

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Instituto de Investigaciones Oceanológicas

Facultad de Ciencias Marinas

Facultad de Ciencias



EFFECTOS POR LA DESCARGA DEL AGUA RESIDUAL TRATADA
EN EL ACUÍFERO DE MANEADERO, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO

TESIS

QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE

DOCTORA EN MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO

PRESENTA

CHRISTIAN GILABERT ALARCÓN

Ensenada, Baja California, México, 09 Agosto 2018.

Resumen

Desde el 2014, las aguas residuales tratadas se reúsan para riego agrícola y fines de descargas en el valle de Maneadero, Baja California, México. Con el motivo de justificar la pertinencia del reúso, se plantearon dos objetivos generales: (1) analizar la implementación del reúso del agua residual tratada, con base en el marco legal mexicano y (2) evaluar el efecto de la calidad del agua residual tratada sobre el acuífero. Para analizar la implementación del uso del agua residual tratada, se examinaron los acontecimientos en torno a su disposición, con base en el marco legal, y dicha ejecución se comparó con los criterios internacionales para proponer mejoras de reúso con base en el objetivo rector de la Ley de Aguas Nacionales, la Gestión Integral de Recursos Hídricos. Se encontró que el reúso se implementó en ausencia de una planificación integradora, sin estudios previos sobre los efectos potenciales del agua tratada en la salud pública y el ambiente, y con una toma de decisiones concebida como caja negra. Si bien la gestión integral permite el manejo local de las aguas residuales tratadas, su aplicabilidad y eficiencia dependerá de la participación entre los distintos sectores. Para determinar los efectos del agua residual tratada en la calidad del agua subterránea, se colectaron muestras de agua tratada y subterránea espaciotemporal y se analizaron utilizando isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) y relaciones hidrogeoquímicas, junto con métodos de estadística multivariante y tomografía de resistividad eléctrica. Se encontró que el intercambio iónico inverso y la mineralización son los principales procesos que influyen en la composición del agua subterránea. La relación Cl/Br identificó la intrusión de agua de mar y lixiviados desechos sólidos, aguas residuales y desechos animales como las fuentes responsables de estos procesos, superponiéndose con los valores del agua residual tratada. Los isótopos $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ atribuyeron a las aguas residuales y los desechos animales como las principales responsables de la contaminación por nitratos. La estadística multivariada distinguió los procesos intrusión marina y antropogénicos. Los isótopos $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ mostraron el efecto de mezcla, con un exceso de d de 5-6‰, distinta a la recarga por precipitación. Los modelos con base en Cl⁻ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y en los componentes principales revelaron la proporción de mezcla de agua de mar; mientras que las sobreestimaciones y subestimaciones de la contribución del agua residual tratada se atribuyó a la ausencia de otros end-members. No obstante, la sistemática de Na-Cl-Br-B señaló que el agua tratada produce reacciones de intercambio iónico y adsorción y una vez que los sitios de intercambio se saturan con respecto a Na⁺, Br⁻ y B⁻ pueden reflejarse en la

composición del agua subterránea. Además, las resistividades mostraron que el agua tratada interactúa entre el agua subterránea dulce y salobre. Para evaluar la calidad del agua subterránea, es esencial monitorear la capacidad de la zona vadosa para retener los contaminantes y distinguirlos del agua residual tratada.

Abstract

Since 2014, reclaimed water is reused for agricultural irrigation and discharges purposes in the Maneadero aquifer, Baja California, Mexico. To justify the suitability of the reuse, two main research objectives were outlined: (1) to analyze the implementation of the reuse based on the Mexican legal framework and (2) to determine the effects of reclaimed water on groundwater quality. To analyze the processes and practices of treated wastewater use, the relevant events around its reuse were examined and were compared with the international guidelines to propose improvements based on the core approach of the National Water Law, the Integrated Water Resources Management. The results showed that the use of treated wastewater was implemented excluding an integrative planning and evaluation about the potential treated wastewater impacts on the environment and public health. In addition, decisions making was conceived in the context of a black box. The success of an integrated treated wastewater management will depend mostly on the trust, commitment and shared understanding between local authorities and different social and private actors. To achieve the second objective, samples of reclaimed water and groundwater were collected spatiotemporal and analyzed using stable isotope ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$) and geochemical signatures, jointly with multivariate statistical methods and a 2D resistivity tomography. Reverse ion exchange and mineralization are the main processes influencing the groundwater composition. The Cl/Br ratios identified seawater intrusion and solid waste, wastewater and animal waste as the main sources responsible for these processes, overlapping with the ratios of reclaimed water. Nitrates are pervasive throughout the aquifer and $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ and $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ attributed wastewater and animal waste as the major nitrates inputs. Multivariate statistics were able to separate seawater and human derived processes. The $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ showed the effect of mixing with *d*-excess of 5–6‰, indicating recharge other than precipitation. Mixing models using Cl^- and $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and principal components revealed the mixing proportion of seawater; whilst the over- and under-estimates of reclaimed water contribution are indicative of missing end-members. The Na-Cl-Br-B systematics,

however, suggest that reclaimed water result in ion-exchange and adsorption reactions and once the adsorbed sites become saturated with respect of Na^+ , Br^- and B^- can be reflected in the groundwater composition. Additionally, resistivities indicate that reclaimed water interacts between the fresh and brackish groundwater. Monitoring the efficiency of the vadose zone to retain contaminants and distinguish them from reclaimed water is essential for evaluating groundwater quality.

Agradecimientos

A Dios por todo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca (414727) otorgada para la realización de este proyecto de tesis y por una beca mixta para mi estancia en Alemania.

Expreso mi enorme gratitud a mi director de tesis y padre académico, el Dr. Walter Daesslé, por la oportunidad y la confianza de trabajar con él en este proyecto de tesis. Gracias por su enseñanza, constante apoyo y gran amistad. El trabajo doctoral no hubiera culminado sin su valioso asesoramiento y de las risas y pláticas que crearon un clima positivo y ameno.

A mis sinodales, a la Dra. Christine Stumpp por abrirme las puertas en el Instituto de Ecología de Aguas Subterráneas, en el Centro Helmholtz de Salud Ambiental en Múnich, Alemania, y poder trabajar a su lado. Gracias por el apoyo en la realización de los análisis iónicos e isotópicos estables del agua, y por compartir sus conocimientos y simpatía. Al Dr. Leopoldo Mendoza Espinosa por su disponibilidad y amabilidad con sus valiosas observaciones y aportaciones que ayudaron a enriquecer el presente trabajo. Al Dr. Thomas Kretzschmar y a la Dra. Nancy Ramírez por su acompañamiento y retroalimentación.

Debo un gran agradecimiento a mis profesores, especialmente a la Dra. Mariana Villada Canela Villada por su constante apoyo y aportaciones tanto en mi formación académica como en la parte social-legal de esta investigación. A los miembros administrativos, particularmente a Yolanda Navarrete Gutiérrez del Instituto de Investigaciones Oceanológicas. Gracias por tu siempre amable y disponible ayuda con las cuestiones burocráticas. Agradezco también al Dr. Marco Antonio Pérez-Flores por su apoyo y aportación con los estudios geofísicos y al M. en C. Fernando Herrera por su ayuda en las mediciones geoelectricas y agradables conversaciones y risas en las salidas de campo. Al Dr. Kay Knöller por el apoyo en la realización de los análisis isotópicos estables del nitrato en el Departamento de Hidrología de Cuencas del Centro Helmholtz de Investigaciones Ambientales en Halle, Alemania. Al M. en C. Eduardo Ortiz[†] por su amistad y apoyo en el campo y en el laboratorio con los análisis de nitratos, y al Ing. Alejandro Guzmán, gerente del Consejo Técnico del Acuífero de Maneadero, por su valioso apoyo.

A mis padres, Francisco Gilabert y Rosalba Alarcón, por su apoyo infinito e incondicional. Valoro cada lección enseñada y cada momento que comparto con ustedes. Gracias por creer en mí y por estar siempre conmigo y más en los momentos difíciles. Sin ustedes no estaría viviendo la vida con el corazón y mente abierta. A mi hermano, José Ángel Gilabert Alarcón, que sin tu amor y carácter enfadoso la vida sería insípida. A mi linda gente en Alemania, a Tom Strobl, Omma, Silvia Strobl, a Claudia y sus hijos, así como a Alex y su familia en Italia por abrirme las puertas de su casa y su corazón.

Mi gratitud a mis compañeros del posgrado de MAyD, Lupita, Tete, Rina, Mariana y Arturo, con los que he compartido tantas horas placenteras y que me han ayudado con mis estudios de alguna manera. A mi compañero y amigo, Saúl Octavio Salgado, por ayudarme durante los muestreos y hacer de las salidas de campo divertidas y amenas. Te agradezco por tus constantes consejos de vida y financieros. Siempre tendré un lugar especial en mi corazón para todos mis amigos, especialmente para Christian Ballesteros, Liber González, Juan Carlos Jara, Ricardo Valencia, Maricarmen Ávila, Jerónimo Ávila, Rodrigo (Roy), Iris Valdez, Danny Bazán, Danny Sánchez, José Molina, Lizeth Hiraes, Vannesa y Pam Pam. Su amistad y apoyo son invaluable para mí. Estaré eternamente agradecida y en deuda con Samuel Osei, que su amistad y palabras de sabiduría me animan a no rendirme y siempre hacer lo correcto. A Maurizio Timelli y Renate Helm, gracias por su amistad y ser parte de mi vida. Mi gratitud a Seth nii Annang por su amistad y ayuda para corregir el inglés de mis textos.

A mis colegas en Helmholtz, en especial a Jean de Dieu Ulrich Lamine-Koningue y Niklas Gassen por su apoyo con los análisis analíticos y dudas teóricas, así como por los momentos agradables durante mi estancia en el Instituto. A Petra Seibel por su disponibilidad y ayuda con los análisis isotópicos estables del agua.

Quiero agradecer a toda mi familia Gilabert y Alarcón, en especial a mi tía Miriam por siempre estar al pendiente de mi progreso. *Last but not least*, agradezco el maravilloso encuentro con Dominik Strobl, por compartir conmigo esta travesía llena de alegría y desafíos. Si bien no fue sencillo culminar con éxito este proyecto, te agradezco la paciencia y motivación durante este tiempo turbulento debido a la constante distancia.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

Instituto de Investigaciones Oceanológicas

Facultad de Ciencias Marinas

Facultad de Ciencias

**EFFECTOS POR LA DESCARGA DEL AGUA RESIDUAL TRATADA
EN EL ACUÍFERO DE MANEADERO, BAJA CALIFORNIA, MÉXICO**

TESIS

**QUE PARA CUBRIR PARCIALMENTE LOS REQUISITOS NECESARIOS PARA
OBTENER EL GRADO DE**

DOCTORA EN MEDIO AMBIENTE Y DESARROLLO

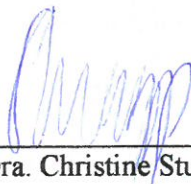
PRESENTA

CHRISTIAN GILABERT ALARCÓN



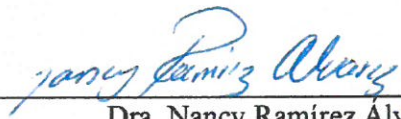
Dr. Luis Walter Daesslé Heuser

Presidente del Jurado



Dra. Christine Stumpp

Sinodal Propietaria



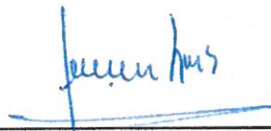
Dra. Nancy Ramírez Álvarez

Sinodal Propietaria



Dr. Thomas Gunter Kretzschmar

Sinodal Propietario



Dr. Leopoldo Guillermo Mendoza Espinosa

Sinodal Propietaria

Índice General

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Planteamiento del problema.....	2
1.2 Justificación	3
1.2.1 Contexto social-legal.....	3
1.2.2 Contexto científico.....	3
1.3 Objetivos	4
1.4 Área de estudio	6
1.4.1 Entorno regional.....	6
1.4.2 Hidrogeología	8
1.5 Estudios previos sobre el acuífero de Maneadero y el ART en Ensenada.....	11
1.5 Estructura de la tesis	12
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO Y METODOLÓGICO.....	14
2.1 Reutilización de las aguas residuales en México	14
2.1.1 Normatividad	17
2.1.2 Planeación hídrica mexicana.....	19
2.2 Hidrogeoquímica del agua subterránea.....	21
2.2.1 Procesos hidrogeoquímicos.....	24
2.2.1.1 Disolución y precipitación	25
2.2.1.2 Procesos óxido-reducción	28
2.2.1.3 Intercambio iónico	30
2.2.1.4 Intrusión de agua de mar	32
2.2.1.5 Contaminación por nitratos	37
2.2.1.6 Transporte de contaminantes	38
2.2.2 Análisis hidrogeoquímicos e isotópicos.....	46
2.2.2.1 Relaciones iónicas.....	47
2.2.2.2 Índices de saturación.....	51
2.2.2.3 Métodos gráficos: diagramas de Piper y Stiff	51
2.2.2.4 Isótopos estables	53
2.3 Estadística multivariada	74
CAPÍTULO 3: MARCO LEGAL MEXICANO Y ENFOQUE INTEGRADO PARA EL USO DE AGUA RESIDUAL TRATADA EN EL VALLE DE MANEADERO.....	88
3.1 Metodología	88

3.2 Resultados	88
3.2.1 Contexto y jerarquización de los instrumentos jurídicos y de gestión para el reúso de aguas residuales tratadas en el valle de Maneadero	88
3.2.2 Análisis de los instrumentos jurídicos y de gestión vinculados al uso del ART en el valle de Maneadero.....	91
3.2.3 Criterios internacionales en el uso de ART para riego agrícola y recarga artificial	93
3.2.4 Modelo conceptual y legal del ciclo del agua en el valle de Maneadero	95
3.2.5 Ejecución del aprovechamiento de ART en el valle de Maneadero	99
3.3 Discusiones	101
3.4 Conclusiones.....	106
CAPÍTULO 4 EFECTOS POR LA DESCARGA DEL AGUA RESIDUAL TRATADA EN EL ACUÍFERO COSTERO DE MANEADERO.....	107
4.1 Metodología	107
4.1.1 Análisis hidrogeoquímicos.....	109
4.1.2 Estadística multivariada	110
4.1.3 Geofísica	111
4.2 Resultados	111
4.2.1 Interpolación espacial de los datos.....	111
4.2.2 Hidrogeoquímica del acuífero.....	112
4.2.3 Relaciones iónicas.....	119
4.2.4 Isótopos estables del agua, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$	122
4.2.5 Modelos de mezcla.....	123
4.2.6 Índice sintético de contaminación.....	127
4.2.7 Variaciones temporales adyacentes a los sitios de descarga	127
4.2.7.1 Isótopos estables de nitrato, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$	130
4.2.8 Perfiles geoelectrónicos	131
4.3 Discusiones	132
4.3.1 Origen de los solutos y procesos de mineralización	132
4.3.2 Clasificación del agua subterránea y factores influyentes en la hidrogeoquímica.....	134
4.3.3 Contribución del agua residual tratada y otras fuentes potenciales en el agua subterránea	135
4.3.4 Evaluación de la recarga del acuífero	138
4.3.5 Fuentes de nitratos	139
4.3.6 Perfiles de tomografía eléctrica.....	140
4.4 Conclusiones	141

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES	143
CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES	145
Referencias.....	146
Anexo 1: Contexto histórico del acuífero de Maneadero.....	172
Anexo 2: Correlación entre el exceso de deuterio, d , y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	175
Anexo 3: Correlación entre los índices de saturación (SI_H , SI_A , SI_G) y SDT	176
Anexo 4: Correlación entre el índice de saturación de la calcita (SI_C) y de dolomita (SI_D)	177
Anexo 5: Correlación entre los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} y los índices de saturación SI_C y SI_D	178

Índice de Figuras

Fig. 1 Ubicación del valle de Maneadero y la PTARN.....	8
Fig. 2 Características litológicas y cuenca hidrológica del valle de Maneadero.....	10
Fig. 3 Volumen concienciado (miles de hm^3) de agua subterránea para distintos usos) y ubicación de los acuíferos afectados por diferentes fenómenos	14
Fig. 4 Actores involucrados en la planeación del agua en México	21
Fig. 5 Adquisición de solutos al agua subterráneas	22
Fig. 6 (a) Precipitación de calcita por efecto de ión común y (b) disolución de yeso por efecto salino	26
Fig. 7 Efectos hidrológicos de los flujos regionales en el agua subterránea.....	28
Fig. 8 Secuencia de procesos redox a pH 7 en sistemas naturales	30
Fig. 9 Procesos de sorción	31
Fig. 10 Cuña del agua marina en el acuífero costero, con la interfase y estado estacionario de la zona salina	33
Fig. 11 Equilibrio de agua dulce-agua marina con base en el principio de BGH	34
Fig. 12 Equilibrio de agua dulce-agua marina con base en la fórmula de Hubbert	35
Fig. 13 Procesos involucrados en el ciclo del nitrógeno.....	38
Fig. 14 Procesos de transporte por (a) advección, (b) difusión molecular, (c) por dispersión mecánica y (d) la dispersión hidrodinámica	39
Fig. 15 Contaminación (a) puntual y (b) difusa	40
Fig. 16 Propagación temporal de una contaminación difusa (agrícola) en un acuífero libre homogéneo ..	42
Fig. 17 Propagación de una contaminación (a) difusa por aporte de río efluente, (b) puntual por aporte de río efluente puntual, (c) difusa por aporte de río influente o desconectado, (d) difusa desde la superficie en acuífero heterogéneo y (e) difusa en acuífero confinado	44
Fig. 18 Principales procesos involucrados en la transferencia de los solutos en el sistema acuífero	46
Fig. 19 Diagrama de Piper, representando una composición de tipo bicarbonatada cálcica	52
Fig. 20 Diagrama de Stiff, representando un agua afectada por intrusión marina	53
Fig. 21 Representación de la aproximación matemática del modelo Rayleigh en un reservorio con un solo sumidero.....	57
Fig. 22 Cambios en la composición isotópica durante el fraccionamiento en un sistema cerrado	58
Fig. 23 Alteraciones isotópicas por el efecto Rayleigh (a) de la evaporación (no de equilibrio) y (b) modelo de evaporación isotópica de Craig-Gordon.....	60
Fig. 24 Alteraciones isotópicas por el proceso de evaporación, donde el vapor sale de agua y el agua residual resultado de la evaporación se desvía respecto de la LAMM	61
Fig. 25 Principales factores que desvían los valores isotópicos de la LAMM en las aguas subterráneas ..	65

Fig. 26 Composición de $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de cloruro para identificar los diferentes procesos de salinización.....	67
Fig. 27 Composiciones isotópicas de diversos compuestos de nitrato, incluyendo los procesos de desnitrificación y nitrificación.	70
Fig. 28 Proceso de la construcción de clústeres de acuerdo con la matriz de la distancia euclídea.....	75
Fig. 29 Dendogramas con dos y tres clústeres del mismo conjunto de datos	76
Fig. 30 Proceso jerárquico mediante el método de Ward	77
Fig. 31 Dendograma como resultado del proceso jerárquico mediante el método de Ward.....	78
Fig. 32 Gráfico 2-D formado por las observaciones (<i>amarillo</i>) de cada variable por medio de dos coordenadas que miden los coeficientes de correlación de dicha variable con los dos componentes, $\bar{v}_1$ en el eje horizontal y $\bar{v}_2$ en el eje vertical.....	82
Fig. 33 Gráfico 2-D resultado del AF <i>Q</i> - y <i>R</i> -mode.....	85
Fig. 34 Jerarquización del marco legal de los tres niveles de gobierno y competencias orientados al uso de agua residual tratada	90
Fig. 35 Modelo conceptual del ciclo del agua en el valle de Maneadero	96
Fig. 36 Síntesis de los acontecimientos más relevantes en torno al uso de las ART en el valle de Maneadero.....	99
Fig. 37 Ubicación de las muestras colectadas, de los sitios de descarga de ART y los cinco perfiles de tomografía de resistividad eléctrica	108
Fig. 38 Distribución regional de los SDT y los grupos del análisis jerárquico <i>Q</i> -mode en abril de 2016.....	112
Fig. 39 Dendograma y diagramas de Stiff para las muestras de agua subterránea y los end-members....	115
Fig. 40 Diagrama de Piper que muestra las proporciones relativas de los iones principales de los clústeres en abril de 2016, las aguas termales de Punta Banda y Agua Caliente y los end-members LAC, agua de mar y el agua residual tratada (RW)	118
Fig. 41 (a) Cl^-/Br^- vs. Cl^- , (b) Br^-/Cl^- vs. B/Cl y (c) Cl^- vs. Na/Cl de los clústeres en abril 2016.....	121
Fig. 42 Relación entre d^{18}O y d^2H para los grupos en abril 2016	123
Fig. 43 Modelos de mezcla 3-EMMA	125
Fig. 44 Distribución regional de los valores de <i>SPI</i> en abril de 2016.....	127
Fig. 45 Gráfica $\text{d}^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ vs. $\text{d}^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ para los clústeres de agua subterránea en Mandadero	130
Fig. 46 Perfiles de resistividad en 2D medidos a lo largo del arroyo Las Ánimas	131

Índice de Tablas

Tabla 1 Normas mexicanas relacionadas con el sector de saneamiento y uso de las aguas residuales.....	17
Tabla 2 Normas mexicanas relacionados con la calidad de las ART.....	18
Tabla 3 Principales fuentes de los constituyentes en el agua subterránea y de mar que muestra el principal origen para cada uno	23
Tabla 4 Valores de CEC según diferentes autores	32
Tabla 5 Principales procesos involucrados en la transferencia de los solutos en el sistema acuífero.....	45
Tabla 6 Relaciones iónicas utilizadas para interpretar la hidrogeoquímica del agua subterránea	47
Tabla 7 Síntesis de diversos procesos modificadores	50
Tabla 8 Abundancia de algunos isótopos estables y sus variaciones relativas de estándares internacionales	54
Tabla 9 Valores de la composición isotópica $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de varios reservorios de agua.....	62
Tabla 10 Variación en la composición isotópica de las aguas meteóricas.....	63
Tabla 11 Marca isotópica ($\delta^{15}\text{N}$) de compuestos de N asociadas a diferentes fuentes	69
Tabla 12 Matriz de datos con Xp variables medidas en n individuos.....	79
Tabla 13 Matriz de varianza-covarianza datos con Xp variables medidas en n individuos.....	80
Tabla 14 Matriz de los factores normalizados	81
Tabla 15 Varianza total explicada por los eigenvalores.....	83
Tabla 16 Matriz de carga factoriales transformados de cada componente	83
Tabla 17 Matriz del modelo factorial.....	84
Tabla 18 Fases asociadas a los criterios a nivel internacional en el uso del ART	94
Tabla 19 Síntesis de los instrumentos jurídicos y de gestión de los tres niveles de gobierno vinculados al modelo conceptual del ciclo del agua del valle de Maneadero	96
Tabla 20 Resumen estadístico de los datos hidrogeoquímicos e isotópicos	112
Tabla 21 Coeficientes de correlación r^2 ($p < 0.01$) de las variables en el agua subterránea	114
Tabla 22 Promedio y desviación estándar de las variables hidrogeoquímicas de cada grupo	116
Tabla 23 Rotación varimax del análisis factorial <i>R-mode</i>	117
Tabla 24 Resultados de los modelos 3-EMMA	126
Tabla 25 Hidrogeoquímica de los muestreos noviembre de 2015, abril de 2016, marzo de 2017 y agosto de 2017.....	129

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El agua subterránea es un recurso limitado, cuya reserva constituye cerca del 1% del total de agua disponible en el planeta (Bureau of Reclamation, 2017). En regiones áridas y semiáridas, estos cuerpos de agua llegan a ser la única fuente de abastecimiento (Sheng, 2005). Como consecuencia de una gestión deficiente, la sobreexplotación del recurso y el deterioro en su calidad han llevado a la disminución en la disponibilidad y productividad de los acuíferos (Bosch-Pulido, 2001). La intrusión marina en acuíferos costeros y las actividades antropogénicas tales como la falta de alcantarillado, el fecalismo a cielo abierto y las prácticas agrícolas son los principales factores que amenazan la calidad del agua subterránea (Graniel, 2010). Situaciones como las anteriores determinan la necesidad de formular e implementar estrategias efectivas en costos que contribuyan a mitigar el déficit hídrico y su deterioro.

