar relacionadas con la planta de tratamiento de agua residual que se encuentra al sur de la cabeza municipal de JR o la aplicación de fertilizantes orgánicos como ocurre al norte de la cabecera municipal de Vill (Fig.1 y 2a, c y d). Los compuestos nitrogenados al llegar al agua subterránea influyen en su calidad, principalmente cuando participan microorganismos (reacciones 1, 2, 3 y 4); estos procesos bioquímicos e hidroquímicos son frecuentes en la zona no saturada y en acuíferos freáticos; situación evidente en los pozos contaminados que pertenecen al tipo de agua WT 5 y WT 3 (Fig. 2a, c, d, e y f y 4d, e y f). La materia orgánica que está presente en la zona no saturada y posteriormente en la zona de saturación puede transformarse cuando hay interacción con microorganismos que habitan en esta zona y que ayudan en la transformación del ion amonio (NH_4^+) en nitritos (NO_2^-) y al final en nitratos (NO_3^-) (reacciones 3 y 4). Durante la transformación de la materia orgánica ($\text{N}_{\text{orgánico}}$) las nitrobacterias participan en la oxidación (Fig. 5 y 6e y f), la velocidad de reacción depende de las condiciones del medio. El fin último de estos procesos es el nitrógeno soluble en agua (reacción 5).



Este proceso puede ser de origen químico debido al vertido de residuos industriales o al uso de fertilizantes orgánicos (nitrogenados) en zonas agrícolas (reacción 6, 7 y 8), como es el caso en toda la región (Fig. 1, 2, 4 y 5).



La reacción reversible de los nitratos también produce nitritos (desnitrificación), al combinarse el nitrato con el carbono C, el cual es liberado de distintos procesos de descomposición de materia orgánica (por la acción de las bacterias), como queda evidente en algunas muestras del agua WT 5 (Fig. 5a y b). Durante este proceso queda libre el nitrógeno N_2 (Clark, 2015) y cuando se combina el N_2 con el oxígeno puede volver a producir nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-) (reacción 5) (Fig. 4a y d y 5).

En extensos terrenos de la zona de estudio se utilizan fertilizantes a base de sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$) que aportan nitrógeno en forma de amonio para la agricultura (reacción 5); el cual se transforma en nitratos y además incrementa el contenido de SO_4^{2-} en agua subterránea. Este proceso explicaría el incremento en conjunto de ambos elementos principalmente en muestras del WT 3 y 5 (Fig. 4b y e; reacciones 3, 4, 6 y 7).

La migración de nitratos al acuífero podría explicarse considerando que en algunos sitios del acuífero se presentan una elevada permeabilidad relativa (Fig. 1). Esta característica regularía el comportamiento químico y biológico del agua subterránea somera. Se ha observado que acuíferos libres presentan concentraciones más altas de NO_3^- que los acuíferos confinados (Kolpin *et al.*, 1994).

CONCLUSIONES

El contenido de NO_3^- es mayor en 2019 a comparación del año 2017 y la fuente de contaminación se debe a actividades humanas. Uno de los posibles motivos que podrían explicar este comportamiento es que en el año 2019 las muestras fueron tomadas en época de estiaje mientras que en el 2017 se tomaron en época de lluvias, por lo que en el año que presentó menor contenido de NO_3^- pudiera ocurrir un proceso de dilución. No se descarta que el descenso del nivel estático del acuífero en la parte central de la zona estudiada y la presencia de fallas tectónicas profundas pudiera permitir la migración del contaminante a zonas más profundas, aunque también podría ser debido a problemas sociales en la región como la extracción ilegal de carburantes en los oleoductos.

La distribución de los contaminantes está relacionada con el comportamiento hidrogeoquímico y el tipo de agua de cada sitio estudiado, además de la profundidad, así como la época en que fueron tomadas las muestras. Se observó que para el 2019 el NO_3^- ha migrado hasta el acuífero intermedio y posiblemente hasta el acuífero profundo,

También es relevante indicar que cercano al pozo 08 JR existe una planta de tratamiento de agua residual, con lo que es factible que represente un foco de contaminación y que a partir de este sitio se haya expandido hacia los pozos EZ y SM Gpe, pertenecientes al WT 3.