En los últimos 80 años, el uso de las aguas residuales tratadas (ART) de origen municipal se ha convertido en una alternativa a nivel mundial, tanto para lograr un equilibrio entre la oferta y la demanda del sector agrícola, urbano e industrial, como para obtener beneficios ambientales (Anderson, 2003; Asano *et al.*, 2006). La normatividad mexicana (NOM-001-SEMARNAT-1996) define las aguas residuales como aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos público urbano, de las plantas de tratamiento, así como la mezcla de estas. El riego agrícola con ART presenta la ventaja de aportar nutrientes y minerales a los suelos para el beneficio de los cultivos (FAO, 1992) principalmente fósforo y nitrógeno, pero también puede provocar la formación de suelos sódicos y, derivado de la ineficiencia en el tratamiento de las aguas, la contaminación por coliformes fecales (WHO, 2006). El uso de ART para la recarga artificial de acuíferos puede ayudar a detener la sobreexplotación y el deterioro del agua subterránea mediante un sistema denominado como Tratamiento Suelo-Acuífero (Dillon, 2005). No obstante, la recarga con ART puede ocasionar efectos negativos en las aguas subterráneas, tales como la presencia de patógenos y el lixiviado de contaminantes orgánicos e inorgánicos (Asano *et al.*, 2006). Por tal motivo, el reúso debe llevarse a cabo responsablemente, considerando varios aspectos esenciales para lograr la calidad deseada.

Las ART se han convertido en un recurso esencial de suministro de agua para riego agrícola y fines de recarga de acuíferos en varios países tales como Israel (Tel Aviv) y Estados Unidos

(Condado de Orange). El éxito en el aprovechamiento de las ART en estos países se debe a que el marco operativo se ejecuta bajo el modelo de la Gestión Integrada de los Recursos Hídricos (GIRH), que se define como un enfoque de política pública transversal y adaptativo. Dicho enfoque propicia el aprovechamiento del agua y recursos relacionados para concretar objetivos de desarrollo económico y social, bajo criterios de participación pública (entre usuarios e instituciones) y de sostenibilidad ambiental (GWP, 2000). El ART y los acuíferos forman parte de la GIRH y su gestión incorpora los siguientes ejes temáticos: (a) diagnóstico del entorno físico (información técnica y científica), (b) instalaciones e infraestructura, (c) análisis de costo-beneficio, (d) control y monitoreo de la calidad del ART y (e) planes de riesgos y participación de todos los sectores involucrados (MADS, 2014). En el contexto de la normatividad, muchos países basan su reglamentación en los lineamientos de la Organización Mundial de Salud (WHO) y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO) y las guías de la Agencia de Protección al Ambiente (EPA); gran parte de estas se basa en el Título 22 de los códigos de California.

En países en vía de desarrollo, como México, el reúso de las aguas residuales es comúnmente destinado al sector agrícola. No obstante, en la mayoría de los casos el registro y monitoreo de las características físicas y químicas del suelo y agua es limitado, acompañado de ineficientes prácticas de manejo, así como de la parcialidad de transferencias financieras y deficientes reglamentaciones (Foster *et al.*, 2006). Esto puede generar infiltraciones indiscriminadas a los acuíferos subyacentes y poner en riesgo la vulnerabilidad del recurso hídrico frente a un foco de contaminación derivados del ART, tanto para el ambiente como para la salud pública. Ejemplo de lo anterior es el aprovechamiento de las ART en el valle de Maneadero, que es el tema de tesis.

1.1 Planteamiento del problema

En las últimas cinco décadas, la escasez pluvial y la sobreexplotación del acuífero de Maneadero ha resultado en la intrusión de agua de mar y un grado avanzado de contaminación por nitratos (Daesslé *et al.*, 2014). Esto ha ocasionado el deterioro de la calidad del agua subterránea y la desertificación de cientos de hectáreas antes productivas. Actualmente, se estima un déficit anual en el volumen de agua de 5.36 millones de metros cúbicos (Mm^3) para este acuífero (D.O.F., 2018). Para reducir el estrés hídrico y atenuar la intrusión marina, en el 2014 se implementó la

reutilización de las aguas residuales tratadas para riego agrícola y fines de descarga en los principales sitios de recarga natural del acuífero. No obstante, estas acciones se ejecutaron sin mayores antecedentes técnicos específicos por parte de las autoridades responsables sobre la calidad del ART y de las repercusiones que esto pudiera causar en el agua subterránea y en la salud pública.

1.2 Justificación

Para evaluar la pertinencia del uso del ART para riego agrícola y fomentar la recarga de acuíferos con ART, el presente estudio involucra dos contextos paralelos y complementarios: (1) la implementación del aprovechamiento del ART, con base en el marco legal mexicano y (2) el efecto de la calidad del ART sobre el acuífero, cuyos análisis se definen por su composición hidrogeoquímica.

1.2.1 Contexto social-legal

Para propender el uso racional del agua subterránea y preservar su calidad y distribución espacio-temporal, se debe disponer de planes y programas de manejo integral sujetas a políticas definidas, que satisfagan además los criterios socioeconómicos de su aprovechamiento. Las directrices vigentes en esta materia se establecen en esencia en la FAO (1992) y la WHO (2006).

Desde el punto de vista social-legal, una enfoque holístico sobre la calidad del agua subterránea que integre análisis de impacto social y ambiental y riesgos asociados a las instalaciones de infraestructura, percepción comunitaria y de economía política proporcionan el desarrollo de medidas legislativas y de normatividad del recurso. El agua subterránea es el principal medio de transporte de fluidos y propagación de contaminantes, por lo que estudios que integren la composición química, distribución y el flujo del agua son esenciales para el proceso de la toma de decisiones y, subsecuentemente, para la elaboración de medidas regulatorias.

1.2.2 Contexto científico

El agua subterránea es un componente fundamental en el ciclo del agua y de la mayoría de los procesos biogeoquímicos. Por lo tanto, es necesario realizar estudios espacio-temporales de la calidad del recurso hídrico para comprender la distribución y abundancia de los elementos, así como los cambios en sus ciclos a nivel global y local. En ese sentido, las investigaciones de la

calidad del agua subterránea deben integrar principalmente tres tipos de análisis: (1) la entrada de solutos, (2) procesos hidrogeoquímicos y (3) flujos del agua (Vissers *et al.*, 1999). Generalmente, estos análisis se transcriben en representaciones gráficas y estadísticas, siendo los más frecuentes los diagramas de Piper y métodos de estadística multivariada. En el campo de la modelación, los programas tales como MODFLOW y sistemas de información geográfica (SIG) ayudan a cualificar la calidad del agua y la vulnerabilidad del acuífero a través de mapas temáticos (p.ej. Lam & Swayne, 1991; Corwin & Wagenet, 1996; Lasserre *et al.*, 1999; Jha *et al.*, 2007; Bhuiyan *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2008; Rivest *et al.*, 2012; Mirzaei & Sakizadeh, 2016). Hasta ahora, este campo ha auxiliado al desarrollo de medidas preventivas para la protección y distribución de la calidad del agua subterránea, con proyecciones a futuro (Vissers, 2005)

1.3 Objetivos

La presente tesis tiene como objetivo general analizar los procesos normativos y ambientales relacionados con el uso de las ART en el valle agrícola de Maneadero, Baja California, México, el cual se aborda desde dos perspectivas vinculadas a: (1) los procedimientos sociales y legales en torno a la decisión de utilizar las ART con fines de riego y descarga y (2) los efectos ambientales relacionados con las infiltraciones (recarga incidental) del ART en el acuífero.

Desde la perspectiva social-legal, se incluyen los siguientes objetivos específicos:

1. Análisis del desarrollo de la ejecución del aprovechamiento del ART en el valle de Maneadero, con base en los atributos legales de las diversas instituciones relevantes en el los temas de tratamiento, reúso y descarga de las ART sobre bienes nacionales (suelo y cuerpos de agua natural subterránea y superficial), así como de la explotación del acuífero de Maneadero dentro del marco legal.
2. Comparación de la implementación del uso de las ART en el sitio de estudio con los criterios internacionales.
3. Propuestas de mejoras en el aprovechamiento de las ART, de acuerdo con los principios de la GIRH.

En el contexto científico, se consideran los siguientes objetivos específicos:

4. Identificar los orígenes de la salinización y los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan el sistema acuífero.
5. Interpretar el flujo del agua subterránea y los mecanismos de recarga.
6. Determinar la contribución y efectos del ART en la química del agua subterránea. .
7. Evaluar la idoneidad del agua subterránea para uso urbano doméstico.

La tesis se basa en dos artículos vinculados a los objetivos. En el primer artículo titulado “Marco legal mexicano y enfoque integrado para el uso de agua residual tratada” se analiza la pertinencia de las instituciones responsables en la implementación del uso del ART y se compara con las guías internacionales, considerando los principios de la GIRH, para proponer mejoras en el aprovechamiento de las ART a nivel local.

El segundo artículo “Efectos de la descarga de agua residual tratada en el acuífero costero de Maneadero” se enfoca en la caracterización hidrogeoquímica del agua. Para ello, se integran análisis hidrogeoquímicos e isotópicos, junto con métodos de estadística multivariada y de resistividad eléctrica para lograr los objetivos 4 al 7. Los isótopos ambientales del agua ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$) son utilizados para investigar la renovación de las aguas en el acuífero (recarga) e identificar mezcla de aguas de origen distinto; mientras que los isótopos estables del nitrato ($\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$) se emplean para discriminar entre los procesos que transforman los compuestos nitrogenados, así como de las fuentes potenciales de contaminación, incluyendo la señal del ART. Con esta investigación se espera fomentar a las instituciones gubernamentales y no gubernamentales en materia del agua a promover iniciativas de monitoreo y programas de manejo del ART para irrigación, y proyectos de recarga de acuíferos en la región.

Las aportaciones del presente estudio son los siguientes:

- La información hidrogeoquímica más reciente del acuífero y la primera evaluación de la química del agua por efecto del ART en la región.
- Información relacionada con los orígenes y distribución de los elementos químicos y nutrientes (fósforo y nitrato). En relación con el ART, se establecen los efectos potenciales de estos nutrientes y otros solutos derivados del mismo en la composición

química del agua. Esta información es relevante para la elaboración de programas en el manejo integral del acuífero con ART.

- Conocimiento valioso de los procesos naturales y antropogénicos que afectan las concentraciones de los elementos químicos en el acuífero.
- Cognición de que la toma de decisiones en el tema, dentro de la GIRH, representa un rumbo para lograr una colaboración y coordinación entre los diferentes sectores competentes, y adoptar una manejo eficiente y sostenible del ART y del acuífero.

Los hallazgos de esta investigación permitirán que en estudios posteriores se consideren otras variables para obtener información más concluyente en el tema y, además, se adopten en otros sitios similares en la región, donde los acuíferos se encuentran en estado de sobreexplotación.

1.4 Área de estudio

1.4.1 Entorno regional

El acuífero costero del valle agrícola de Maneadero se localiza a 15 km al sur de la ciudad de Ensenada, Baja California, entre las coordenadas 31° 41' a 31° 47' de latitud norte y 116° 34' a 116° 38' de latitud oeste (Fig. 1). La zona es parte de la provincia fisiográfica "Sierra-Juárez-San Pedro Mártir" (Álvarez, 1949). El clima es semiárido y la precipitación y temperatura media anual es de 262 mm y 16.6° C, respectivamente, con periodos de lluvia entre noviembre y abril (CONAGUA, 2010).

El agua subterránea se extrae de ca. 350 pozos, de los cuales siete abastecen al sur de la ciudad de Ensenada y el valle de Maneadero. La mayoría de los pozos en la región tienen una profundidad de 25 a 50 m (Daesslé *et al.*, 2005). La agricultura constituye la principal actividad económica de la zona y comprende una superficie de cultivo de aproximadamente 5300 ha de riego. Entre los principales cultivos destacan la alfalfa, el olivo, el maíz y hortalizas. La zona urbana de Maneadero se conoce como Rodolfo Sánchez Taboada y fue establecida como tal hace 65 años.

La ciudad de Ensenada cuenta con cuatro plantas de tratamiento de aguas residuales (PTAR), de las cuales la planta de tratamiento El Naranjo (PTARN) es la planta principal y está ubicada en el

sur de la ciudad (Fig. 1). La PTARN tiene una capacidad instalada de 500 L/s, pero trata en promedio 316 a 441 L/s de aguas residuales municipales, que parte se extraen de seis pozos cercanos al arroyo de San Carlos en Maneadero, para abastecer a Ensenada. Las aguas residuales son tratadas mediante lodos activados en zanjas de oxidación, seguido de filtros de arena y son desinfectadas con una solución de hipoclorito de sodio, que se puede clasificar como “desinfectado secundario 2.2.” por el Código de Regulación de California (CDPH, 2014), que implica que la concentración media de bacterias coliformes totales no excede un número más probable (NMP) de 2.2 por 100 mililitros durante siete días.

En 2008 se construyó un acueducto de 20 km de longitud que conecta la PTARN a un tanque de retención de 2000 m³ (Daesslé *et al.*, 2014), pero que no condujo agua sino hasta 2014 (Fig. 1). En 2014, se instaló una tubería de 4 km de longitud, que desde entonces conduce el ART, desde la línea principal, hacia estanques de almacenamiento para riego de flores y forraje. Adicionalmente, se construyeron dos ductos que descargan 30 L/s de ART en tierra ejidal adyacente al arroyo de San Carlos y ca. 168 L/s directamente en el arroyo de Las Ánimas. Las descargas del ART no son continuas y están reguladas por la PTARN.

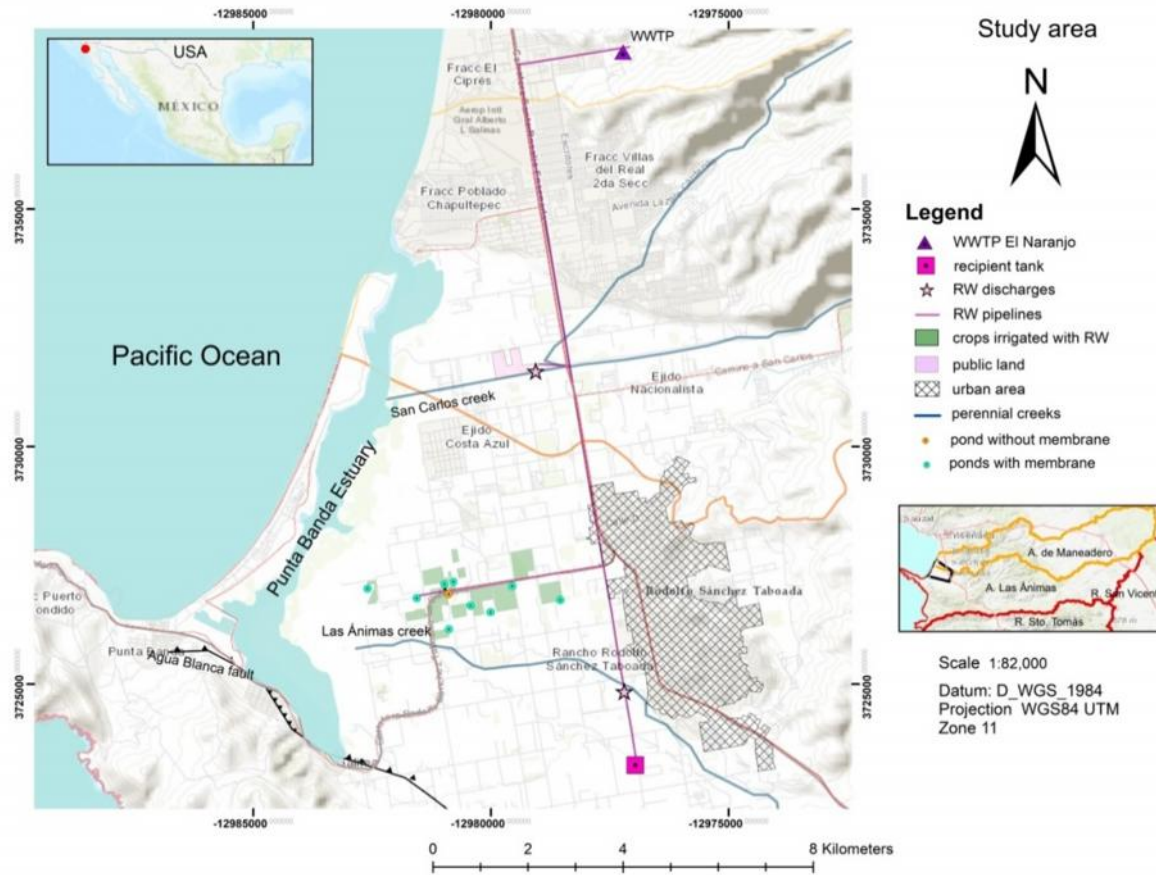


Fig. 1 Ubicación del valle de Maneadero y la PTARN (elaboración propia)

1.4.2 Hidrogeología

El acuífero de Maneadero es de tipo libre (o no confinando) y es parte de dos subcuencas hidrológicas (Arroyo de Maneadero y Arroyo Las Ánimas) de aproximadamente 18000 km². El área de captación comprende dos arroyos perennes que drenan durante el periodo de lluvias invernales: el arroyo San Carlos, ubicado en la subcuenca A. de Maneadero, y el arroyo Las Ánimas-San Francisquito, en la subcuenca A. Las Ánimas (Fig. 2). El arroyo de San Carlos tiene su origen a 6 km al sureste del aserradero de la Sierra Juárez, a una elevación de aproximadamente 1863 metros sobre el nivel de mar (msnm). Este arroyo es conocido con el nombre de San Salvador y recibe el nombre de San Carlos después de confluir con el arroyo Santa Clara, en las inmediaciones de la subcuenca. El arroyo Las Ánimas nace en la porción suroccidental de la Sierra Juárez y se extiende a 75 km de la sierra hacia el acuífero, a una elevación de 1250 msnm. El arroyo inicia su recorrido con el nombre de arroyo Salsipuedes y al

cruzar el noroeste del Ejido Uruapan recibe el nombre de Las Ánimas. Ambos arroyos representan la principal fuente de recarga natural del acuífero, cuya extensión se estima en 130 km². La escorrentía promedio anual de los arroyos de San Carlos y Las Ánimas es de 10.34 Mm³ y 22.96 Mm³, respectivamente (López-Fernández, 2009).

La cuenca sedimentaria es producto del emplazamiento de batolitos asociados a un arco volcánico (Gastil *et al.*, 1975), que se originó de un evento orogénico en el Jurásico Tardío-Cretácico. Derivado de este evento, el acuífero se encuentra debajo de un abanico aluvial compuesto por depósitos fluviales y marinos del Cuaternario, limitado al norte por la escarpadura del arroyo de San Carlos (Cruz-Falcón & Vázquez-González, 1989), al noreste por rocas prebatolíticas del Cretácico (andesita-toba intermedia), al este por rocas prebatolíticas (conglomerados) del Neógeno y rocas batolíticas (granodiorita) del Cretácico; al suroeste por rocas prebatolíticas del Cretácico Inferior (Albiense), formaciones sedimentarias marinas (Alisitos), rocas metamórficas y por el deslizamiento de la falla de Agua Blanca, que se desliza al oeste hacia el océano Pacífico (Fig. 2).

El volumen de capacidad efectiva del depósito aluvial es de 728 Mm³ (CONAGUA, 1999); aunque se ha sugerido un volumen superior a 2940 Mm³, con profundidades del basamento que van desde los 0 m del basamento superficial en la parte norte y noreste hasta 500-600 m al suroeste, cerca del Estero de Punta Banda (Pérez-Flores *et al.*, 2004). El coeficiente promedio de almacenamiento (o porosidad eficaz) es de 0.10, con una transmisividad de 0.10 m²/s en la cubierta fluvial y de hasta 0.25 m²/s en la desembocadura del arroyo San Francisquito. Las zonas más permeables tienen un coeficiente promedio de transmisividad de 10⁻³ m²/s. La conductividad hidráulica ha sido reportada de 0.98 a 114 m/d, con un promedio de 10 m/d (CONAGUA, 1999).

El acuífero costero se encuentra rodeado por sistemas hidrotermales mixtos (Vidal-Lorandi & Vidal-Lorandi, 2003): al noreste las aguas termales de San Carlos y Agua Caliente emergen de la parte superior del arroyo de San Carlos; al sureste en la parte superior del arroyo de Las Ánimas se ubican las aguas termales de Uruapan, y a lo largo del norte del sector de Punta Banda se encuentran las aguas termales de Punta Banda y Médanos de Punta Banda (Fig. 2).

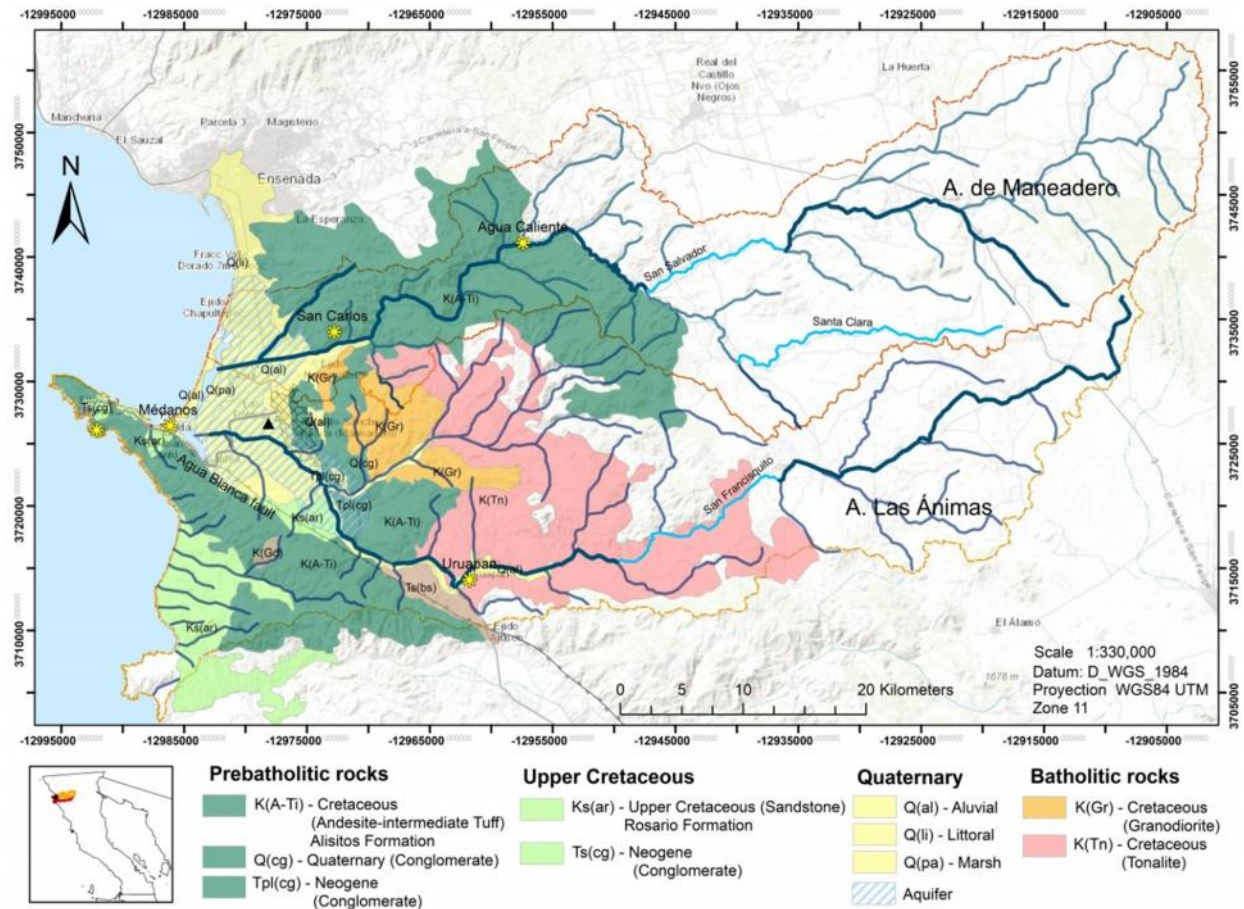


Fig. 2 Características litológicas y cuenca hidrológica del valle de Maneadero. Los símbolos en amarillo indican la ubicación de las aguas termales y el símbolo triángulo el área urbana de Maneadero. Las subcuencas de A. de Maneadero y A. Las Ánimas están delineadas en rojo y amarillo, respectivamente (elaboración propia)

El sistema acuífero está constituido por tres unidades hidrogeológicas: la primera es la capa impermeable del basamento formada por rocas plutónicas cristalinas (tonalita, granodiorita y gabro), rocas metamórficas (gneis y pizarras), rocas postbatolíticas del Cretácico Superior, depósitos marinos del Plioceno y basaltos del Mioceno, y rocas andesíticas y sedimentarias de la Formación del Rosario. Este basamento está cubierto por menos de 150 m de sedimentos, con pendientes de 400 m en el norte hasta 1000 m en el sur, donde se encuentra la falla de Agua Blanca (Pérez-Flores *et al.* 2004). La segunda capa es la semipermeable y está integrada por depósitos de talus y rocas metamórficas. La tercera capa corresponde a la unidad permeable y porosa formada principalmente por sedimentos alternados de grava y arena, y en menor proporción de limo y arcilla. Con base en la CONAGUA (1999), la unidad permeable tiene un

área de 75 km², que abarca la parte aluvial del acuífero, con un espesor que varía entre 60 y 80 m. Sin embargo, los estudios más recientes publicados por Pérez-Flores *et al.* (2004) y Luján & Romo (2010) señalan que la profundidad de la capa permeable podría tener ser de hasta 500 m.

1.5 Estudios previos sobre el acuífero de Maneadero y el ART en Ensenada

Los trabajos recabados del acuífero de Maneadero son diversos (Anexo 1), destacando los estudios hidrológicos realizados en los 70s (SRH 1974, 1976, 1978). Respecto a la calidad del agua, la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 1991) llevó a cabo el primer análisis que se reportó en términos de los sólidos disueltos totales (SDT), con concentraciones de 0.8 a 11.3 g/L. Además, se analizaron las especies químicas de Cl⁻, Na⁺, HCO₃⁻ y SO₄²⁻, cuyas concentraciones más elevadas se observaron en el suroeste y el norte de la zona urbana. No obstante, la información sobre la química del acuífero se investigó por Daesslé *et al.* (2005, 2009, 2014).

Daesslé *et al.*, (2005) determinaron la variación de la composición química del acuífero por la intrusión salina durante un año seco. Los resultados evidenciaron el aumento de SDT en el centro y sur del acuífero y lo atribuyeron la intrusión marina, con una caracterización del agua como intermedia clorurada-sódica (Na-Cl) y clorurada-cálcica (Ca-Cl). Las tasas de recarga rápida fueron observadas por los SDT y de los informes históricos del balance hidrológico, excepto en el suroeste adyacente a la costa. Además, detectaron elevadas concentraciones de nitratos en el centro-este del acuífero, excediendo tres veces el límite máximo permisible de 10 mg/L NO₃⁻ -N establecido en la norma mexicana del agua para uso y consumo humano.

Daesslé *et al.*, (2009) analizaron pozos adyacentes al lecho de los arroyos e identificaron la composición el agua de tipo bicarbonatada clorurada-sódica (Na-Cl-HCO₃), y sugirieron que estos sitios están sujetos a procesos geoquímicos de interacción roca-agua. Si bien las concentraciones de SDT estuvieron por debajo del límite oficial mexicano de 1.0 g/L, se encontró a los nitratos como contaminante común, con concentraciones de 3 a 4 mg/L NO₃⁻ -N. Los autores concluyeron, entre otros, la necesidad de una evaluación detallada para prevenir riesgos en la salud ante el consumo de agua contaminada.

El deterioro en la calidad del agua en el acuífero, como resultado de la intrusión marina y contaminación por nitratos, alentó el estudio realizado por Daesslé *et al.*, (2014) para investigar los sitios potenciales de recarga con ART. En la mayor parte del acuífero, se observaron

concentraciones de SDT >4g/L y de hasta 26 g/L cerca de la costa. Con respecto a los nitratos, se registraron concentraciones de hasta 46 mg/L NO_3^- -N. Con base en diferentes relaciones iónicas y ubicación de los pozos, se identificaron cuatro zonas de calidad del agua: (1) agua con SDT <1g/L en sitios adyacentes a los arroyos; (2) mezcla de agua dulce-agua de mar en la zona costera; (3) agua enriquecida con nitratos colindante a la zona urbana y (4) agua salobre sin signos de interacción con agua dulce. Además, se realizó un estudio geofísico en 3D y se identificó la influencia del agua de recarga a lo largo del arroyo de Las Ánimas. Los autores sugirieron considerar la recarga con ART en sitios cuyas concentraciones de SDT estén $\geq 2.5\text{g/L}$.

Con relación al ART, Mendoza-Espinosa *et al.*, (2004) evaluaron la calidad del efluente de la principal planta de tratamiento de aguas residuales (PTAR) de la ciudad Ensenada llamada El Naranjo, con el objetivo de reutilizarlas para riego de cultivos y/o recarga de acuíferos. La calidad del efluente se analizó de acuerdo con los parámetros establecidos en la normativa mexicana. Si bien los resultados cumplieron con la regulación, se sugirió el estudio de otras variables tales como el cloruro residual, la turbidez, los compuestos orgánicos y los niveles de infiltración, así como de un monitoreo estricto para evitar repercusiones ambientales y a la salud pública. Esta fue la primera publicación en recomendar el uso del ART en la región. Waller-Barrera *et al* (2009) señalaron la importancia que tiene el uso de las ART en Maneadero para la sustentabilidad del valle agrícola y de la ciudad de Ensenada y Mendoza-Espinosa & Daesslé (2012) indicaron que dicho beneficio se puede lograr a través del consenso entre el gobierno y los agricultores, con la académica como facilitador mediante las investigaciones pertinentes para garantizar la adecuada implementación del uso del ART.

1.5 Estructura de la tesis

El capítulo 1 integra la introducción, la justificación, los objetivos, la descripción regional e hidrológica del área de estudio y los antecedentes sobre el acuífero de Maneadero y el ART en Ensenada. El capítulo 2 comprende el marco teórico y metodológico, el cual comienza con descripción del estado actual de la reutilización de las aguas residuales en México y, en el marco de normatividad, se mencionan las leyes y normas que existen en el tema, así como la planificación hídrica en el país. Esta información se relaciona con los primeros tres objetivos. Posteriormente, se abordan las bases teóricas relacionadas con la hidrogeoquímica y sus procesos. Los isótopos estables del agua y de nitratos se revisan en relación con las fuentes de

recarga y de nutrientes, y los procesos involucrados. Asimismo, se detallan los principios de los métodos estadísticos. Esta sección es importante para los objetivos 4 al 7. Los capítulos 3 y 4 contiene la información de los trabajos de investigación del primer y segundo artículo, respectivamente, y el capítulo 5 integra las conclusiones generales y recomendaciones.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO Y METODOLÓGICO

2.1 Reutilización de las aguas residuales en México

En el país, cerca del 40% del agua utilizada es de origen subterráneo y de este porcentaje 70% es destinado al sector agropecuario. El aporte del recurso hídrico proviene de 653 acuíferos, de los cuales 105 están en condición de sobreexplotación, 32 con presencia de suelos salinas y agua salobre y 18 con intrusión marina (Fig. 3). De los acuíferos sobreexplotados se extrae cerca de 57% del agua para todos los distintos usos (CONAGUA, 2016).

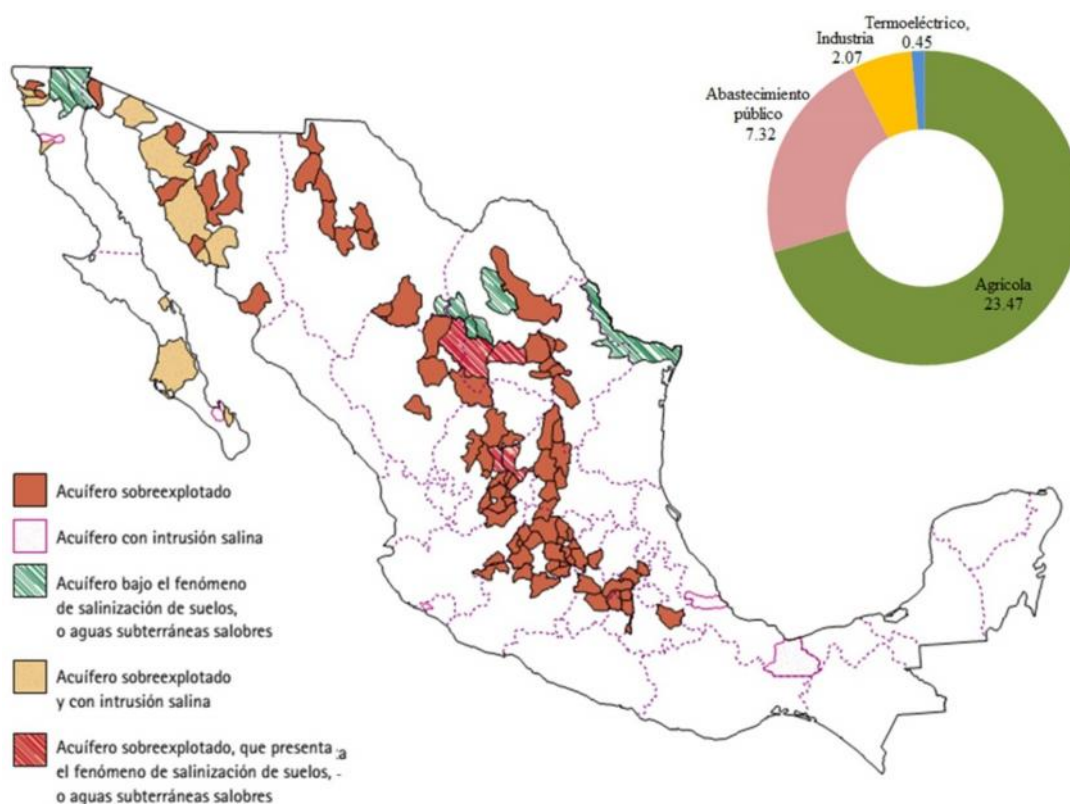


Fig. 3 Volumen concienciado (miles de hm³) de agua subterránea para distintos usos) y ubicación de los acuíferos afectados por diferentes fenómenos (CONAGUA; 2016)

La sobreexplotación se define cuando la extracción es superior a la recarga en al menos 10% (CONAGUA, 2016). Ante la situación crítica de los acuíferos, el gobierno federal a través del Programa Hídrico Nacional 2014-2018 ha estipulado como una de las líneas estratégicas el uso de las ART de origen municipal.

A nivel nacional, existen 2477 plantas de tratamiento (PTAR) municipales en operación que tratan aproximadamente 3813 Mm³/año (120.9 m³/s) de aguas residuales provenientes de redes de alcantarillado (CONAGUA, 2016). Este volumen de aguas tratadas representan el 6% de los retornos totales al ambiente; tanto que el resto está integrado por aguas residuales industriales tratadas (4%), aguas residuales no tratadas (39%) y pérdidas por fugas de agua (51%) de los hogares, del sector primario y de sistemas de captación y tratamiento. Los principales procesos de tratamiento consiste en lagunas de estabilización (11.7%) seguida de dual (11.6%), lagunas aireadas (6%), lodos activados (5.5%), filtros biológicos (4.4%), primario avanzado (3.6%), entre otros.

La mayoría de las aguas tratadas municipales son utilizadas para irrigación agrícola, en el que en algunos casos los agricultores ceden sus derechos de agua de primer uso a las ciudades a cambio del suministro de agua regenerada. Dos casos operativos de riego con ART incluye los módulos La Purísima, en Guanajuato, y Guadalupe Victoria, en Durango (Winpenny *et al.*, 2013). Las PTAR en Guanajuato y Durango operan con tratamientos a nivel secundario y primario, respectivamente, y proveen del efluente tratado para riego de trigo (83%), cebada (11%) y tomatillo (4%) en el módulo La Purísima y maíz (56%), sorgo (18%), frijoles (13%), alfalfa (8%) y avena (5%) en el módulo Guadalupe Victoria. Sin embargo, no existen las condiciones para un intercambio de agua dulce por ART entre ambas ciudades y los agricultores. Esto se debe a que los agricultores solamente tienen derechos sobre embalses que contienen mezcla de aguas (tratadas y sin tratar) de distinto origen. De este modo, las ciudades no tienen alternativa más que devolver sus ART a los ríos, sin impedir su uso a los agricultores.

La viabilidad de reutilización de las aguas residuales en los módulos de riego de La Purísima y Guadalupe Victoria ha permitido un aumento de la producción agrícola, con un ahorro de costos de fertilizantes. El tratamiento de las aguas residuales supone un costo para la ciudad, las cuales cubren los costos de saneamiento como lo exige la ley (Winpenny *et al.*, 2013). Si bien la disponibilidad del efluente es creciente, su uso está sujeto a restricciones de productos según condiciones operaciones por razones de salud pública y ambiental.

Otra alternativa del uso de las ART de alcance mundial adoptado en las estrategias de la GIRH es la recarga artificial de acuíferos (MAR, por sus siglas en inglés) (Murray, 2008; Voudouris, 2011). En Australia, Israel, Estados Unidos y en varios países europeos se ha comprobado que la

recuperación de los niveles del agua subterránea mediante de las distintas técnicas de recarga favorece en el grado de disponibilidad y calidad del recurso hídrico, así como en la rehabilitación de manantiales, vegetación nativa, humedales, lagos, gasto base de ríos y ecosistemas locales e, incluso, en la creación de barreras hidráulicas en contra de la intrusión salina en zonas costeras. Esto crea costo-beneficio a través de los ahorro de costos recurrentes para obtener agua.

En México el interés por la recarga artificial tiene antecedentes al menos desde 1943 (Palma-Nava *et al.*, 2014). Actualmente, se consta de 15 obras de recarga artificial de acuíferos, de los cuales cuatro ubicados en Valle de Toluca, Aguascalientes, Cuenca del Río Sonora y Valle de las Palmas utilizan el ART como fuente de recarga con fines de abastecimiento doméstico (véase en Stefan & Ansems, 2017). Únicamente el proyecto de recarga en Aguascalientes es para fines ecológicos.

Las obras de recarga con ART emprendidos consisten en su mayoría en proyectos a escala piloto que aún están en evaluación debido a la interrogante de la composición físico-química del efluente y la presencia de patógenos y contaminantes emergentes que pudiera repercutir en la salud pública y el ambiente. Solamente en San Luis Río Colorado, Sonora (adyacente al delta del Río Colorado) se tiene instalada la operación de recarga de aproximadamente 11 Mm³/ año (0.03 Mm³/d) de ART mediante lagunas de infiltración a cielo abierto, cuyo sistema relacionado con la capacidad de degradación o inmovilización del suelo ha demostrado disminuir la presencia de coliformes totales y fecales (Sol-Uribe *et al.*, 2008). Si bien se tiene un número significativos de proyectos de recarga con ART, el cambio continuo en la dirección de los organismos municipales encargados del suministro del ART limita el seguimiento de las operaciones y, por tanto, la conciliación de ordenamientos legales afines. Se debe enfrentar, además, el tiempo y costo de los estudios preliminares para desarrollar un proyecto de recarga, que incluye su construcción, operación, mantenimiento y monitoreo permanente.

El financiamiento de la infraestructura en el sector en materia de tratamiento de aguas residuales ha sido impulsado a través de la aplicación de seis programas de la CONAGUA (de la Peña *et al.*, 2013): (1) Programa de Agua Potable y Alcantarillado en Zonas Urbanas (APAZU), (2) Programa de Devolución de Derechos (PRODDER), (3) Programa Federal de Saneamiento de Aguas Residuales (PROSANEAR), (4) Programa de Modernización de Organismos Operadores de agua (PROMAGUA), (5) Programa para la Sustentabilidad de los Servicios de Agua Potable

y Saneamiento (PROSSAPYS) y (6) Programa de Tratamiento de Aguas Residuales (PROTAR). Estos programas son promovidos a través del Gobierno Federal y en años pasados otras agencias, tales como la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL), el Banco Nacional de Obras y Servicios Públicos (BANOBRAAS) y la Comisión Nacional para el Desarrollo de los Pueblos Indígenas (CDI) han brindado apoyo económico y técnico a los gobiernos municipales, los cuales están a cargo de las operaciones y servicios de las ART y que, a su vez, aportan su contraparte de las inversiones. A pesar de las inversiones y del incremento de la cobertura de tratamiento, falta consolidar la situación financiera de los operadores, particularmente en la definición de tarifas asociadas al tratamiento de las aguas residuales, que permitan cubrir los costos de operación y mantenimiento de la infraestructura, al fin de proveer servicios de calidad y reúso y de forma sostenida (de la Peña *et al.*, 2013). Hasta el momento, las tarifas que cobran los organismos operadores por el saneamiento se incluyen dentro de la cuota de agua potable o incorporando un porcentaje sobre el consumo de agua potable que puede ir ente un 3 a un 40% (de la Peña *et al.*, 2013). Adicionalmente, cabe plantear el rol del marco institucional y regulatorio en el cumplimiento de las normas vigentes en materia de tratamiento y reúso de las aguas residuales, y la necesidad de replantearlas o adecuarlas al estado actual del país.

2.1.1 Normatividad

Dentro de la Ley de Aguas Nacionales (LAN), se incentiva el tratamiento y uso de aguas residuales, con el fin de aumentar la disponibilidad y calidad del agua subterránea para los usos a los que sean destinados. México es de los varios países que cuentan con normatividad para el reúso del ART. Los planteamientos abordados en el tema se sintetizan en la ley reglamentaria del agua de la Constitución: la LAN de 1992 (reformada en 2016) y en su Reglamento. Con base en estas, el servicio y la disposición de las ART están a cargo de los municipios, generalmente a través de organismos operadores (Consejos de Cuenca y sus órganos auxiliares) de la autoridad federal: la CONAGUA. La tabla 1 describe las normas vigentes al tema del tratamiento y uso de las aguas residuales.

Tabla 1 Normas mexicanas relacionadas con el sector de saneamiento y uso de las aguas residuales

Norma	Descripción
NOM-001-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

NOM-002-SEMARNAT-1996	Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
NOM-003-SEMARNAT-1997	Límites máximos permisibles de contaminantes para las ART que se reúsen en servicios al público.
NOM-014-CONAGUA-2003	Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con ART.
NMX-AA-147-SCFI-2008	Metodología de evaluación de las tarifas de agua potable, drenaje y saneamiento.
NMX-AA-148-SCFI-2008	Metodología para evaluar la calidad de los servicios de agua potable, drenaje y saneamiento. Directrices para la evaluación y la mejora del servicio a los usuarios.
NMX-AA-149/1-SCFI-2008	Metodología para evaluar la eficiencia de los prestadores de servicios de agua potable, drenaje y saneamiento. Directrices para la prestación y evaluación de los servicios de agua residual.
NMX-AA-149/2-SCFI-2008	Metodología para evaluar la eficiencia de los prestadores de servicios de agua potable, drenaje y saneamiento. Directrices para la prestación y evaluación de los servicios de agua potable.