Según los resultados hidrogeoquímicos, los valores más altos de NO_3^- , Cl^- y HCO_3^- se presentan en el acuífero somero y existe una disminución conforme el acuífero es más profundo. En los pozos que presentan contaminación hay una modificación en el comportamiento el contenido de Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , en especial en el WT 3 (que está cercana a la planta de tratamiento). En este tipo de agua, el comportamiento hidrogeoquímico de los aniones podría estar afectado por la elevada concentración de NO_3^- . En los demás pozos que presentan elevado contenido de nitratos se sugiere que la fuente de contaminación podría ser producto de la aplicación de fertilizantes. Sería recomendable revisar si en estos pozos ocurren procesos posteriores a la

deposición de los compuestos nitrogenados, como nitrificación, desnitrificación, amonificación y fijación del nitrógeno.

En ambos años las muestras con bajo valor de B/Cl presentan un elevado contenido de NO_3^- , esto implica que la presencia del B disminuye o se mantiene constante mientras el Cl incrementa en el medio conforme incrementa el NO_3^- principalmente en muestras del año 2019. Se considera que este comportamiento pudiera ayudar a identificar las fuentes de contaminación humana, en los que sobresalen el agua residual o la aplicación de fertilizantes (más evidente en los tipos de agua WT 3 y 5),

La actividad microbiológica y la presencia de compuestos orgánicos en el subsuelo pueden cumplir un rol fundamental sobre las variaciones detectadas en las concentraciones de algunos componentes del agua, tales como los SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- . Sería recomendable realizar un estudio sobre el tema. También es conveniente evaluar si las reacciones redox pudieran estar relacionadas con los ciclos del carbono, hierro, nitrógeno, oxígeno y el azufre en el medio. Es bien conocido que el carbono orgánico se oxida en presencia de bacterias específicas, liberando la energía necesaria para estabilizar termodinámicamente las reacciones redox involucradas.

Los procesos de transformación de los compuestos nitrogenados pudieran estar involucrados en el comportamiento isotópico del $\delta^{18}\text{O}$ en los pozos con contenido elevado de NO_3^- , generando un enriquecimiento en el isótopo (más evidente en los tipos de agua WT 3, 5 y una muestra del tipo WT 6). Este proceso también podría deberse a procesos de evaporación e infiltración de agua somera (posiblemente en el tipo de agua WT 5), pero es muy evidente en las muestras de agua que están en el acuífero intermedio (WT 3), principalmente porque los NO_3^- incrementan en conjunto con los Cl. Por último, es evidente que el contenido de NO_3^- en el acuífero es producto de diversas fuentes de contaminación, una es debida al deficiente manejo y disposición de residuos generados durante el tratamiento de agua residual de una planta de tratamiento, y otro es debido a la agricultura. Sería recomendable revisar si existen otras fuentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero a DGAPA-PAPIIT: IA101019 para realizar esta evaluación, asimismo agradecen el apoyo de O. Cruz y A. Aguayo del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, UNAM. También agradecemos a R. Flores-Vargas por su ayuda en las campañas de campo.

REFERENCIAS

- Amberger, A., Schmidt, H.L. (1987). Natürliche Isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2699-2705.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Association Water Environment Federation, APHA-AWWA-WEF. (2005). Standard methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC, USA: American Public Health Association, America
- Brenes, R., Cadena A., Ruíz-Guerrero, R. (2011). Monitoreo de la concentración de nitratos en el acuífero del Valle de Puebla. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27(4): 313-321

- Brito–Castillo, L., Méndez Rodríguez, L. C., Chávez López, S., Acosta Vargas, B. (2010). Groundwater differentiation of the aquifer in the Vizcaino Biosphere Reserve, Baja California Peninsula, Mexico *Geofís. Int.* 49(4): 167-179
- Butaciu, S., Senila, M., Sarbu, C., Ponta, M., Tanaselia, C., Cadar, O., Roman, M., Radu, E., Sima, M., Frentiu, T. (2017). Chemical modeling of groundwater in the Banat Plain, southwestern Romania, with elevated As content and co-occurring species by combining diagrams and unsupervised multivariate statistical approaches. *Chemosphere*, 172: 127-137.
- Burns, D. A., Kendall, C. (2002). Analysis of d15N and d18O to differentiate NO₃⁻ sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York. *Water Resour. Res.* 38:9-1–9-11
- Chang, C. C. Y., Kendall, C., Silva, S. R., Battaglin, W. A., Campbell, D. H. (2002). Nitrate stable isotope: Tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin 59 (12): 1874-1885.
- Chen, F., Jia, G., Chen, J. (2009). Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China. *Biogeochemistry*, 94:163-174
- Clark, I. D., & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Is Edition.
- Clark I., 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. CRC Press.
- Comisión Estatal del Agua de Guanajuato (CEAG). (2018). Compendio del Agua Subterránea en Guanajuato. Dirección General de Planeación Dirección de Estudios y Monitoreo. 426 pp. Comisión Nacional del Agua CONAGUA, 2015. Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Valle de Celaya (1115), Estado de Guanajuato. Publicado en el Diario Oficial de la Federación. 1-15. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103024/DR_1115.pdf
- Carrera-Hernández, J. J., Carreón-Freyre, D., Cerca-Martínez, M., Levresse, G. (2016). Groundwater flow in a transboundary fault-dominated aquifer and the importance of regional modeling, the case of the city of Querétaro, Mexico. *Hydrogeol. J.* 24:373–393.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- CONAGUA. (2016). Estadísticas del agua en México. México, D.F. In Design e Illustrator CC.
- Cotler, H., M. Mazari, J. De Anda (2006). Atlas de la cuenca Lerma-Chapala, construyendo una visión conjunta. Instituto Nacional de Ecología, UNAM, México.
- Coplen, B.T. (1988). Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology isotope Geoscience section* 72(4):293-297.
- D'Amore, F., Scandiffio, G., Panichi, C. (1983). Some observations on the chemical classification of ground waters. *Geothermics*, 12:1 – 14
- Epstein, S., & Mayeda, T. (1953). Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochimica et cosmochimica acta*, 4(5): 213-224.
- Eppich, G. R., Singleton, M. J., Roberts, S. L., Wimpenny, J. B., Derubeis, E., Moran, E. J., Esser, B. K., Yin, Q. (2012). Source determination of anthropogenic NO₃ in groundwater by analysis of 15N, 18O, and 11B: A case study from San Diego County, California. Groundwater Resources Association of California, Fresno, CA. LLNL-ABS-551872. LLNL-PRES-559675. 1-12
- Foster, S., Garduño, H., Kemper, K. (2004). Los "COTAS": Avances en la Gestión Participativa del Agua Subterránea en Guanajuato. Gestión Sustentable del Agua Subterránea Lecciones de la Práctica. Colección de Casos Esquemáticos Caso 10, 1-16.
- García, N. H., López, B. J. L., Moreno, S. R., Villers, R. M. L., García, D. R. R. (2000). Delimitación y caracterización de las tierras con uso inadecuado para la agricultura en el distrito de desarrollo rural 004, Celaya, Guanajuato. *Terra Latinoamericana*, 18(1): 11-25.
- García, R. J. J., & Gámez, V. F. P. (2002). Tecnología de producción de semilla de cebada maltera en surcos. Campo Experimental Bajío-INIFAP-Impulsora Agrícola SA Fundación Guanajuato Produce A. C. Desplegable para productores, (2).