Con base en el artículo 16 de la LAN, las aguas residuales provenientes del uso de las aguas nacionales que se descarguen en cuerpos receptores (suelo y depósitos naturales de agua superficiales y subterráneos), aun cuando sean objeto de tratamiento, deben cumplir con otras normas establecidas para tal efecto (Tabla 2) con el fin de garantizar la salud pública y calidad del ambiente. El aprovechamiento de las ART, además, implica la descarga de las mismas a los cuerpos receptores, por lo que deben cumplir con dichas normas.

Tabla 2 Normas mexicanas relacionados con la calidad del agua para uso y consumo humano

Norma	Descripción
NOM-127-SSA1-1994	Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.
NOM-230-SSA1-2002	Requisitos sanitarios para manejo del agua en las redes de agua potable.
NOM-179-SSA1-1998	Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua potable en redes

A pesar de las disposiciones de las normas, existe un amplio campo a desarrollar en materia de control, tratamiento, monitoreo y reúso de las ART considerando como base el estado actual de los problemas de polución, así como la remediación de contaminantes que pudieran estar presentes en el ART, tales como los emergentes (farmacéuticos, hormonas, drogas, cosméticos, detergentes, plaguicidas, antibacterianos, entre otros). Asimismo, es necesario adecuar una reglamentación y regulación a nivel regional relacionada con los derechos y tarifas del ART (González-Villarreal *et al.*, 2017) para lograr una gestión integrada del recurso.

Si bien las normas indican los procedimientos prácticos que aseguren la inocuidad y los servicios del agua y saneamiento, éstos suelen no corresponder a la infraestructura y/o a las características

naturales de las regiones hidrológicas. Por otro lado, existe poca claridad respecto a la función y responsabilidad en el ámbito de territorialidad que le corresponde a cada una de las instancias del sector hídrico, particularmente de aquellas descentralizadas (que en los términos de la LAN quedan subordinadas por la atribución ejecutiva de la CONAGUA), lo que ocasiona tanto la descoordinación y conflictos entre autoridades de los diferentes niveles, así como la pugna de la consolidación de la gestión por regiones y cuencas hidrológicas (Jiménez-Cisneros *et al.*, 2010).

2.1.2 Planeación hídrica mexicana

La CONAGUA, que es el organismo administrativo desconcentrado de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), gestiona las aguas nacionales y se encarga de establecer acciones a través de planes y programas orientadas a lograr un mejor aprovechamiento del recurso hídrico, en colaboración con los tres niveles de gobierno (Bravo *et al.*, 2011). No obstante, no se consideran los componentes de variabilidad y eventos naturales incontrolables en los procesos de planeación ni los métodos para concretar estrategias que permitan una gestión integral del agua.

De acuerdo con Pahl-Wostl (2007), la gestión del agua se puede lograr a través de una visión sistémica con acciones que, mediante el aprendizaje, se ajusten al entorno cambiante para ejecutarse en el futuro. Esto implica incorporar en la GIRH a la incertidumbre, que son los componentes de variabilidad dentro del contexto social, económico y político, así como la contaminación y los fenómenos relacionados con el cambio climático. De esta forma se podrán construir escenarios futuros y mejorar las prácticas de gestión a largo plazo, así como reducir los efectos reales o esperados de la incertidumbre en los sistemas naturales y humanos. Los escenarios se definen como imágenes de una de las trayectorias posibles del estado actual del sistema para trazar las diferentes alternativas de desarrollo hacia un futuro deseable (Chermack & Walton, 2006). Estas visualizaciones forman parte de los planes y programas hídricos, y representan las herramientas clave que producen la información relevante para facilitar la toma de decisiones y generar políticas públicas. Para ello, debe existir el cumplimiento de las atribuciones de las entidades competentes de acuerdo a las leyes, normas y reglas, así como la habilidad de los diferentes sectores involucrados para crear nuevas estrategias y acciones que incidan en los cambios de gestión de los recursos y evaluaciones de las actividades futuras (Ramos, 2002).

La planeación hídrica en México se fundamenta en la Ley de Planeación, en el Sistema Nacional de Planeación Democrática (SNPD) y en la LAN, la cual estipula que la planeación hídrica es de carácter obligatorio para la GIRH (artículo 15, LAN). Con base en el Plan Nacional de Desarrollo (PND) de cada sexenio se elaboran los programas y planes como son el Programa Nacional Hídrico (PNH), los Programas Hídricos Regionales, los Planes Específicos y los Planes Emergentes, que definen políticas y objetivos y metas vinculados a escenarios. Los escenarios considerados como herramientas de gestión en el sector hídrico mexicano son p.ej. la Agenda del Agua 2030, Escenarios futuros 2011 y Estadísticas del Agua 2016 de la CONAGUA. Los horizontes de tiempo que se consideran en general son de 20 a 30 años.

La gestión del agua se realiza por medio de la LAN, a través del Consejo Técnico de la CONAGUA a nivel federal, con los Organismos de Cuenca. Estos constituyen las unidades técnicas, administrativas y jurídicas especializadas de la CONAGUA, cuya función es la de vigilar, administrar y preservar las aguas en cada una de las 13 regiones hidrológico-administrativa (RHA) correspondientes. En el ámbito estatal y regional, las Comisiones Estatales del Agua (CEA) descentralizan las funciones y los programas hídricos desde el poder federal hacia los gobiernos estatales, municipales y los usuarios, auxiliándose los Consejos y Comités de Cuenca y estos, a su vez, de los Comités Técnicos de Aguas Subterráneas (COTAS), que desarrollan sus actividades en los acuíferos. La gestión en los servicios públicos de agua potable, alcantarillado y saneamiento se rige a los organismos operadores del municipio (Fig. 4).

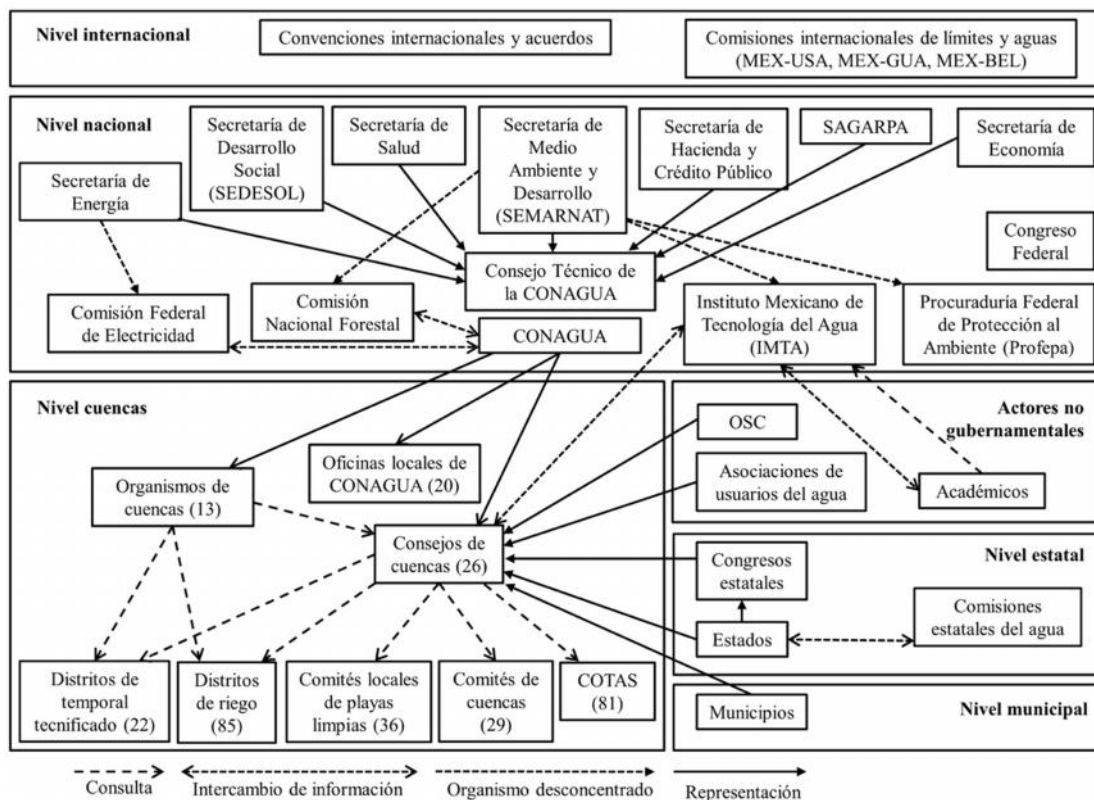


Fig. 4 Actores involucrados en la planeación del agua en México (OCDE, 2013)

La CONAGUA ha empleado escenarios desde 1970; sin embargo, la estructura y elaboración de éstos se han generado de manera poco transparente y desvinculada de los expertos (i.e. sector académico-investigativo) (Leon-Ardón & Sánchez-Guerrero, 2017). Por otra parte, la planificación hídrica es elaborada bajo un enfoque financiero o tradicional, con una orientación hacia la oferta para la optimización de las inversiones en carteras de proyectos, preconcebida solamente a nivel estatal y con una participación social limitada y acotada a los Consejos de Cuencas (Carabías & Landa, 2005). Los escenarios no han sido aprovechados en la consecución de los objetivos de la GIRH de forma sistémica, participativa y prospectiva, limitando la elaboración de políticas públicas en el sector hídrico mexicano.

2.2 Hidrogeoquímica del agua subterránea

La calidad (química) del agua subterránea refleja los aportes de la atmósfera (gases y partículas sólidas), superficie terrestre y subsuelo (minerales, gases y materia orgánica) y las reacciones agua-roca (intemperismo). Asimismo, su calidad puede ser resultado de fuentes de contaminación

tales como la intrusión salina, agricultura, lluvias ácidas, minas, residuos domésticos e industriales (Fig. 5). La incorporación de los constituyentes al agua es posible debido a su naturaleza disolvente, tiempo de residencia y propiedades de combinación entre éstos, que se integran durante la infiltración por la zona edáfica y no saturada (medio principal de intercambio y transporte) y del flujo por la zona saturada (medio principal de disolución y precipitación) (Deutsch, 1997).

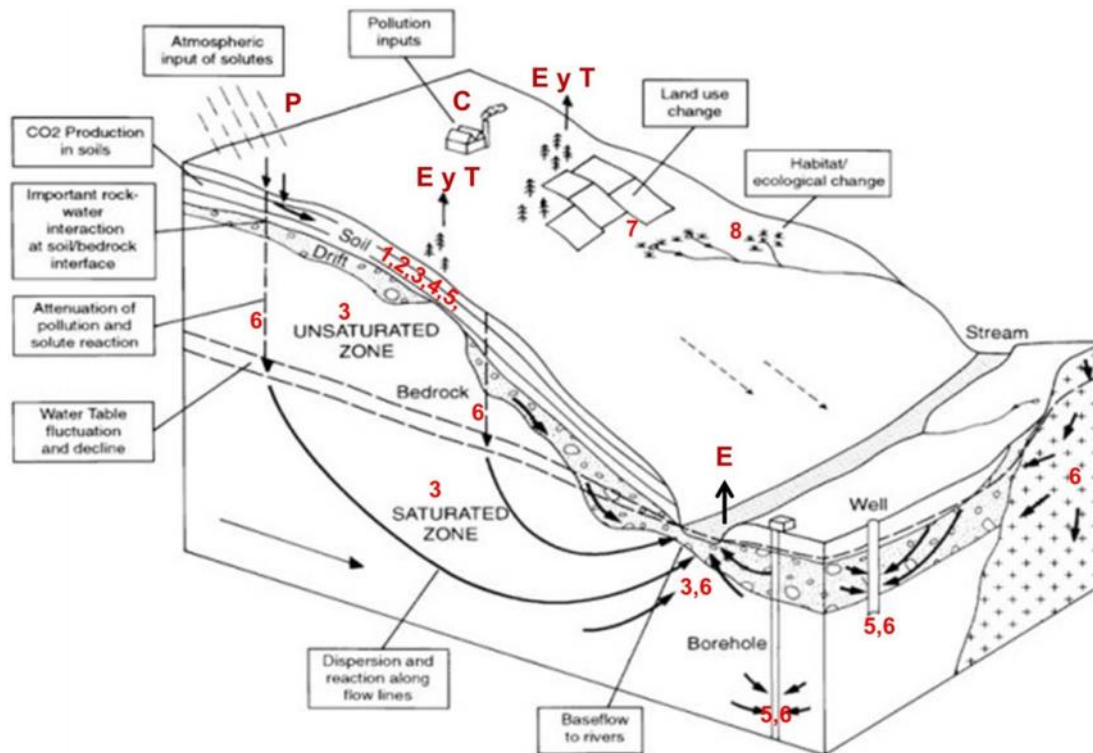


Fig. 5 Adquisición de solutos al agua subterránea (dibujo de Edmunds, 2004 y procesos de Appelo & Postma, 2005). E, evaporación; P, precipitación; C, polución; T, transpiración; 1, asimilación por la vegetación; 2, oxidación/reducción; 3, intercambio iónico; 4, disolución de CO₂ y de minerales; 5, precipitación de minerales; 6, mezcla de distintas aguas; 7, lixiviados de fertilizantes/abono/residuos domésticos; 8, procesos biológicos

La presencia de los solutos es el resultado de serie de procesos químicos y biológicos. Los factores que condicionan estos mecanismos dinámicos son múltiples. De éstos cabe citar: (1) las concentraciones iniciales de la fuente, (2) la naturaleza y disposición espacial de los materiales con los que el agua entra en contacto, (3) superficie y tiempo de interacción, (4) velocidad de reacción y del flujo subterráneo, (5) longitud del trayecto recorrido, (6) presencia/ausencia de

fracturas; (7) existencia de yacimientos minerales y/o contaminación por actividades antropogénicas y (8) características físico-químicas del acuífero tales como pH, temperatura, presión, capacidad oxidante/reductiva del medio, oxígeno disuelto y grado de saturación del agua respecto a las distintas sustancias incorporables (Kumar *et al.*, 2009). Dichos factores se rigen en el concepto de equilibrio y de acción de masas estipulado en el principio de Le Chatelier (Broder & Planer-Friedrich, 2008) y determinan la composición hidrogeoquímica del agua subterránea en espacio y tiempo.

Existe una gama extensa de solutos presentes en el agua subterránea. Estos aparecen por lo general en forma iónica (sales disociadas) y con menor frecuencia como iones complejos de sustancias orgánicas e inorgánicas. Por su frecuencia de aparición y valor de concentración, destacan los constituyentes inorgánicos. Con base en Freeze & Cherry (1979), estos se clasifican en: iones mayoritarios, que conforman el 97-99% de los SDT, con concentraciones >5 mg/L; iones minoritarios, que representan el 1-3% de los SDT a concentraciones de 0.01-10 mg/L, y los elementos traza, conformando el 0.1% de SDT y con concentraciones <0.1mg/L (Tabla 3).

Tabla 3 Principales fuentes de los constituyentes en el agua subterránea y de mar basado en ^aBear *et al.*, (1999), ^bAppelo &Postma (2005), ^cCustodio & Llamas (1996), que muestra el principal origen para cada uno

Elementos	Concentración (mg/L)		Origen
	Acuífero costero ^a (aguas continentales) ^c	Agua marina ^b	
Na ⁺	450 (1-150)	11,150	Silicatos, rocas sedimentarias de origen marino y evaporítico; intrusión marina/aguas residuales, sistemas sépticos, residuos animales, sal para carreteras
Ca ²⁺	410 (10-250)	415	Rocas ígneas (silicatos), sedimentarias (carbonatos) y metamórficas; conchas marinas/fertilizantes y aguas residuales domésticas e industriales
Mg ²⁺	126 (1-100)	1339	Rocas carbonatadas, evaporitas y silicatos ferromagnesianos; agua marina/fertilizantes, aguas residuales domésticas e industriales
K ⁺	12 (<10)	414	Feldespatos, evaporitas/aguas residuales
Cl ⁻	1670 (10-250)	20,066	Evaporitas y rocas de origen marino; precipitaciones, intrusión salina/sales de carreteras, fertilizantes/vertederos/tanques sépticos/alimentos para animales/efluentes industriales

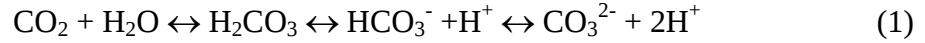
HCO_3^-	62 (50-350)	147	CO_2 atmosférico y/o zona edáfica, con $r\text{CO}_2$ de 10^{-1} a 10^{-3} bar; rocas volcánicas (CO_2 en granito), carbonatadas (calizas, dolomías) y material marino; ácidos orgánicos /detergentes domésticos y residuos alimenticios (de PTAR), cal.
SO_4^{2-}	212 (2-150)	2815	Rocas ígneas y sedimentarias, oxidación de sulfuros en ambientes marinos, descomposición de sustancias orgánicas/lluvia ácida, aguas residuales,
NO_3^- -N	<0.4	7×10^{-5}	Rocas ígneas y oxidación-reducción durante el ciclo del N, intemperismo de rocas/fertilizantes, aguas residuales, fosas sépticas
Minoritarios			
F^-	(0.1-1)	1.4	Rocas sedimentarias e ígneas/fertilizantes
Sr^{2+}	(≤ 1.0)	13	Agua de mar, rocas carbonatadas/aguas residuales domésticas e industriales, fertilizantes
Br^-	5.4 (<0.01)	67.3	Atmosférico (i.e. CH_3Br), en rocas sedimentarias con minerales clorados, aguas termales, intrusión marina/fumigantes, aguas residuales, fertilizantes, productos industriales
PO_4^{3-}	(0.1-1)	0.1	Rocas ígneas y sedimentarias, materia orgánica/aguas residuales, fertilizantes, abono y composta.
B^-	(<0.05)	4.5	Rocas ígneas, gases volcánicos, agua termales y de mar, salmueras/
Fe^{2+}	(<0.5)		Rocas con minerales óxidos/efluentes industriales, mineros y domésticos, lixiviados de residuos urbanos.
Li^+	(0.2-0.6)	0.1	Rocas volcánicas, salmueras/aguas residuales, materiales industriales

2.2.1 Procesos hidrogeoquímicos

Como se refirió anteriormente, el agua subterránea contiene una diversidad de especies disueltas como resultado de procesos químicos y bioquímicos con el medio. Los principales procesos químicos involucrados en el agua son los relacionados con la disolución mineral y precipitación, reacciones redox e intercambio iónico (Appelo & Postma, 2005; Ruppel & Ginn, 2008). En los acuíferos costeros, la combinación de estos procesos comúnmente se deriva de fenómenos dinámicos alterados por la acción humana, como son la intrusión marina y contaminación por nitratos.

2.2.1.1 Disolución y precipitación

El agua de lluvia llega la superficie terrestre con un pH de normalmente de 5.6 (Omlsted & Williams, 1997) y puede ser atenuada por la reacción del CO₂ en el suelo con el agua o por gases derivados de la contaminación antropogénica, como se muestra en la Eq. (1):

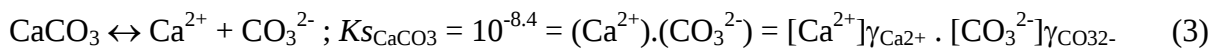


Los iones de hidrógeno entran en contacto con los diferentes tipos de roca contenidos en el medio y ocurre la disolución de los minerales que, consecuentemente, conduce a la solubilización de los iones, así como la formación de arcillas. Por ejemplo, la disolución de anortita (un feldespato cálcico) incorpora Ca²⁺ y sílice en el agua de la siguiente manera:



El proceso de disolución de los minerales bajo la acción de H⁺ ocurre comúnmente en la zona no saturada, debido al contenido y disponibilidad de CO₂. En las zonas áridas, tales como las del área de estudio, los procesos de dilución ocurren principalmente en las primeras capas del suelo (Schoeller, 1959). En cambio, cuando el agua alcanza la zona freática parte de sus contenidos de H⁺ y CO₂ se han agotado y, en consecuencia, el acuífero tiene una capacidad reducida para disolver.

La solubilidad es una de las principales propiedades que rige el equilibrio de las sales en el medio y es particular de cada material. Cuando las concentraciones de los iones disueltos están en equilibrio con el material del cual se disolvieron, las actividades de los iones del material geológico se mantienen constantes en su producto de solubilidad K_s. Entonces, se dice que el agua está saturada o en equilibrio respecto ese material. Por ejemplo, en la reacción de la Eq. (3) la disolución de la calcita se produce hasta que el producto de las actividades (que equivale al producto de la concentración del ión [] y su coeficiente de actividad γ) alcanza el valor de K_{sCaCO₃} de 10^{-8.4}.



Mientras el CO₂ esté presente se genera HCO₃⁻ [véase en Eq. (1)], de modo que el producto de las actividades iónicas entre el par de iones disminuye respecto a K_{sCaCO₃} y la calcita se disuelve.

Por el contrario, cuando se presenta un aumento en las concentraciones de los iones incorporados (disueltos) respecto a su K_s por el agotamiento del CO_2 , p. ej. debido al aumento de temperatura y/o de salinidad, estos pueden formar sales y precipitar en una secuencia según el orden creciente de solubilidad. Retomando el caso de la Eq. (3), en estas condiciones el Ca^{2+} disuelto reacciona con el CO_3^{2-} y se forma calcita.

Los procesos de disolución y precipitación quedan supeditados por los factores previamente mencionados, principalmente por cambios en la temperatura, la presión, el contenido de CO_2 y el pH. Estos procesos también ocurren por la alteración de las propiedades cinéticas del material debido al efecto de dos mecanismos: (1) adición de un ión en común y (2) efecto salino (Fig. 6). Un ejemplo del primero se presenta en la Fig. 6a. Si el agua subterránea fluye de una formación saturada de calizas (donde K_s es igual al producto de las actividades de sus iones) a una formación de yesos, con mayor K_s que las calizas, el producto de actividades iónicas resulta inferior al K_s del yeso. Como resultado, el yeso se disuelve y el Ca^{2+} disuelto al aumentar su concentración hace que el producto de las actividades de los iones (fuerza iónica) de la calcita rebase su K_s , produciéndose la precipitación de la calcita. En este caso, el ión común es el calcio.