- García, R. J. J., Gámez, V. F. P., Arreola, T. J. M., Zamora, D. M. (2003). Producción de semilla de cebada maltera en diferentes sistemas de siembra. Campo Experimental Bajío CIRCE–INIFAP. Celaya, Guanajuato, México. 23.
- Goldbach, H., Renkasem, B., Wimmer, M.A., Brown, P.H., Thellier, M., Bell, R.W. (2002). Boron in Plant and Animal Nutrition. *Springer US*, 1-401.
- González, R., V., & Silos, A., J. S. (1968). Economía de la producción agrícola en el Bajío. El sistema de pequeña propiedad en la zona de Celaya. Folleto técnico.
- Hall, D.W. (1992). Effects of Nutrient Management on Nitrate levels in groundwater near Ephrata, Pennsylvania. *Groundwater* 30(5): 720-730
- Hoogesteger, J., Wester, P. (2017). Regulating groundwater use: The challenges of policy implementation in Guanajuato, central Mexico. *Environmental Science & Policy*, 77, 107-113.
- INEGI. (2009). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos, Villagrán, Guanajuato. Prontuario.
- INEGI. (2016). Estructura económica de Guanajuato en síntesis.
- Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato (IEEG). (2008). Informe Ambiental del Estado de Guanajuato. Informe.
- Kaçaroglu, F. Günay G. (1997). Groundwater nitrate pollution in an alluvian aquifer, Eskisehir urban area in its vicinity, Turkey. *Environ. Geol.* 31:178-184.
- Kelling, K. A. (1999). Soil and applied boron (A2522). University of Wisconsin System Board of Regents and University of Wisconsin Extension, Cooperative Extension. US Department of Agriculture.
- Kendall, C., & McDonnell, J. J. (2018). 1998, Isotope tracers in catchment hydrology.
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Second Edition. Michener R and Kate Lajtha (Eds) Wiley Online Library. 375-449
- Koba, K., Tokuchi, N., Wada, E., Nakajima T., Iwatsubo, G. (1997). Intermittent denitrification: the application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 61:5043-5050.
- Kolpin, D.W., Burkart, M.R., Thurman, E.M. (1994). Herbicides and nitrates in near –surface aquifers in the Midcontinental United States. *United States Geological Survey Water- Supply Paper* 2413:1-34.
- Lang, Y. C., Liu, C.-Q., Zhao, Z. Q., Li, S. L., Han, G. L. (2006). Geochemistry of Surface and groundwater in Guiyang city, China: Water rock interaction and pollution in a karst hydrological system. *Appl. Geochem.* 21:887-903.
- Liu, C. Q., Li, S. L., Lang, Y. C., Xiao, H. Y. (2006). Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -Values to identify nitrate sources in Karst groundwater, Guiyang, Southwest China. *Environ. Sci. Technol.* 40:6928-6933.
- Li, J. Y., Fu, Y. L., Pike, S. M., Bao, J., Tian, W., Zhang, Y., Chen, C. Z., Zhang, Y., Li, H. M., Huang, J., Li, L. G., Schroeder, J. I., Gassmann, W., Gong, J. M. (2010). The Arabidopsis nitrate transporter NRT1.8 functions in nitrate removal from the xylem sap and mediates cadmium tolerance. *Plant Cell* 22: 1633–1646
- Li, B., Li, G., Kronzucker, H. J., Baluška, F., Shi, W. (2014). Ammonium stress in Arabidopsis: signaling, genetic loci, and physiological targets. *Trends Plant Sci.* 19: 107–114
- Lohn, P., Guimaraes, R., & Bucich, N. (2000). Evaluación Hidroquímica y de la Contaminación Químico-Biológica de la Cuenca El Carrizal - Zona Norte - Provincia de Mendoza República Argentina. *Aguas Subterráneas*, 1-23.
- López-Alvis, J., Carrera-Hernández, J.J., Levresse, G., Nieto-Samaniego, A.F. (2019). Assessment of groundwater depletion caused by excessive extraction through groundwater flow modeling: the Celaya aquifer in central Mexico. *Environmental Earth Sciences* 78:482
- Lord, I., Anthony, S. G. (2002). Agricultural nitrogen balance and water quality in the UK. *Soil Use and Management*, 18(4):363–369
- Mazabel, D. G., Caldera, A.R. (2018). Self-Sustaining, Irrigated Agriculture and Sustainability. A Study in Southern Guanajuato, Mexico. *International Journal of Research in Sociology and Anthropology (IJRSA)*, 4(1):24 – 35

- Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M., Wehrli, B. (2001). Limitations of using d18O for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 35:1840–1844.
- Montiel-Palma, S., Armienta-Hernández, M. A., Rodríguez-Rodríguez, C., Domínguez-Mariani, E. (2014). Identification of nitrate pollution zones in groundwater south of the Mexican Basin. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 30(2):149-165
- Morales-Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., Villanueva-Estrada, R.E. (2016^a). The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: a hydrochemistry hypothesis. *Hydrogeological Journal.* 24: 1-16.
- Morales-Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., Villanueva-Estrada, R. (2016b). A low-temperature geothermal system in central Mexico: hydrogeochemistry and potential heat source. *Geochemical Journal.* 50(3): 211-225.
- Morales-Arredondo, J. I., Esteller-Alberich, M. V., Armienta-Hernández, M. A., Martínez-Florentino, T. A. K. (2018^a). Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico, *Journal of Geochemical Exploration*; 185: 93-104.
- Morales Arredondo J.I., Armienta Hernández M.A., Rodríguez Castillo R, 2018b. Estimación de la exposición a elevados contenidos de fluoruro en agua potable en distintas comunidades de Guanajuato México. *TECNOLOGIA Y CIENCIAS DEL AGUA*; IX (3).
- Morales-Arredondo, J.I., Armienta-Hernández, M. A., Hernández-Mendiola, E., Villanueva-Estrada, R. E., Morton-Bermea, O. (2018c). Hydrogeochemical behavior of uranium and thorium in rock and groundwater samples from southeastern of El Bajío Guanajuatense, Guanajuato, Mexico. *Environmental Earth Sciences.* 77:567.
- Muñoz, H., Armienta, M.A., Vera, A., Cenicerros, N. (2004). Nitrato en el agua subterránea del Valle de Huamantla, Tlaxcala, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 20(3): 91-97.
- NOM-127-SSA1-1994: Norma Oficial Mexicana "Salud ambiental, aguapara uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"(Modificada 2000). 1-7.
- NOM-230-SSA1-2002: Norma Oficial Mexicana. "Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo". 1-19
- Óenema, O., Boers, P. C. M., van Eerdt, M. M., Fraters, B., van der Meer, H. G., Roest, C. W. J., Schröder, J. J., Willems, W. J. (1998). Leaching of nitrate from agriculture to groundwater: the effect of policies and measures in the Netherlands. *Environ. Pollut.* 102-S1.
- Ortega-Gutiérrez, J. E. (2019). Caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea en el municipio de Villagrán, Guanajuato: Procesos relacionados con la presencia de arsénico y fluoruro en el acuífero. Tesis Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. 1-109.
- Osman, M. A., Boschetti, T., Djibril, Y. S., Baudron, P., Dirir, A. K., Assowe, O. D., Mahdi, M. A., Idriss, S. A., Ahmed, M. D., Moussa, N. E., Mohamed, J. (2016). Geochemical study of the Sakalol-Harralol geothermal field (Republic of Djibouti): Evidences of a low enthalpy aquifer between Manda-Inakir and Asal rift settings. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 331:26-52.
- Paces, T., Pacesova, E. (2001) Weathering of rocks in soil budgets of trace metals. In: Water - Rock Interaction WRI-10, Villasimius, Italy, 10:15.
- Paces, T., Smejkal, V. (2004). Magmatic and fossil components of mineral waters in the Eager-river continental rift. Water – Rock Interaction. R. B. Wanty and R. R. Seal II, eds. A.A. Balkema Publishers, 167-172.
- Panno, S. V., Kelly, W. R., Hackley, K. C., Hwang, H. H., Martinsek, A. T. (2008). Sources and fate of nitrate in the Illinois river basin, Illinois. *Journ. Hydrol.* 359:174–188.
- Rayner-Canham, G. (2000). Química Inorgánica Descriptiva 2nd edition. Prentice Hall editorial. ISBN: 9789684443853. 1-595