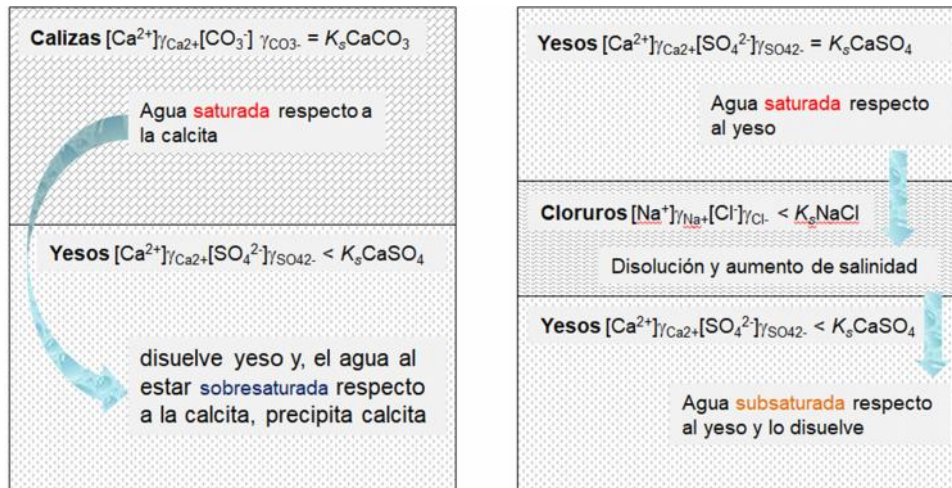


Fig. 6 (a) Precipitación de calcita por efecto de ión común y (b) disolución de yeso por efecto salino (modificado de Custodio & Llamas, 1983)

El efecto salino ocurre cuando el agua fluye de un medio a otro con iones distintos al primero, aumentando la solubilidad del material. En la Fig. 6b se observa el flujo de una formación de yeso (en estado de saturación con el agua) a una de evaporitas, con K_s mayor. Esto provoca un

aumento de la fuerza iónica del medio y disolución de las sales cloruradas. Pero, al aumentar la fuerza iónica, disminuyen los coeficiente de actividad (γ) de los iones de yeso. Dado que la K_s del yeso es constante, las concentraciones de sus iones deben aumentar y, por tanto, incrementa la solubilidad del mismo. Como resultado, el agua pasa de estar en equilibrio a estar subsaturada respecto al yeso.

Lo anterior demuestra que la geología del medio determina de manera significativa los contenidos disueltos del agua; de ahí la necesidad de conocer la litología del área de estudio.

El transcurso del agua, desde que el agua alcanza la zona freática hasta que descarga en un río o manantial, entra en contacto con distintos materiales en tiempo y espacio. Si bien las reacciones de disolución varían, se tiene registrado que las aguas subterráneas con menor tiempo de permanencia en el subsuelo son generalmente bicarbonatadas. Después predominan las aguas sulfatadas y cloruradas. Esta evolución se conoce como secuencia de Chevotareb (Kehwe, 2001). De acuerdo con esta secuencia, los bicarbonatos y el calcio son los iones predominantes en las aguas subterráneas de reciente infiltración y al aumentar el recorrido y tiempo de residencia las aguas tenderán al aumento de salinidad con mayor proporción de sulfatos y magnesio, seguidas de cloruros y sodio; de modo que la evolución para los aniones es $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$ y para los cationes es $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$.

Esta secuencia de iones predominantes se debe a la solubilidad y ubicuidad de las distintas sales en el subsuelo. En el caso de los aniones, el agua disuelve primero los minerales carbonatados, seguida de los sulfatos y, a su vez, de los cloruros. De este modo, se alcanza el equilibrio químico para los bicarbonatos, después (raramente) para los sulfatos, y finalmente (casi nunca) para los cloruros. Si el agua estuviera en contacto simultáneamente desde su infiltración con minerales que le aportaran todos estos iones, no ocurriría la secuencia de Chevotareb. En este caso, las aguas serían cloruradas dado que son las de mayor solubilidad. Pero en la realidad, la abundancia de las carbonatos es generalmente mayor que las sulfatas y las cloruradas.

El patrón evolutivo de la hidrogeoquímica señalado en la secuencia de Chevotareb ocurre a través de flujos en distintas zonas de profundidad (Custodio & Llamas, 1983). Estas zonas se dividen en tres: (1) zona superior o de recarga, con aguas predominantemente bicarbonatadas, flujos activos, rocas relativamente lixiviadas, $\text{SDT} \leq 1.5 \text{ g/L}$, recorridos de agua corto y tiempos

de permanencia de decenas de años; (2) zona intermedia de aguas sulfatadas y salobres, con flujos menos activos, SDT entre 1.5 a 5 mg/L, recorridos más largos y tiempos de permanencia de cientos a miles de años, y (3) zona inferior de aguas cloruradas o salmueras, con flujos lentos, SDT ≥ 5 g/L, largos recorridos y tiempos de miles a millones de años (Fig. 7). Esto explica que en una misma área de litología relativamente homogénea pueda presentarse aguas de composición química distinta.

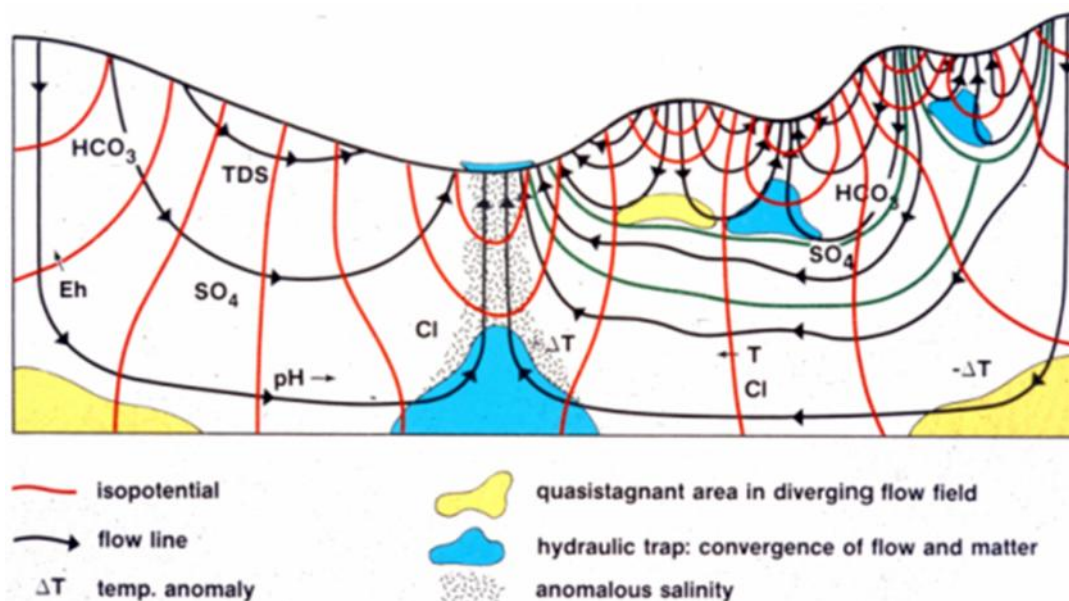
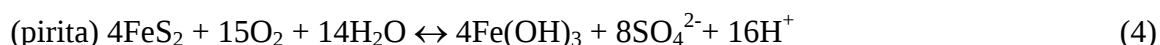


Fig. 7 Efectos hidrológicos de los flujos regionales en el agua subterránea (Toth, 1980)

2.2.1.2 Procesos óxido-reducción

Las reacciones redox consisten en la aceptación (reducción) y transferencia (oxidación) de electrones entre los constituyentes disueltos en el agua subterránea. Por definición, el número de electrones perdidos equivale al número de electrones ganados (Freeze & Cherry, 1979). De lo anterior, un elemento que cede electrones se oxida y es un agente reductor, aumentando su estado de oxidación. Por el contrario, un elemento que acepta electrones se reduce (agente oxidante) y disminuye su estado de oxidación. Estos procesos, al igual que la disolución del CO₂, son responsables del aumento de acidez del agua, como se muestra en la reacción de la Eq (4).



En esta reacción, la oxidación de la pirita en hidróxido de hierro y ácido sulfúrico ocurre en presencia de oxígeno (agente oxidante). Esta capacidad de generar acidez depende, además de los factores previamente señalados, de la existencia de agentes oxidantes, de bacterias y nutrientes. P.ej., durante la oxidación de la materia orgánica (MO) la densidad bacteriana aumenta con el consecuente consumo de O_2 y, ante la ausencia de este agente oxidante, se favorece la reducción de otros aceptores, tales como MnO_2 , NO_3^- , $Fe(OH)_3$, Fe^{3+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- y CH_4 . En cambio, en la ausencia del efecto catalizador de los microorganismos las reacciones redox se producirían de forma imperceptible.

En la zona freática, donde el contenido de O_2 es limitado, la acidez del agua se genera en presencia de otros agentes oxidantes; p.ej. de un metal (agente oxidante), como se presenta en la Eq. (5) (Corbella *et al.*, 2007).



Los procesos redox ocurren desde la etapa de infiltración, ejerciendo control sobre las concentraciones de algunas especies, tales como O_2 , Fe^{2+} , SO_4^{2-} , H_2S , CH_4 , NO_3^- , entre otros, por lo que determinan contaminantes filtrados producto de las actividades antropogénicas (Appelo & Postma, 2005).

Las tendencias de las reacciones redox se determinan mediante la actividad relativa de los electrones, $pe = -\log [e]$ (Freeze & Cherry, 1979). La pe es una función de la energía libre de Gibbs (Eq. 6) e involucra en la transferencia de 1 mol de protones o electrones.

$$\Delta G = nFE \quad (6)$$

Donde E es la fuerza electromotriz en volts, F es la constante de Farady (96.42 kJ/volt/mol) y n el número de electrones transferidos en la reacción. Estas reacciones, que se relacionan con la energía libre de Gibbs, se calculan mediante el potencial redox (Eh). El Eh se define como la energía ganada en la transferencia de 1 mol de electrones de un oxidante a H_2 ; h indica que el potencial es en la escala del hidrógeno y E simboliza la fuerza electromotriz en volts. Para una reacción a 25°C, la relación Eh y pe viene dada por la Eq. (7).

$$Eh = (2.303RT/F) * pe = 0.059pe \text{ (volt)} \quad (7)$$

Donde R es la constante de los gases (8.314×10^{-3} kJ/deg/mol), T es la temperatura absoluta, F es la constante de Farady y n el número de electrones en la reacción. Una reacción con Eh positivo (de izquierda a derecha de la reacción) es señal de un ambiente oxidativo (ganancia de electrones); en cambio, un Eh negativo (de derecha a izquierda de la reacción) indica ambiente reductor. P.ej., en la Eq. (8), el ión Zn^{2+} se reduce por el gas H_2 al metal Zn y, por tanto, se genera un medio oxidativo. La reacción viceversa genera un ambiente reductor al oxidarse el metal Zn a su forma iónica y reducirse el ión H^+ .



La Fig. 8 muestra la secuencia de las reacciones significativas de redox que ocurren en el agua subterránea en función de la teoría básica de las reacciones redox, así como los cálculos de los diagramas redox de ciertos elementos minoritarios y traza descritos por Freeze & Cherry (1979) y Appelo & Postma (2005).

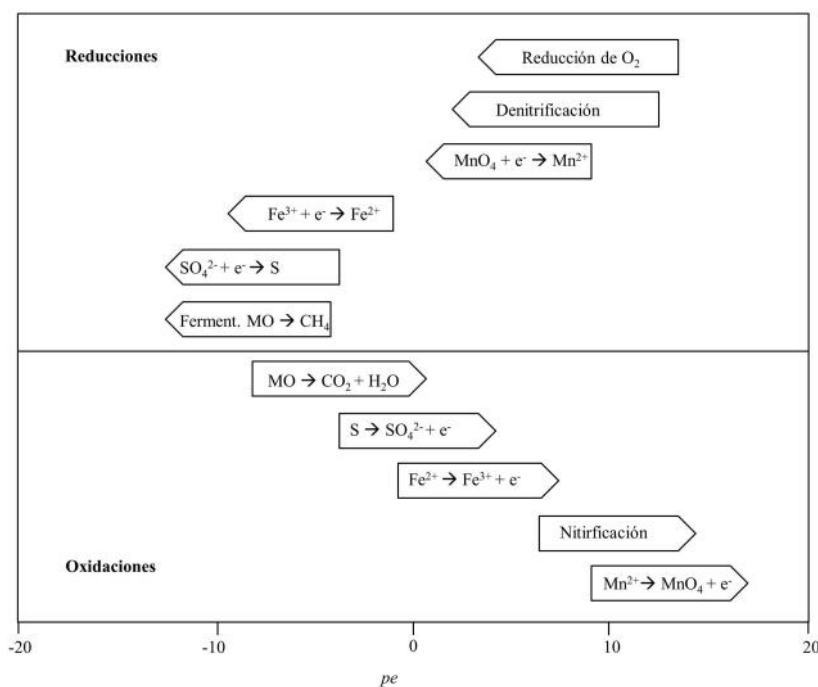


Fig. 8 Secuencia de procesos redox a pH 7 en sistemas naturales (modificado de Appelo & Postma, 2005)

2.2.1.3 Intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico se presenta por el reemplazo valencia a valencia por iones del mismo signo de los distintos materiales en el medio acuoso. Cuando el ión se adhiere sobre la

superficie del material sólido, se refiere como adsorción; mientras que la fijación de los iones dentro de la superficie del sólido como absorción (Fig. 9).

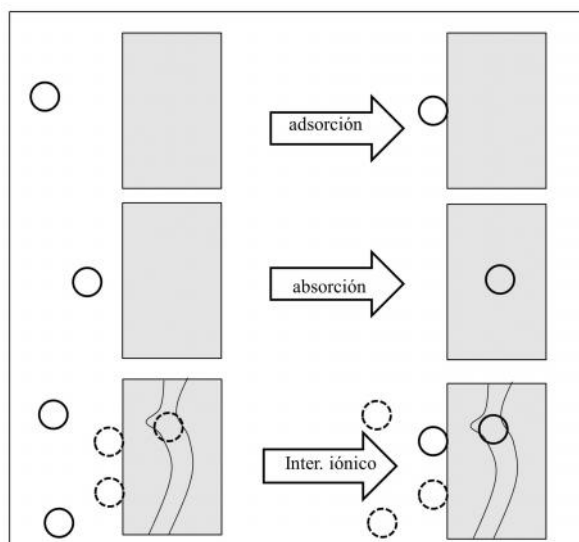


Fig. 9 Procesos de absorción, adsorción e intercambio iónico (editado de Appelo & Postma, 2005)

En general, los procesos de absorción, adsorción e intercambio iónico ocurren en aguas con suelos y/o rocas arcillosas, intercambiando cationes. El intercambio selectivo entre los iones se produce principalmente entre Na^+ - Ca^{2+} , Na^+ - Mg^{2+} , K^+ - Ca^{2+} y K^+ - Ca^{2+} (Freeze & Cherry, 1979). No todos los iones son retenidos con la misma fuerza por lo que el orden de selectividad en la adsorción es $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

La tendencia de absorción, adsorción e intercambio iónico depende del pH. A bajos pH prevalecen las cargas positivas, mientras que a pH altos la superficie está cargada negativamente. A pH relativamente neutral, la carga es cero y a esta condición se le conoce como *punto de carga cero* (Freeze & Cherry, 1979).

A la capacidad que tiene el material en retener y liberar iones positivos, gracias a su contenido en arcillas y materia orgánica, se le conoce como *capacidad de intercambio catiónico* (CEC, por sus siglas en inglés) y se expresa en meq/100g. Por tanto, los valores de CEC difieren para cada sedimento (Tabla 4).

En el agua subterránea, los procesos de intercambio catiónico permiten deducir eventos de impacto, tales como aportes de solutos derivados de la intrusión salina y/o de vertederos, cuando

cierta concentración catiónica fluye hacia zonas con una capacidad significativa de intercambio. Incluso, estos procesos tienen sus aplicaciones en el tratamiento de aguas mediante el sistema suelo, SAT. Las concentraciones de equilibrio catiónico dependen tanto de las concentraciones catiónicas del agua que entra en contacto entre los poros de material, donde ocurre el intercambio, y de la fracción de mol adsorbida por las superficies de los poros antes de entrar en contacto con nuevos poros. Las condiciones de equilibrio difieren ante la movilización de los flujos del agua.

Tabla 4 Valores de capacidad de intercambio catiónico según diferentes autores

Mineral o sedimento	CEC (meq/100g)	
	Custodio & Llamas, 2001	Appelo & Postma, 2005
Caolinita	3-15	3-15
Glauconita		5-40
Clorita		10-40
Illita	10-40	20-50
Montmorillonita	80-150	80-120
Geothita y Hematita		Hasta 100 (pH >3)
Vermiculita	100-150	100-120
Materia orgánica (C)		150-400 (pH = 8)

2.2.1.4 Intrusión de agua de mar

En los acuíferos costeros existe un estado de equilibrio entre el flujo de agua subterránea y de mar (Fig. 10). Debido a la miscibilidad entre ambos fluidos, se establece una separación entre las mismas de anchura variable denominada *interfase*, que da lugar a una zona de mezcla o de dispersión y la cual depende esencialmente del espesor del acuífero y de la permeabilidad del entorno costero (Fig. 10a-b). De forma natural, la coexistencia de ambas fases líquidas es modificada por desplazamiento de las placas. Sin embargo, el avance del agua de mar tierra adentro, como consecuencia de la disminución del flujo de agua dulce hacia el mar, es provocado principalmente por la intervención del hombre, derivado del bombeo excesivo y/o la ubicación inadecuada de las captaciones de bombeo (Custodio & Bruggeman, 1987). Este fenómeno es conocido como *intrusión marina* (Fig. 10c) y deteriora la calidad de las aguas subterráneas costeras, causado por el incremento de salinidad en las mismas.

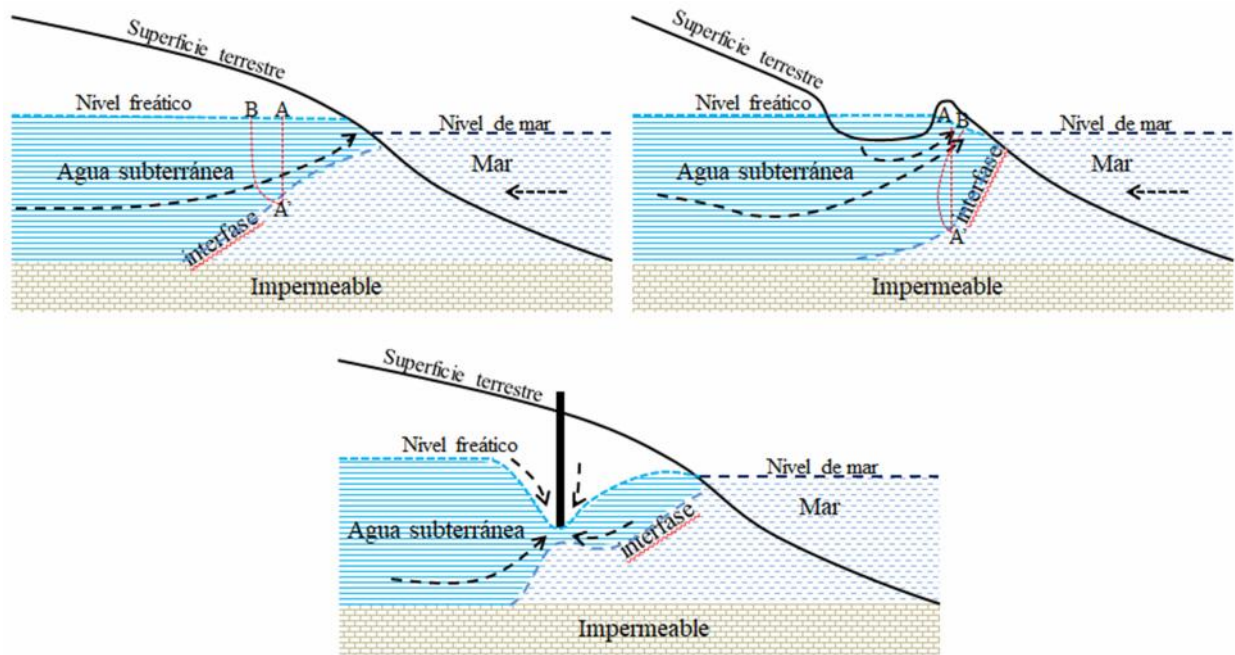


Fig. 10 Cuña del agua marina en el acuífero costero, con la interfase y estado estacionario de la zona salina. El punto A' está dado por la elevación del nivel freático en el punto B, que puede diferir de la elevación del nivel freático en el punto A, pero dado que en (a) la elevación en $B > A$, la profundidad de la interfase es mayor que la estimada; mientras que en (b) puede ser de menor profundidad que la estimada (modificado de Bosch & Vallejos-Izquierdo, 2003). (c) Representación de la intrusión marina

La posición de la interfase en regiones costeras es estimada a partir de medidas piezométricas inicialmente calculadas por Badon Ghyben y Herzberg (1889-1901), cuyo postulado abreviado como BGH es actualmente el más utilizado. El planteamiento se basa en el equilibrio estático entre el agua dulce y agua de mar, y supone que el agua subterránea “flota” sobre la salada, separadas por la interfase; por tanto, la presión que ejerce el agua dulce en un punto A de la interfase es igual a la que ejerce el agua salada (Fig. 11).

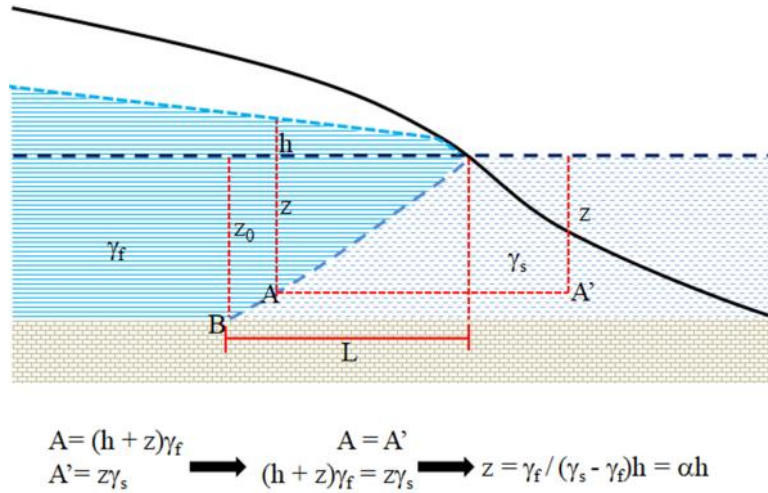
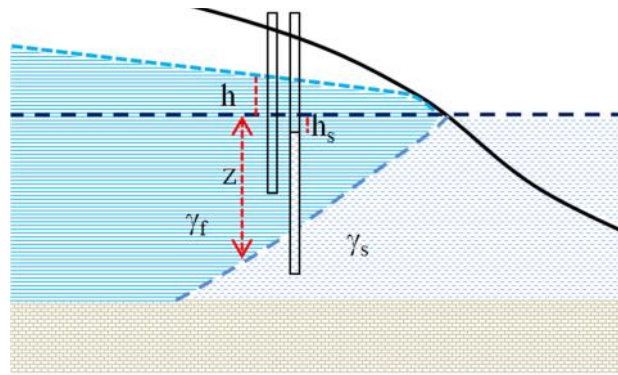


Fig. 11 Equilibrio de agua dulce-agua marina con base en el principio de BGH, siendo h el nivel de agua dulce (cota sobre el nivel del mar), z la profundidad de la interfase bajo el nivel del mar, γ_f el peso específico del agua (1000 kg/m^3), γ_s el peso específico del agua (1025 kg/m^3) y $\alpha \cong 40$ (modificado de Bosch & Vallejos-Izquierdo, 2003)

Para los valores de densidades normales, γ_f y γ_s , la profundidad bajo el nivel de mar, z , equivale a 40 veces la cota sobre el nivel de mar del agua dulce, h . Esto equivale a decir que el contacto entre el agua dulce y agua marina se encuentra 40 veces por debajo del nivel piezométrico registrado en ese punto, y la punta de la cuña salina (en punto B) está a z_0 , que es la profundidad del piso impermeable bajo el nivel del mar.

El principio de BGH es válido en condiciones estáticas; es decir, donde el agua de mar está en reposo y las equipotenciales del agua dulce son estrictamente verticales, condiciones que no ocurren en la realidad (Custodio & Bruggeman, 1987). No obstante, en la práctica la fórmula es exitosamente aplicada considerando ciertas correcciones y el conocimiento del nivel piezométrico. Una de estas correcciones corresponde a determinar el valor real de z mediante la fórmula de Hubbert (Fig. 12). Dado que en el continente el potencial de agua de mar (h_s) es menor que en el mar, la posición de la interfase, z , resulta más profunda de lo que se obtendría mediante la fórmula de GBH. Para ello, se precisa de dos piezómetros abiertos, uno en agua dulce y otro en agua salada, y medir el nivel y densidad de ambos fluidos. La teoría y cálculos de la interfase se describen en Custodio & Bruggeman (1987) y Bosch & Vallejos-Izquierdo (2003). Cabe mencionar que la heterogeneidad y anisotropía del medio impiden determinar con precisión la geometría de la interfase.



$$z = h[\gamma_f / (\gamma_s - \gamma_f)] - h_s[\gamma_s / (\gamma_s - \gamma_f)] = \alpha(h - h_s) - h_s$$

Fig. 12 Equilibrio de agua dulce-agua marina con base en la fórmula de Hubbert (modificado de Custodio & Bruggeman, 1987)

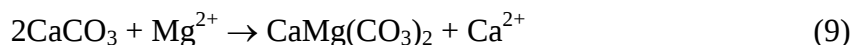
Desde el punto de vista hidrogeoquímico, la modificación del equilibrio de la interfase derivado de la intrusión marina implica dos eventos: (1) mezcla entre el agua dulce y de mar y (2) reacciones que tienen lugar en la interacción agua-roca.

Durante la mezcla intervienen dos mecanismos: *dispersión*, ligado al movimiento del agua a través del medio poroso, y *difusión*, que consiste en la migración de especies químicas como resultado del gradiente de su concentración absoluta. Con respecto a éste último, el Cl^- se difunde más rápidamente en el sedimento que el Mg^{2+} y éste, a su vez, que el K^+ o el Ca^{2+} . La dispersión requiere del movimiento del fluido y es predominante en situaciones de gran velocidad de flujo; mientras que con flujos lentos la difusión es dominante. El proceso de mezcla resulta en una combinación lineal conservativa entre el agua dulce y marina, que depende principalmente de la intervención de las reacciones agua-roca (Bear *et al.*, 1999). Es importante señalar que, con frecuencia, existe la superposición de procesos alternativos a la intrusión que dificultan delimitar la mezcla conservativa de agua dulce-marina, tales como la mezcla con aguas salinas de diferente origen (salmueras, aguas connatas, fósiles, volcánicas, termales), condiciones hidrodinámicas específicas y/o salinización en condiciones áridas (López-Geta, 2003).

La interacción agua-roca involucra las reacciones de disolución y/o precipitación (de carbonatos y/o diagénesis p.ej. dolomitización), redox (reducción de sulfatos) y de intercambio catiónico (principalmente en arcillas), que modifican la composición final del agua de mezcla (Bear *et al.*, 1999). En cualquier caso, el principal efecto de la intrusión marina es el incremento de la

concentración de determinados iones en el agua subterránea, que se refleja en el alto contenido de los sólidos totales disueltos. Las especies mayoritarias que sufren los aumentos más significativos son el Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y Mg^{2+} sobre las especies Ca^{2+} y HCO_3^- , que habitualmente caracterizan las aguas subterráneas no afectas por la intrusión.

La mayoría de los acuíferos costeros contienen minerales carbonatados incrustados en clastos o en rocas calizas, que se encuentran en estado de equilibrio o de saturación con respecto al agua. Los estados de saturación respecto a determinado mineral dependen principalmente de la fuerza iónica y presión parcial de CO_2 ($p\text{CO}_2$) en el medio. Durante la intrusión marina el agua dulce cambia su estado de saturación respecto a los carbonatos, que comúnmente se compara respecto a la calcita y dolomita, en respuesta a dos efectos: (1) la disolución de los carbonatos, incrementando el contenido de Ca^{2+} y HCO_3^- en el agua (que se puede atenuar con el aumento de $p\text{CO}_2$ asociado a la oxidación de materia orgánica) y (2) la dolomitización, que resulta también en el incremento de Ca^{2+} conforme aumenta el contenido de Cl^- , disminuyendo a su vez las concentraciones de Mg^{2+} como se muestra en la Eq. (9). Como consecuencia, se producen aguas subsaturadas respecto a la calcita y sobresaturadas respecto a la dolomita.

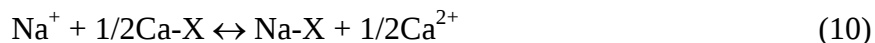


La precipitación de los carbonatos ocurre por el descenso de $p\text{CO}_2$ al aumentar la salinidad por evaporación más que por efectos de la intrusión.

La intrusión marina puede conllevar a reacciones redox debido a la descomposición de materia orgánica, partículas orgánicas suspendidas o sedimentos enriquecidos con materia orgánica (Custodio & Llamas, 1976; Hem, 1985). La materia orgánica contiene en su mayoría Ca^{2+} adsorbido en su superficie. Con base a Custodio & Bruggeman (1987) las reacciones redox incrementa el $p\text{CO}_2$, cambia el pH y reduce los sulfatos disueltos a H_2S , resultando en una disminución de SO_4^{2-} sobre el Cl^- conforme aumenta la concentración de Cl^- . Dichas reacciones provocan el desequilibrio de los minerales carbonatados respecto al agua, promoviendo la disolución de calcio.

El incremento de Ca^{2+} en el agua, derivado de la disolución minerales carbonatados, dolomitización y de la des-adsorción de calcio de la materia orgánica, está frecuentemente acompañado por un intercambio iónico (Bear *et al.*, 1999). Cuando el agua mar penetra el

acuífero, el Na^+ contenido en el agua marina es adsorbido por el material sólido; mientras que el Ca^{2+} es liberado del mismo. Por tanto, ocurre un intercambio catiónico principalmente entre el Na^+ y el Ca^{2+} , como se muestra en la Eq. (10).



Donde X representa la fase sólida de intercambio (i.e. arcilla, materia orgánica, roca carbonatada). Por consiguiente, la composición de las aguas resulta de NaCl a CaCl (Appelo & Postma, 2005). Al ingresar agua dulce (conocido como *flushing* en inglés) ocurre el proceso en inverso, donde el Ca^{2+} es adsorbido por el material sólido y el Na^+ liberado. Además del intercambio catiónico, la intrusión marina resulta en la adsorción principalmente de K^+ , B^- y Li^+ (Vengosh *et al.*, 2002).

Debido a que el ión cloruro generalmente no se ve afectado por estos fenómenos modificadores y su origen está ligado estrechamente a las contribuciones de agua de mar, su concentración es utilizada como indicador para determinar el porcentaje de agua de mar en la mezcla y las concentraciones que deben tener los otros iones, si no intervienen otros procesos (Mazor, 2004). Los criterios que se utilizan para distinguir intrusión de agua de mar con base al cloruro y su relación con otros iones se describen en la sección 2.2.2.1.

2.2.1.5 Contaminación por nitratos

En principio, los nitratos (NO_3^-) se forman en la naturaleza por tres mecanismos: (1) la oxidación de amonio (NH_4^+) producido de la descomposición de los compuestos nitrogenados orgánicos (R-NH_2), tales como las proteínas, urea, entre otros; (2) de la oxidación de NH_3 como resultado de la fijación biológica del nitrógeno atmosférico (N_2) y (3) de la disolución de rocas que los contengan (Fig. 13). En el medio vadoso son relativamente estables y en condiciones favorables pueden reducirse mediante la asimilación y síntesis celular de bacterias, plantas y hongos a amoniaco (NH_3), y/o mediante rutas metabólicas de la desnitrificación a nitrógeno gas (N_2). Por otra parte, sus concentraciones en el medio freático no suele sobrepasar de los 10 mg/L NO_3^- -N (Böhlke, 2001).

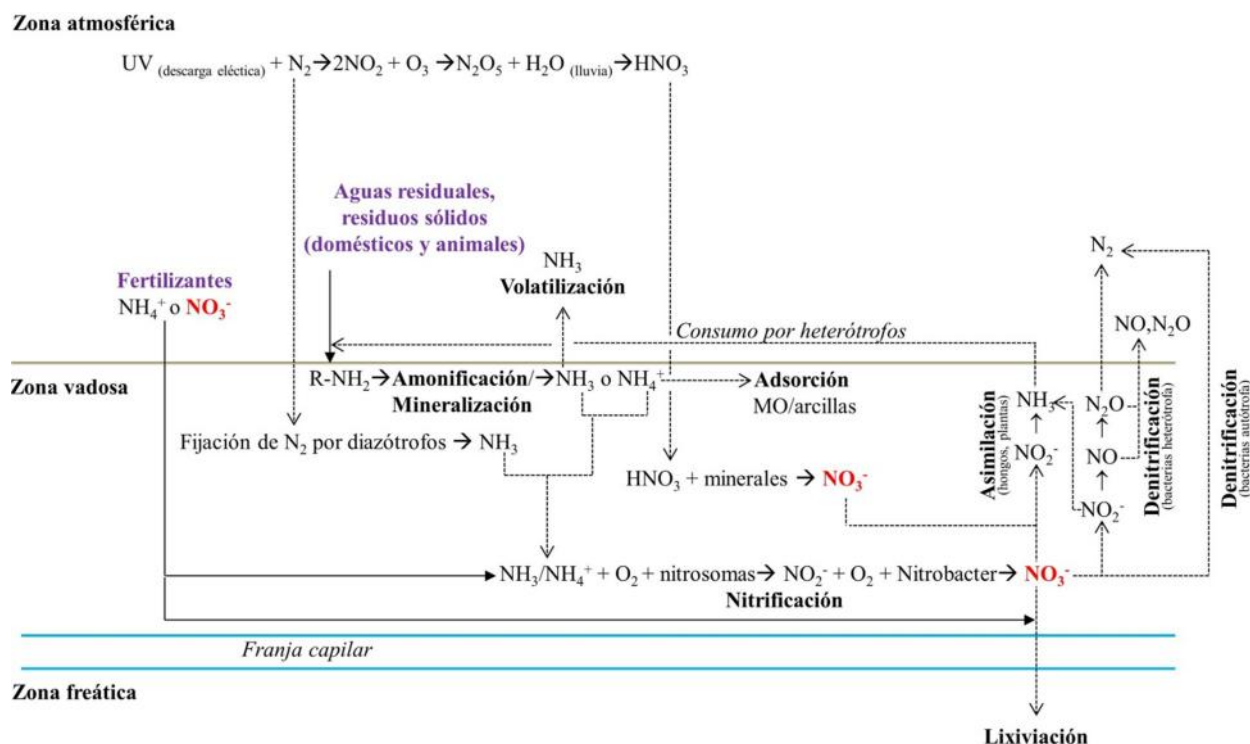


Fig. 13 Procesos involucrados en el ciclo del nitrógeno. Las flechas sólidas indican las fuentes antropogénicas de nitrato (elaboración propia)

El problema de los nitratos se relaciona con el lixiviado de sus altas concentraciones y propagación en el medio, provenientes de fertilizantes y residuos sólidos o efluentes de actividades antropogénicas (Fig. 13). Estos compuestos se caracterizan por ser solubles, estables y móviles y al no ser reducidos por los organismos correspondientes, debido a que están presentes en exceso, migran hacia el acuífero (Böhlke, 2001). El impacto significativo que pueden generar en el ambiente es la eutrofización (Smolders *et al.*, 1998; Naldi & Viaroli, 2002) y en la salud humana se ha asociado con cianosis en infantes, también denominado “síndrome de bebé azul” (Fewtrell, 2004) y al cáncer gástrico (Jasa *et al.*, 1996).

2.2.1.6 Transporte de contaminantes

El espesor y la permeabilidad de la zona vadosa, así como el flujo vertical descendente del agua, condicionan la velocidad y el tiempo de transporte de los nitratos hasta la freática. Los nitratos, al igual que otros solutos solubles, móviles y no reactivos (i.e. Cl^-), una vez incorporados en sistema de flujo del acuífero, pueden ser transportados por el propio movimiento del agua y/o por

dispersión (Fig. 14). Cuando son transportados por el movimiento del agua y no existen interacciones con el medio, tienden a moverse en la dirección y velocidad general del flujo; es decir, por *advección* (Fig. 14a). Cuando las moléculas de los nitratos disueltos se mueven de áreas de mayor concentración hacia las de menor; es decir, por gradiente de concentraciones, se denomina *difusión molecular* (Fig. 14b). Si el movimiento del fluido es a través de un medio tortuoso, los nitratos se separan de la trayectoria del flujo, con diferente velocidad. Esta desviación se denomina *dispersión mecánica* o *hidráulica* (Fig. 14c) y la tasa de dispersión está en función del tamaño y orientación de los poros. Cuando la dispersión ocurre a lo largo de la dirección del flujo se denomina *dispersión longitudinal*; si la extensión es en dirección perpendicular al flujo se llama *dispersión transversal*. Además, cuando la dispersión se produce simultáneamente por advección, dispersión mecánica y difusión molecular; es decir, donde el soluto se mueve de áreas de mayor concentración hacia una de menor concentración, se denomina *dispersión hidrodinámica* (Fig. 14d). Los principios y cálculos matemáticos de los procesos de transporte se describe por Fetter (2001), Fitts (2002), Schwartz & Zhang (2003) y Hiscock (2005).

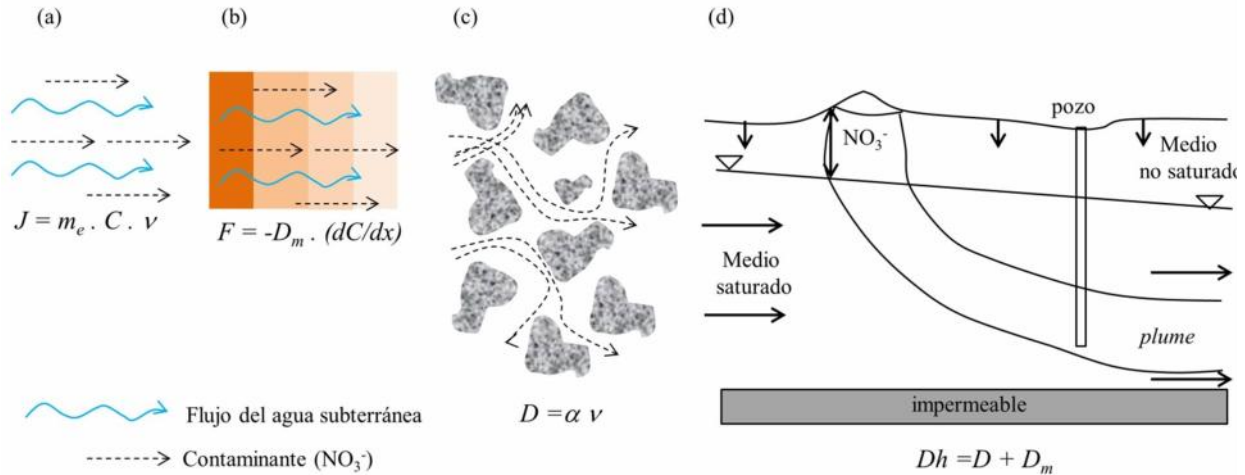


Fig. 14 Procesos de transporte por (a) advección, donde J es el flujo de masa (por unidad de sección y por unidad de tiempo), m_e es la porosidad eficaz, C es la concentración y v es la velocidad lineal media (velocidad Darcy/ m_e); (b) difusión molecular, en medios con flujos lentos por advección, donde F es el flujo de masa por unidad de tiempo y por unidad de sección perpendicular al flujo (M/T), D_m es el coeficiente de difusión (L^2/T), C es la concentración (M/L^3) y dC/dx es el gradiente de concentraciones (entre dos puntos situados a una distancia dx existe una diferencia de concentración dC); (c) por

dispersión mecánica, donde a es la dispersividad dinámica (L) y n la velocidad lineal media (L/T). La acción conjunta de la difusión y dispersión constituye (d) la dispersión hidrodinámica

El transporte por dispersión hidrodinámica generalmente se produce de modo continuo y da lugar a una mancha alargada en el sentido del flujo regional denominada “pluma”. La estimación de este fenómeno de transporte es compleja, especialmente cuando se considera el tiempo de tránsito del contaminante (Fig. 14). Si bien el desplazamiento de los nitratos está controlado en gran parte por estos fenómenos de transporte, la velocidad de propagación no será mayor que la del agua subterránea y el sentido seguirá al del flujo hidráulico. Al ser compuestos altamente solubles, móviles y no reactivos permite utilizarlos como trazadores del flujo. Sin embargo, es importante considerar su limitada aplicación debido a las modificaciones significativas que pueden sufrir en sus concentraciones por los procesos que ocurren en la zona vadosa.

La introducción de contaminantes en aguas subterráneas puede afectar volúmenes reducidos o extenderse y deteriorar grandes extensiones (Fig. 15). En el primer caso la fuente es identificable y localizada, y se caracteriza por presentar elevadas concentraciones. A este tipo de contaminación se refiere como *puntual* (Fig. 15a), que es contrario a la *difusa* (Fig. 15b).

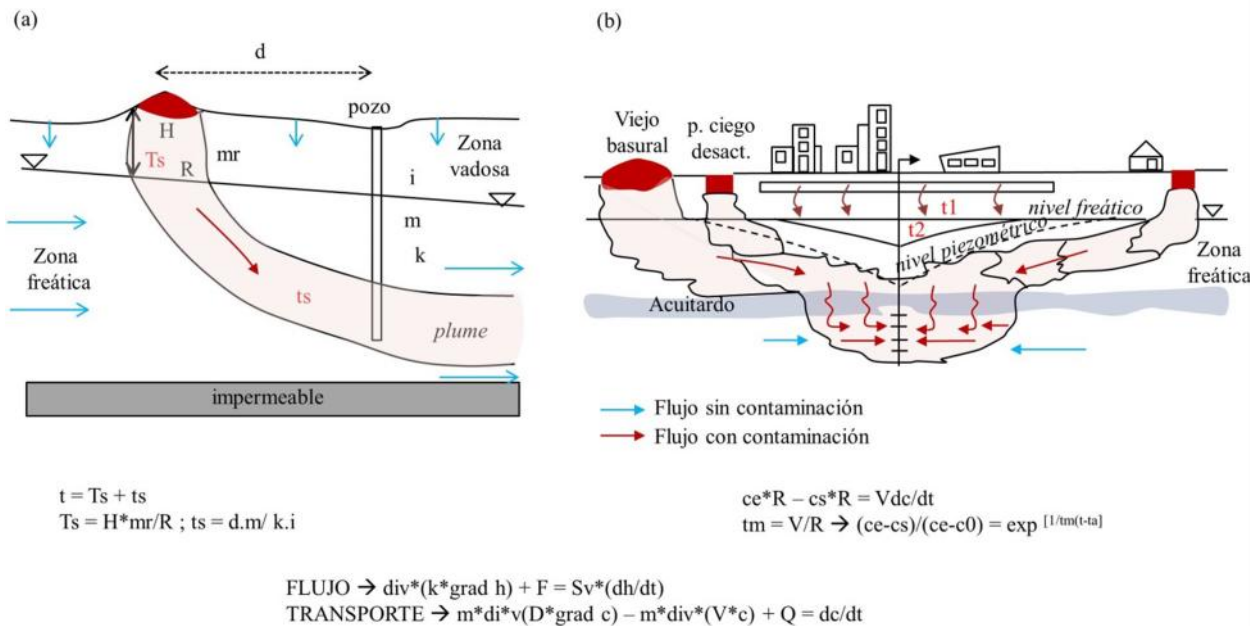


Fig. 15 Contaminación (a) puntual, donde T_s es el tiempo de tránsito de la zona vadosa, H es el espesor de la zona vadosa, R la recarga, m_r la humedad volumétrica media del perfil de suelo, t_s el tiempo de tránsito por la zona freática, d la distancia horizontal (foco-captación), m la porosidad volumétrica total, k

la permeabilidad e i el gradiente hidráulico; (b) difusa, donde c_e es la concentración que la recarga adquiere a partir de la polución difusa (concentración de entrada), c_s es la concentración en el punto de muestreo (concentración de salida), V volumen de agua en el acuífero; t_m es el tiempo medio de renovación, c_0 la concentración inicial (nivel base), t_a el tiempo de tránsito por la zona subsaturada y t el tiempo a partir del ingreso del contaminante al medio (modificado de Evangelista & Hernández, 2000). La interpretación matemática del transporte del contaminante se incluye mediante las ecuaciones de flujo y de transporte de masa

La forma de propagación e intensidad de la contaminación dependen, además de los fenómenos de transporte, de la ubicación de la fuente de polución, de las propiedades del contaminante, de la recarga y las características del medio (permeabilidad, porosidad, anisotropía, heterogeneidad) que inciden en la zona freática (gradiente hidráulico, velocidad de flujo). La propagación es variable y específica para cada caso. En la Fig. 16 se ejemplifica la evolución de una pluma de contaminación agrícola. En la zona freática, el contaminante migra en dirección del flujo; la dispersión mecánica y difusión molecular permiten el incremento en el volumen de la pluma. Por su ubicación y para tiempos cortos, el pozo *I* es el único que detecta la contaminación diluida y el grupo de pozos (*a*, *b*, *c*), el manantial y río no registran contaminación (Fig. 16a). Para tiempos largos, la propagación de la pluma crece hasta llegar al manantial y río; el pozo *II* muestra mezcla de agua contaminada y sin contaminar, el pozo *a* detecta la concentración diluida, el *b* no resulta afectado y el *c* registra la contaminación sin dilución (Fig. 16b).