- Rodríguez, R., Reyes, R., Rosales, J., Berlín, J., Mejía, J. A., Ramos, A. (2001). Estructuración de mapas temáticos de índices de vulnerabilidad acuífera de la mancha urbana de Salamanca, Gto. Municipio de Salamanca. Reporte Técnico CEAG, IGF-UNAM. 1-99.
- Rodríguez, R., Armienta, A., Morales, P., Silva, T., Hernández, H. (2006). Evaluación de Vulnerabilidad Acuífera del valle de Irapuato, Gto. Reporte Técnico JAPAMI, CONCyTEG, IGF UNAM.
- Rodríguez, R. C., Rodríguez-Velázquez, I. (2006). Consecuencias sociales de un desastre inducido, subsidencia. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 63(2): 265-269.
- Rodríguez, R. C., Schroeder, A. (2010). Structural control on the subsidence faults alignment in Irapuato Mexico. *AQUA mundi*, 1007:045-049.
- Rodríguez, R. C., Lira, J., Rodriguez, I. (2012). Subsidence risk due to groundwater extraction in urban areas using fractal analysis of satellite images. *Geofis. Intl.* 51(2): 157-167
- Rodríguez, R. C., Morales-Arredondo, I., Rodríguez, I. (2016). Geological Differentiation of Groundwater Threshold Concentrations of Arsenic, Vanadium and Fluorine in El Bajío Guanajuatense, Mexico. *Geofis. Intl.* 55(1): 5-15.
- Rodríguez, R., Morales, I., Armienta, A., Villanueva, R., Segovia, N. (2015). Geothermal systems of low temperature in Mexican Highlands: Alternative uses and associated risks. *Procedia Environmental Sciences*, 214-219.
- Romero, J. H., Palacios, O. L., & Escobar, B. S. (2017). Estimación de la sobreexplotación producida en el acuífero Valle de Celaya (México). *Tecnología y Ciencias del Agua*, VIII(4), 127-138.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2014). Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. *The Crust. Treatise on Geochemistry*, v. 4 (second edition). Elsevier, Netherlands, 1-51.
- Schroeder, J. J., Scholefield, D., Cabral, F., Hofman, G. (2004). The effect of nutrient losses from agriculture on ground and surface water quality: the position of science in developing indicators for regulation. *Environmental Science & Policy*, 7:15-23.
- Sokol, E., Kokh, S., Kozmenko, O., Novikova, S., Khvorov, P., Nigmatulina, E., Belogub, E., Kirillov, M., 2018a. Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues (a case study from the Bulganak field, Northern Black Sea). *Minerals* 8: 344.
- Sokol, E. V., Kokh, S. N., Kozmenko, O. A., Lavrushin, V. Yu., Kikvadze, O. A. (2018b). Mud-volcanoes as important pathway for trace elements input to the environment: case study from the Kerch-Taman province, Northern Black Sea. In: 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference proceeding 18(1.1): 307-322.
- Tóth, J. (2009) *Gravitational systems of groundwater flow: theory, evaluation, utilization*. Cambridge University Press, New York, 297.
- Wassenaar, L. I. (1995). Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3 . *Applied Geochemistry* 10(4): 391-405.
- Wick, K., Heumesser, C., Schmid, E. (2012). Groundwater nitrate contamination: *Factors and Indicators*. *J. Environ. Manage.*, 111(3): 178-186.
- Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnín, J., Rochdi, H., & Guinamant, J. L. (2004). Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of contaminant hydrology*, 72(1-4): 165-188.
- Williams, L. B., Hervig, R. L., Holloway, J. R., Hutcheon, I. (2001). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(11):1769-1782.
- Yao, L. X., Li, G. L., Tu, S. H., Gavin, S., He, Z. H. (2007). Salinity of animal manure and potential risk of secondary soil salinization through successive manure application. *Sci. Total Environ.* 383:106-114.
- Yue, F. J., Li, S. L., Zhong, J., Liu, J. (2018). Evaluation of factors driving seasonal nitrate variations in Surface and underground systems of a karst catchment *Vadose Zone Journal*, 1-10