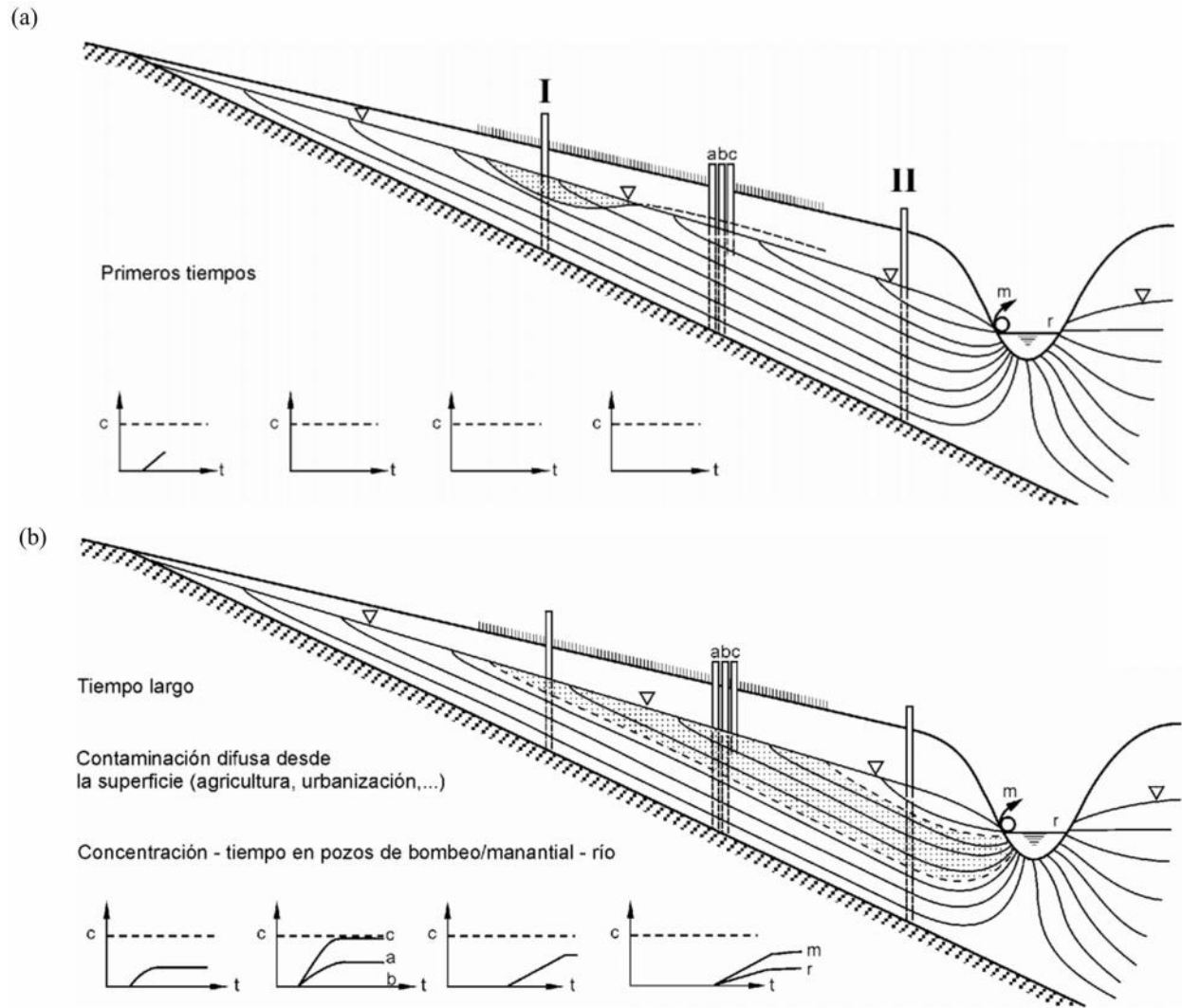


Fig. 16 Propagación temporal de una contaminación difusa (agrícola) en un acuífero libre homogéneo, donde r denota el río, m el manantial, y I, II, a, b , y c los pozos (Custodio, 1995)

Retomando el ejemplo de la Fig. 16, si el río recibe aporte subterráneo, es posible que se genere una contaminación difusa a partir de éste (Fig. 17). La relación de potenciales hidráulicos entre ambas aguas (la subterránea y superficial del río) controla la posibilidad de que se produzca dicha contaminación (Fig. 17a). Si el tirante del río sube y se invierte la relación de potenciales hidráulicos se puede producir una contaminación puntual (Fig. 17b). En el caso de que el río no reciba aporte de agua subterránea, la contaminación aumenta conforme la profundidad (Fig. 17c). En un acuífero heterogéneo, la contaminación difusa se propaga con relativa facilidad en el medio con permeabilidad K_1 ; parte de esta migra al medio con K_2 , donde la velocidad disminuye debido a que su permeabilidad es menor. En el medio con K_3 , cuya permeabilidad es similar a

$K1$, se incrementa la velocidad de propagación. El pozo b registra la pluma de contaminación en un tiempo $t1$, pero no el pozo a debido a la baja velocidad de propagación en el medio con $K2$. El medio con $K3$ presenta mayor desplazamiento lateral de la pluma, que es identificada por el sondeo en el pozo c en un tiempo $t2$, mientras que el sondeo en el pozo a aún no lo registra. Si cesa el ingreso de contaminantes a la zona freática, al recarga será más activa en los medios con $K1$ y $K3$, lo que dará lugar a una disminución de la contaminación por dilución. El medio con $K2$ recibirá menor aporte debido a su baja dinámica y, por ende, el proceso de dilución será lento, lo que permitirá una persistencia de la contaminación (Fig. 17d). En un acuífero confinado, la propagación se produce en la recarga y genera una contaminación difusa. Si el acuífero es heterogéneo con estratificación gradada, es probable que en $K2 > K1$ con una velocidad de propagación por el medio con $K2$ de $V2 > V1$. Por tanto, la pluma avanza rápido en el medio con $K2$ en comparación del medio con $K1$ y se detecta con antes en el pozo b . En caso de que finalice el aporte de contaminantes, en pozo a continua registrando la contaminación tiempo después de su desaparición en el sondeo del pozo b (Fig. 17e).

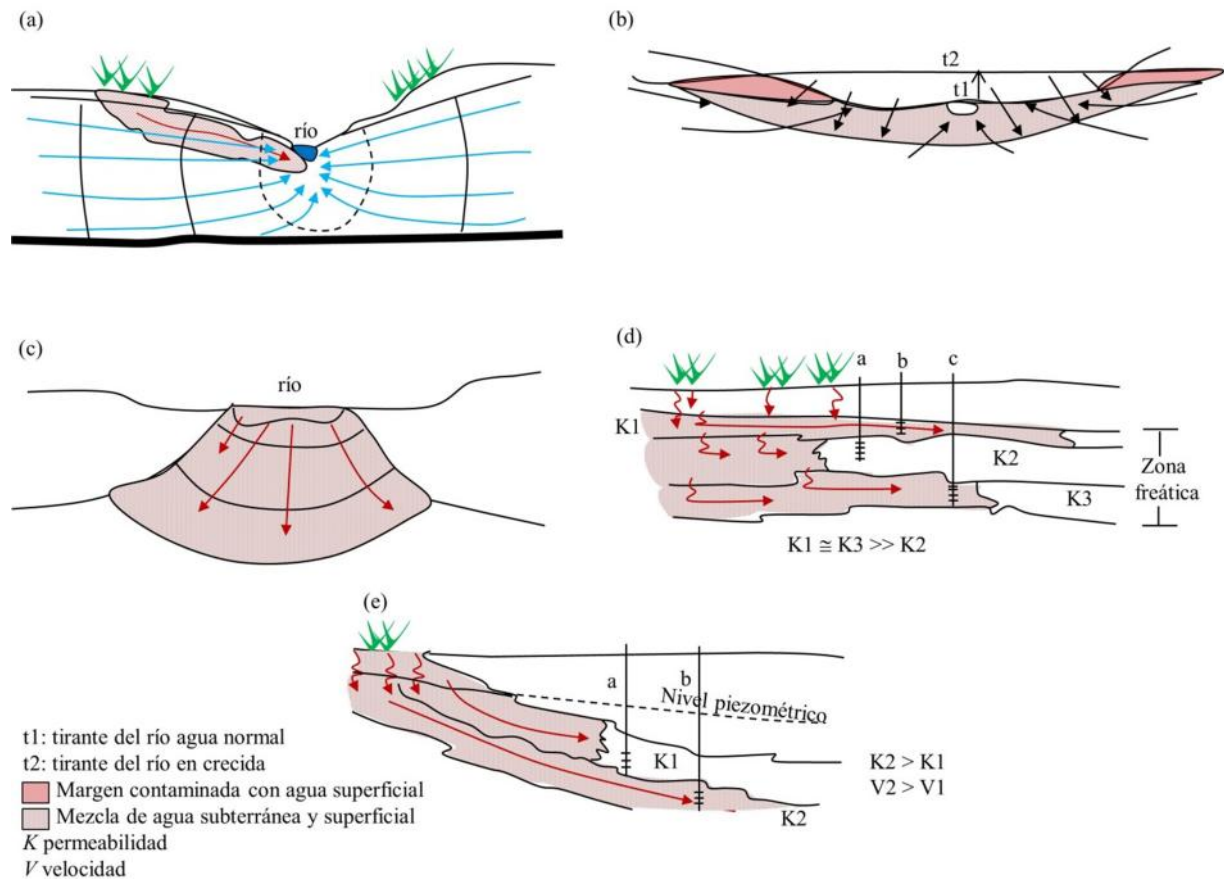


Fig. 17 Propagación de una contaminación (a) difusa por aporte de río efluente, (b) puntual por aporte de río efluente puntual, (c) difusa por aporte de río influente o desconectado, (d) difusa desde la superficie en acuífero heterogéneo y (e) difusa en acuífero confinado (editado de Auge, 2008)

Los ejemplos de las Figs. 14-17 ilustran la incidencia que ejerce el medio y la dinámica del agua subterránea en los fenómenos de transporte y propagación, y lo complejo y complicado que resulta detectarla y cuantificarla.

De lo anterior se sintetiza que el transporte y propagación de las sustancias disueltas por la intrusión marina y/o por el exceso de nitratos están sometidas a una serie de procesos que tienden a atenuar o aumentar sus efectos en el agua subterránea. Estos procesos de distinta naturaleza actúan de manera preferente en una u otra parte de la zona vadosa y de forma selectiva en relación con determinado soluto. Ejemplo de estos incluye los procesos de disolución-precipitación, reacciones redox e intercambio catiónico previamente descritos. Sin embargo, la presencia y concentración significativa de los solutos también es producto de procesos físicos y

bioquímicos. Estos y los principales procesos geoquímicos se resumen en la Tabla 5 y se ilustran en la Fig. 18.

Tabla 5 Principales procesos involucrados en la transferencia de los solutos en el sistema acuífero (resumido de Custodio, 1991; Llamas & Ramón, 1991)

Procesos	Descripción
Físicos	
Dispersión	Responsable de la dilución de solutos, el cual depende de la heterogeneidad del medio y velocidad del agua subterránea. Este proceso es inversamente proporcional a la porosidad.
Filtración	Elimina los solutos solubles en suspensión que no son retenidas por los distintos procesos que ocurren en la zona vadosa y, por consiguiente, alcanzan el acuífero con el aguade recarga. Es efectiva en medios arcillosos.
Circulación	Favorece a la descomposición de MO. Su limitación conlleva a condiciones anaerobias.
Volatilización	Afecta al amonio y a ciertas sustancias orgánicas, como los plaguicidas.
Geoquímicos	
Fijación atmosférica (N ₂ , CO ₂ , O ₂)	Actúan significativamente sobre algunas reacciones, principalmente en la degradación de MO, reacciones redox, precipitación-disolución e intercambio catiónico.
Formación de complejos y fuerza iónica	Se forman en su mayoría por combinación de ion polivalentes. Ambas aumentan la cantidad de especies disueltas que están limitadas por reacciones redox, precipitación o adsorción.
Neutralización-reacciones ácido-base	La mayoría de los constituyentes de las aguas subterráneas son altamente solubles y, por tanto, móviles a pH bajo. Este efecto es despreciable si el pH agua oscila entre 6 y 9, pero es significativo cuando se trata de residuos extremadamente ácidos o básicos.
Redox	Los elementos presentan varios estados de oxidación, cuya propiedad está ligada a su movilidad. En ambientes aerobios predominan las reacciones de oxidación, tales como la nitrificación del NH ₄ ⁺ y NO ₂ ⁻ , y de sulfuros a SO ₄ ²⁻ ; en cambio, en ambientes anaerobios prevalecen las reductoras y, con presencia de MO, conducen a la reducción de NO ₃ ⁻ y sulfatos. .
Disolución-precipitación	Dependen esencialmente de la solubilidad de los compuestos y de su equilibrio respecto a la saturación. En teoría, casi cualquier constituyente en solución puede precipitar. El Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , HCO ₃ ⁻ y SO ₄ ²⁻ están sometidos a estos procesos. Los elementos traza presentan la capacidad de precipitar en ciertas condiciones. Las sales precipitadas pueden regresar a disolución cuando se modifica la fuerza iónica.
Intercambio iónico y adsorción-desorción	Ambos afectan principalmente a los cationes. El intercambio ocurre típicamente entre Ca ²⁺ , Na ⁺ y NH ₄ ⁺ . Los procesos de adsorción son responsables de la retención de iones en la superficie de los materiales (i.e. arcillas) y afecta principalmente a K ⁺ , B ⁻ y fosfatos. En el caso de los cationes metálicos, su cantidad de adsorción aumenta con el pH. Los elementos adsorbidos pueden regresar a la solución (desorción) cuando el agua con menor concentración de estos elementos entra en contacto con el material adsorbente. Este proceso es efectivo en la atenuación de la contaminación, con excepción de los cloruros, nitratos y sulfatos.

Bioquímicos		
Biodegradación y asimilación	y	La biodegradación y asimilación tiene lugar en los primeros centímetros del suelo. Los solutos (p. ej. sulfatos, nitratos, arsénico, mercurio, molibdeno) son fijados y transformados mediante reacciones redox por actividad biológica. Estos procesos contribuyen a disminuir la carga contaminante orgánica existente en el agua.
Síntesis celular		El nitrógeno, azufre, carbono, fósforo y otros elementos traza se utilizan para el crecimiento celular y, por tanto, estos pueden ser eliminados del medio.
Evapotranspiración		Conlleva a la concentración de sales disueltas en la zona vadosa.
Absorción selectiva	radicular	Forma parte de la evapotranspiración e influye en la pérdida de algunos iones, fundamentalmente nitratos.

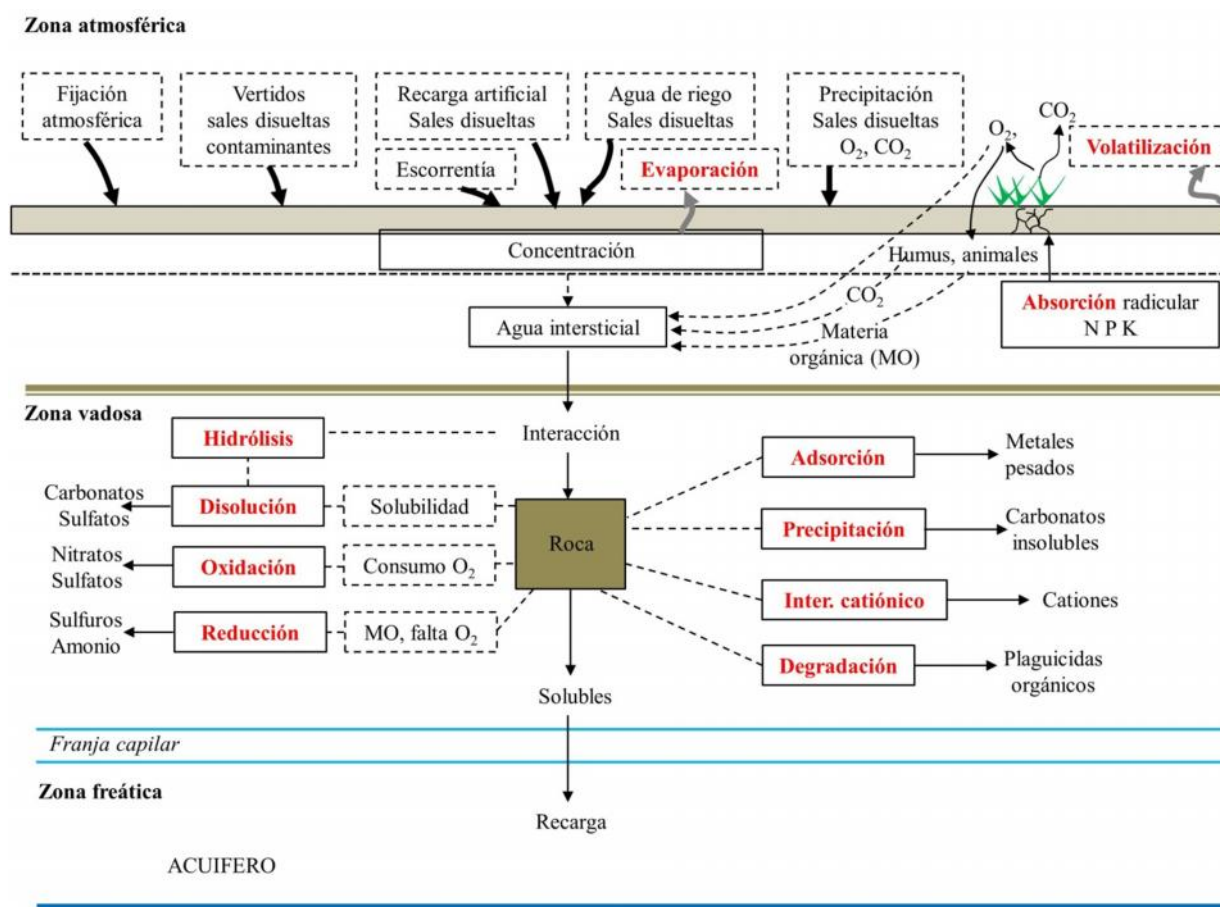


Fig. 18 Principales procesos involucrados en la transferencia de los solutos en el sistema acuifero (editado de Aue, 2008)

2.2.2 Análisis hidrogeoquímicos e isotópicos

Los procesos que alteran la composición química del agua se abordan como fenómenos modificadores de la composición teórica de la mezcla conservativa de agua dulce agua de mar. Para ello, existen diferentes métodos que permiten interpretar la hidrogeoquímica del agua. Las

herramientas características comúnmente empleadas y que se tratan en este apartado incluyen las relaciones iónicas y de correlación, los índices de saturación y los diagramas de Piper y Stiff. Por tratarse de herramientas auxiliares, el fundamento de las técnicas estadísticas se aborda por separado.

Previo a efectuar el análisis de resultados de calidad de las aguas, se debe validar la calidad de la información mediante el balance iónico. En términos de carga, el balance iónico consiste en estimar el porcentaje de equilibrio a partir de la expresión de la Eq. (11) (Appelo & Postma, 2005).

$$\% \text{ error} = 100 * [(\Sigma \text{cationes} - \Sigma \text{aniones}) / \Sigma \text{cationes} + \Sigma \text{aniones}] \quad (11)$$

Las concentraciones de los iones se expresa en meq/L y, generalmente, corresponden al Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} y K^+ por el lado de los cationes y Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- , por parte de los aniones. El error admisible depende del grado de mineralización (Custodio & Llamas, 2001), pero debe ser $\leq 10\%$.

Existen otros cálculos de verificación de calidad de los análisis, que incluyen los siguientes (Houndslow, 1995): (1) ΣSDT = suma de iones + silicio, (2) $\Sigma \text{SDT} \cong$ conductividad eléctrica (CE)*0.66, (3) $\text{CE} \cong \Sigma \text{cationes (meq/L)} * 100$; (4) $\text{SDT/CE} \cong 0.55-0.76$; (5) carbonatos ausentes para $\text{pH} < 8$; y (6) en meq/L $\text{Na}^+ > \text{K}^+$; $\text{Ca}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+}$, $\text{Ca}^{2+} \geq \text{SO}_4^{2-}$ y $\text{Na}^+ \geq \text{Cl}^-$.

2.2.2.1 Relaciones iónicas

Para establecer la existencia de salinización por intrusión marina u otros procesos se utilizan las relaciones iónicas y su correlación con respecto un ión u otra relación iónica, bajo el supuesto de que la relación iónica no es aleatoria. En la Tabla 6 se integran los procesos modificadores que inciden en las principales relaciones iónicas.

Tabla 6 Relaciones iónicas utilizadas para interpretar la hidrogeoquímica del agua subterránea

Relaciones (molares) iónicas	Procesos
Correlación (r^2) entre los iones y la relación de cada uno respecto al Cl^-	Una correlación de $r^2 \geq 0.7$ indica que tienen un origen en común y la relación 1:1 de cada ión respecto al Cl^- confirma la disolución del mineral que acompaña habitualmente a la intrusión marina.
Na/Cl ; Na/Cl vs. Cl	La relación $\text{Na/Cl} \cong$ indica que ambos iones tienen un origen en común, generalmente atribuido a la disolución halita. La relación

	de la mezcla conservativa de agua dulce-marina es $\text{Na/Cl} \cong 0.86$ a concentraciones de Cl^- (<1 g/L) relativamente constantes. La intrusión marina se atribuye cuando $\text{Na/Cl} < 0.86$ y disminuye al incrementar la concentración de Cl^- . Si $\text{Na/Cl} \cong 0.86$ y se mantiene conforme aumenta el Cl^- es señal de procesos de evaporación. Los procesos de <i>freshening</i> se presentan cuando $\text{Na/Cl} > 1$ conforme aumenta ligeramente Cl^- y, generalmente, se relaciona con aportes de aguas residuales.
Cl/Br vs. Cl	La relación en aguas continentales ($\text{Cl}^- < 0.1$ g/L) es variable y de la mezcla conservativa en acuíferos costeros es $\text{Cl/Br} \cong 673$ a concentraciones de Cl^- (<1 g/L) relativamente constantes. El aumento o disminución de la relación respecto al aumento de Cl- puede indicar origen marino y/o diversas fuentes antropogénicas.
Br/Cl vs. B/Cl	La relación permite delinear la salinización de fuentes hidrotermales, contaminación agrícola, aguas residuales, evaporación, intrusión marina y disolución de sales minerales.
Cl/K vs. Cl	La relación de la mezcla conservativa de agua dulce-marina es $\text{K/Cl} \cong 53$ a concentraciones de Cl^- (<1 g/L) relativamente constantes. La adsorción del K^+ por la intrusión marina se identifica cuando $\text{Cl/K} > 53$ y disminuye al aumentar Cl^- .
SO_4/Cl vs. Cl	La relación de la mezcla conservativa de agua dulce-marina es $\text{SO}_4/\text{Cl} \cong 0.1$ a concentraciones de Cl^- (<1 g/L) relativamente constantes. La disminución de esta relación es señal de reducción de sulfatos y acompañado del incremento de Cl^- puede indicar salinización por intrusión marina, sistemas hidrotermales, aguas residuales y/o flujos agrícolas.
Cl/ HCO_3 vs. Cl	La relación de la mezcla conservativa de agua dulce-marina en aguas continentales es $\text{Cl/HCO}_3 \cong 0.1\text{-}5$ a concentraciones de Cl^- (<1 g/L) relativamente constantes. La disminución o aumento de esta relación indica disolución (atribuida a la salinización) y precipitación (por recarga de agua dulce) de carbonatos, respectivamente. La intrusión marina se identifica cuando $\text{Cl/HCO}_3 > 0.5$ y aumenta al incrementar Cl^- . Con base en el índice de Revelle (1941), relaciones molares mayores a 6.6 se consideran aguas considerablemente afectadas por la intrusión marina.
Ca/Mg	$\text{Ca/Mg} \cong 1$ sugiere la disolución de dolomías y/o yesos; $\text{Ca/Mg} \cong 0.3$ disolución de serpentinas; $\text{Ca/Mg} > 1$ disolución de calcita; $\text{Ca/Mg} > 2$ disolución de silicatos. Si la relación disminuye al aumentar Cl- es señal de intrusión marina; si la relación disminuye al disminuir SO_4^{2-} indica reducción de sulfatos.
Ca/ SO_4 ;	$\text{Ca/SO}_4 \cong 1$ sugiere la disolución de yeso, y $\text{Ca/SO}_4 < 0.5$ remoción de Ca^{2+} por intercambio catiónico inverso.
$(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{HCO}_3$	$(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{HCO}_3 \cong 0.5$ sugiere la disolución de carbonatos; $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{HCO}_3 < 0.5$ puede ser resultado de remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+} por intercambio catiónico directo o enriquecimiento de bicarbonato.
Ca/ HCO_3	$\text{Ca/HCO}_3 \cong 0.5$ sugiere disolución de calcita; $\text{Ca/HCO}_3 \cong 0.25$ disolución de dolomita.
Mg/ HCO_3	$\text{Mg/HCO}_3 \cong 0.5$ sugiere disolución de forsterite; $\text{Mg/HCO}_3 \cong 0.25$ disolución de dolomita.

Na/Ca; Na/K; Na/Mg; Na/(Ca + Mg)	Permiten deducir procesos de intercambio catiónico. Los valores de las relaciones varían dependiendo del valor del agua de origen. Se requiere del análisis espaciotemporal de las relaciones.
Ca + Mg vs. $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$; Ca + Mg vs. $0.5\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$	La relación 1:1 es indicación de disolución de carbonatos; $(\text{Ca} + \text{Mg}) > (\text{HCO}_3 + \text{SO}_4)$ disolución de silicatos. La segunda relación, de ser 1:1, resalta el fenómeno de calcitación Si $(\text{Ca} + \text{Mg})/(\text{HCO}_3 + \text{SO}_4) > 1$ es señal de intercambio iónico inverso debido a la salinización del agua.
$(\text{Na} + \text{K}) - \text{Cl}/\text{SO}_4$	Conocido como índice génesis meteórica (<i>MGI</i> por sus siglas en ingles), permite determinar el tipo de percolación; si la fuente de agua es meteórica profunda $\text{MGI} < 1$; en cambio, $\text{MGI} > 1$ si el agua es de origen la percolación de agua superficial.
Ca/Na vs. HCO_3/Na ; Ca/Navs. Mg/Na	Estas relaciones caracterizan tres zonas asociadas a la disolución de silicatos, carbonatos y evaporitas, en ausencia de contaminación marina y antropogénica.
CAI1: $\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})/\text{Cl}$ CAI2: $\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})/(\text{SO}_4 + \text{HCO}_3)$	Conocidos como índices de cambio de bases, reflejan el equilibrio entre cloruros y alcalinos, y su magnitud. Los valores positivos están relacionados con acuíferos costeros y un aumento en su magnitud es señal de intercambio catiónico inverso; es decir, existe un decaimiento de la relación Ca + Mg, en función de un aumento progresivo de la concentración de Na + K asociado a la intrusión marina. Los valores negativos son característicos de acuíferos formados por rocas ígneas y un aumento negativo en su magnitud indica intercambio catiónico directo (<i>freshening</i>).
SDT vs. $\text{Cl}/(\text{Cl} + \text{HCO}_3)$; SDT vs. $\text{Na}/(\text{Na} + \text{Ca})$	Conocidas como relaciones de Gibbs (1970), se caracteriza por tres zonas asociadas a los procesos de precipitación atmosférica, interacción agua-roca y evaporación.
$(\text{Ca} + \text{Mg}) - (\text{Na} + \text{K})$ vs. $\text{HCO}_3 - (\text{Cl} + \text{SO}_4)$	Gráfica de Chadha (1999). Por su construcción, el eje X representa la diferencia entre alcalinos y alcalinotérreos y el eje Y la diferencia entre aniones débiles y fuertes. Ambas diferencias se proyectan sobre ocho campos que definen el carácter del agua.
$(\text{Na} + \text{K}) - \text{Cl}$ vs. $(\text{Ca} + \text{Mg}) - (\text{HCO}_3 + \text{SO}_4)$ NO_3 vs. Ca, Na, K, Cl, SO_4	La relación es 1:1 con el valor de la pendiente de -1 es señal de intercambio catiónico inverso asociado a la intrusión marina. Indica posible contaminación agrícola, industrial y/o urbana de residuos sólidos urbanos y aguas residuales.
NO_3/Cl vs. Cl	Indica posible contaminación agrícola y procesos de reducción.

Otra forma de evaluar el carácter conservador de la mezcla agua dulce-marina es el cálculo de los deltas iónicos ($\Delta_{\text{ión}}$). Los $\Delta_{\text{ión}}$ representan la diferencia entre las concentraciones teóricas correspondientes a la mezcla teórica y las concentraciones reales, y permite identificar los procesos modificadores. Para ello, se determina la fracción de agua marina (f_{AM}) en la mezcla conservativa a partir de la concentración de Cl^- como indicador absoluto de la intrusión marina [Eq. (12)] (Appelo & Postma, 2005).

$$f_{\text{AM}} = (\text{Cl}_{\text{M}} - \text{Cl}_{\text{AS}}) / (\text{Cl}_{\text{AM}} - \text{Cl}_{\text{AS}}) \quad (12)$$

Donde Cl_M , Cl_{AS} y Cl_{AM} corresponden a la concentración de cloruro en la muestra, agua subterránea y agua marina, respectivamente. En función de f_{AM} se estiman los $\Delta_{ión}$ de acuerdo a la expresión de la Eqs. (13) y (14) (Fidelibus *et al.*, 1993; Appelo & Postma, 2005).

$$C_{ión-mezcla} = f_{AM} * C_{ión-AM} + (1 - f_{AM}) * C_{ión-AS} \quad (13)$$

$$\Delta_{ión} = C_{ión-M} - C_{i-mezcla} \quad (14)$$

Donde $C_{ión-mezcla}$ es la concentración teórica del ion (i.e. Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) en la mezcla conservativa agua dulce-agua marina; $C_{ión-AM}$ y $C_{ión-AS}$ corresponden a la concentraciones del respectivo ión en el agua marina y subterránea, respectivamente, y $C_{ión-M}$ es la concentración del ión analizado en la muestra. El delta iónico del respectivo ión puede ser: $\Delta_{ión} > 0$, cuando el agua de mezcla está enriquecido con el ión debido a procesos modificadores; $\Delta_{ión} < 0$, el agua de mezcla está empobrecido con el ión respectivo debido a procesos modificadores y $\Delta_{ión} = 0$, si el ión está en equilibrio en los procesos de interacción agua-roca (Bosch, 2007). En la Tabla 7 se sintetizan las modificaciones iónicas que se pueden derivar de la ocurrencia de los procesos modificadores, así como la interrelación entre los mismos.

Tabla 7 Síntesis de diversos procesos modificadores (Giménez, 1994)

$\Delta_{ión}$	Proceso modificador	Proceso paralelo
$+\Delta Na^+$	Intercambio catiónico directo	Disminución de $[Ca^{2+}]$ y $[Mg^{2+}]$
$-\Delta Na^+$	Intercambio catiónico inverso	Incremento de $[Ca^{2+}]$ y $[Mg^{2+}]$
$+\Delta Ca^{2+}$	Intercambio catiónico inverso	Disminución de $[Na^+]$, $[K^+]$ y $[Mg^{2+}]$
	Disolución $CaCO_3$	Incremento de $[HCO_3^-]$
$-\Delta Ca^{2+}$	Intercambio catiónico directo	Incremento de $[Na^+]$, $[K^+]$ y $[Mg^{2+}]$
	Precipitación $CaCO_3$	Disminución de $[HCO_3^-]$
$+\Delta Mg^{2+}$	Intercambio catiónico directo/inverso	Modificación [otros cationes]
	Disolución $MgCaCO_3$	Incremento de $[HCO_3^-]$
$-\Delta Ma^{2+}$	Intercambio catiónico directo/inverso	Modificación [otros cationes]
	Sustituye Fe^{2+} arcillas ambiente reductor	Disminución de $[SO_4^{2-}]$ e incremento de $[HCO_3^-]$
	Precipitación $MgCaCO_3$	Disminución de $[HCO_3^-]$ y de Mg/Ca
$+\Delta K^+$	Intercambio catiónico directo	Incremento de $[Na^+]$ y disminución de $[Ca^{2+}]$
	acompañado al Na^+	
$-\Delta K^+$	Adsorción minerales arcilla e intercambio catiónico inverso	Disminución de $[Na^+]$ e incremento de $[Ca^{2+}]$
	acompañado al Na^+	
$+\Delta HCO_3^-$	Disolución de $CaCO_3$ y/o $CaMgCO_3$	Incremento de $[Ca^{2+}]$ y/o $[Mg^{2+}]$
$-\Delta HCO_3^-$	Precipitación de $CaCO_3$ y/o $CaMgCO_3$	Disminución de $[Ca^{2+}]$ y/o $[Mg^{2+}]$
$+\Delta SO_4^{2-}$	Oxidación de sulfuros	Disminución de $[HCO_3^-]$
$-\Delta SO_4^{2-}$	Reducción de sulfatos	Incremento de $[HCO_3^-]$

2.2.2.2 Índices de saturación

El índice de saturación (IS) expresa el estado de saturación del agua con respecto a un mineral determinado. El IS se utiliza con frecuencia en la caracterización del fenómeno de intrusión marina y responde al logaritmo de la relación entre el producto de la actividad iónica de los iones involucrados (PI) y el producto de solubilidad del mineral (Ks) [Eq. (15)] (Lloyd & Heathcote, 1985; Appelo & Postma, 2005).

$$IS = \log (PI / Ks) \quad (15)$$

El IS describe la desviación del equilibrio del agua respecto a diferentes fases minerales (Stumm & Morga, 1981). El IS respectivo a un mineral puede ser $IS > 0$, cuando el agua esta sobresaturada, con tendencia la precipitación del respectivo mineral; $IS < 0$, si se presenta una subsaturación con respecto al mineral y, por tanto, el agua tenderá a disolverlo, o $IS = 0$, si existe un equilibrio entre el mineral y el agua subterránea.

2.2.2.3 Métodos gráficos: diagramas de Piper y Stiff

Los gráficos y diagramas permiten simplificar el manejo y estudio de los resultados de los análisis químicos. Existe una variedad de representaciones gráficas, cuya utilidad depende del enfoque de estudio. Para comparar los análisis químicos de diferentes muestras y caracterizar el agua subterránea se emplean los diagramas triangulares, de los cuales los diagramas de Piper y Stiff son los comúnmente utilizados.

Los diagramas de Piper (1944) consisten en diagramas triangulares constituidos por dos triángulos equiláteros que representan, respectivamente, la composición porcentual de las concentraciones catiónicas y aniónicas del agua de que se trate, y un campo central romboidal que representa la composición del agua deducida a partir de los cationes y aniones (Fig. 19).

Tipo de aguas

- 1 Sulfatadas y/o cloruradas, cálcicas y/o magnésicas
- 2 Bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas
- 3 Cloruradas y/o sulfatadas sódicas
- 4 Bicarbonatadas sódicas
- 5 Magnésicas
- 6 Cálcicas
- 7 Sódicas
- 8 Magnésicas, cálcicas y sódicas
- 9 Sulfatadas
- 10 Bicarbonatadas
- 11 Cloruradas
- 12 Sulfatadas, bicarbonatadas y cloruradas

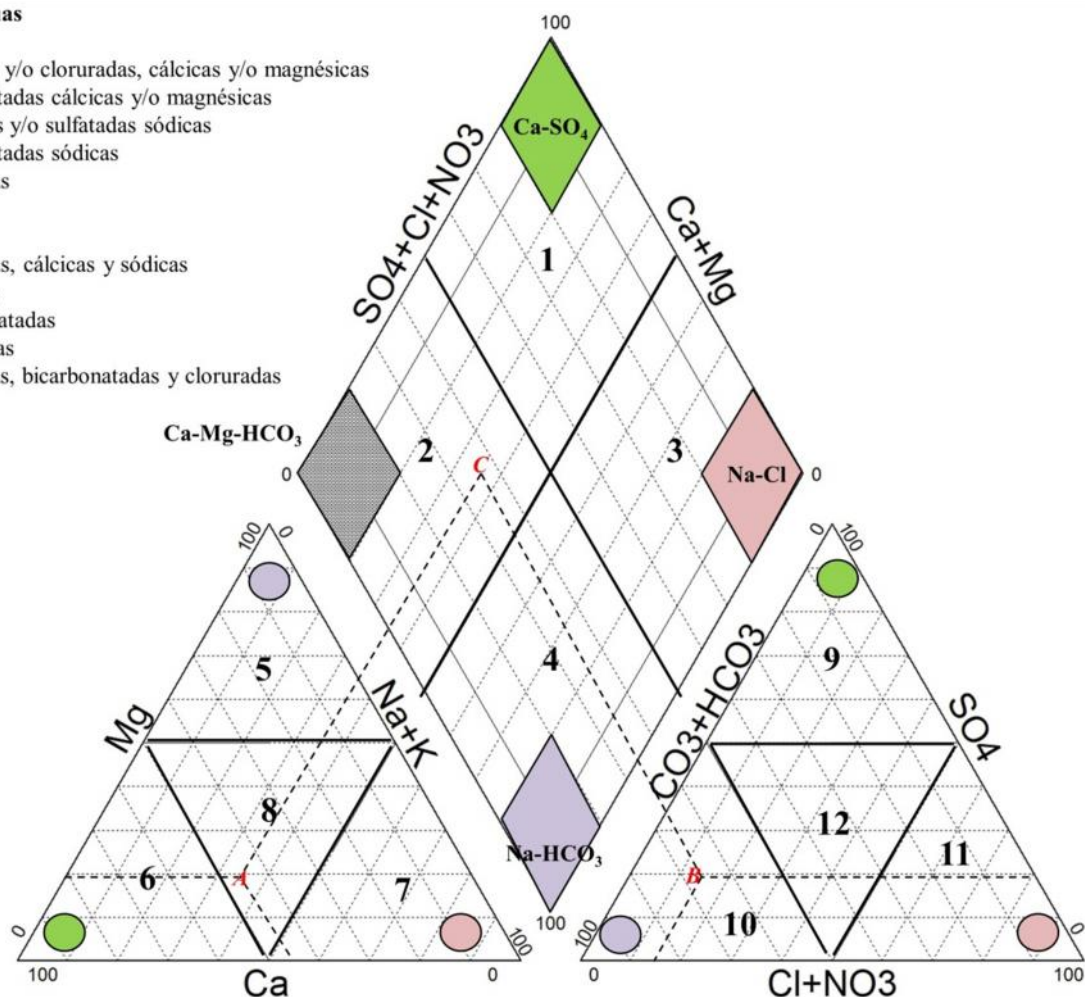


Fig. 19 Diagrama de Piper, representando una composición de tipo bicarbonatada cálcica (elaborado con el programa Diagrammes). Las intersecciones indican una composición de agua bicarbonatada cálcica

El diagrama de Piper se puede construir a partir de programas comerciales, tales como Aquachem de Waterloo Hydrogeology, Diagrammes de Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, entre otros, o graficar manualmente. De forma mecánica, primero se expresa el porcentaje de las concentraciones (en meq/L) de cada ión, considerando la suma total de cationes y aniones por separado, y posteriormente se intersecta en el vértice correspondiente de los diagramas triangulares. Por ejemplo, para el caso de un agua con 45% Ca^{2+} , 20% Mg^{2+} y 35% Na^+ (punto A) y 15% Cl^- , 20% SO_4^{2-} y 65% $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (punto B) la intersección de las dos paralelas por estos puntos determinan en el rombo la composición iónica global del agua (punto C), que corresponde a bicarbonatada cálcica (Fig. 19).

Para los diagramas de Stiff, a diferencia de los de Piper, se construyen un gráfico para cada muestra de agua analizada y residen en considerar, sobre tres ejes paralelos, segmentos proporcionales a la concentración de cada ión (en meq/L) y unir los extremos para formar un polígono (Fig. 20).

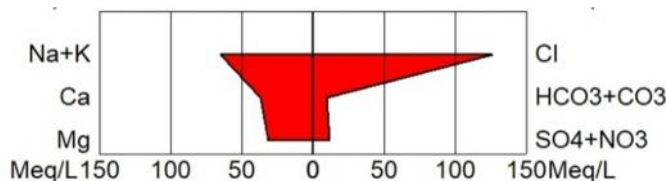


Fig. 20 Diagrama de Stiff, representando un agua afectada por intrusión marina (elaborado con el programa Diagrammes)

Esta disposición permite visualizar los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de las relaciones entre cationes o entre aniones. La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua y su tamaño relativo del contenido iónico total del agua e, indirectamente de la conductividad.

2.2.2.4 Isótopos estables

Como se expuso anteriormente, la intrusión marina y la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas pueden ser identificadas mediante los análisis hidrogeoquímicos. Sin embargo, los mecanismos de salinización atribuidas a causas diferentes a la intrusión marina, en su mayoría, resultan complejos y complicados de analizar. Entonces, se recurre al análisis de los isótopos ambientales para la determinación de estos mecanismos.

Los isótopos estables son átomos de un mismo elemento que se caracterizan por diferir en el número de neutrones y, por tanto, en el número de masa. Una molécula de una sustancia está compuesta por la mezcla de sus isótopos; Ej. el CO_2 está compuesto por $^{13}\text{CO}_2$ y $^{12}\text{CO}_2$. Con excepción del hidrogeno, los isótopos reciben el mismo nombre del elemento y están presentes - en abundancia relativa- en el ambiente (Tabla 8).

Tabla 8 Abundancia de algunos isótopos estables y sus variaciones relativas de estándares internacionales (IAEA, 2000)

Elemento	No. másico	No. atómico	Abundancia (%)	Símbolo	Estándares internacionales			
Hidrógeno	1	1	99.9	H ¹	Standard	Mean	Oxygen	Water
	2	1	0.01	H ² o D	(SMOW);	R = 155.76 x 10 ⁻⁶		
Carbón	12	6	98.9	¹² C	Pee Dee Belemnite (PDB);			
	13	6	1.1	¹³ C	R = 11,237 x 10 ⁻⁶			
Nitrógeno	14	7	99.6	¹⁴ N	Air nitrogen (AIR);			
	15	7	0.3	¹⁵ N	R = 3676.5 x 10 ⁻⁶			
Oxígeno	16	8	99.7	¹⁶ O	SMOW;			
	17	8	0.03	¹⁷ O	R = 2005.20 x 10 ⁻⁶			
	18	8	0.2	¹⁸ O				
Sulfúro	32	16	95	³² S	Canyon Diablo Troilite (CDT);			
	33	16	0.7	³³ S	R = 45,004.5 x 10 ⁻⁶			
	35	16	4.2	³⁵ S				
	36	16	0.02	³⁶ S				
Cloruro	35	17	75.5	³⁵ Cl	Standar	mean	ocean	chloride
	37	17	24.5	³⁷ Cl	(SMOC);	R= 324 x 10 ⁻³		
Boro	10	5	19.8	¹⁰ B	Boric acid (NBS)			
	11	5	80.2	¹¹ B				
Litio	6	3	7.4	⁶ Li				
	7	3	92.6	⁷ Li				

Entre de los isótopos ambientales se encuentran los estables y los radiactivos. Los isótopos estables, a diferencia de los radiactivos, tienen una vida media superior a los 300 millones de años (IAEA, 2000). En el campo de la hidrogeoquímica, los isótopos estables son utilizados como trazadores en la determinación -además del el origen de la salinización- de áreas de recarga, de la fracción de agua de diferentes flujos, causas de evapotranspiración en la zona saturada, el balance hídrico de cuerpos de agua y en la diferenciación entre aguas meteóricas y juveniles; p.ej. agua primitiva y/o agua proveniente del interior de la tierra producto de erupciones volcánicas, que han estado inexistentes en forma de agua atmosférica o superficial.

La abundancia de los isótopos se determina mediante la razón isotópica de los isótopos pesados (menos abundantes) con respecto a los ligeros, que se denota con R [Eq. (16)].

$$R = ([\text{isótopo pesado}] / [\text{isótopo ligero} + \text{isótopo pesado}]) \quad (16)$$

Debido a que el valor de R de la mayoría de los isótopos en la naturaleza es bajo, convencionalmente las razones isotópicas se reportan con respecto a un estándar internacional

(R_{std}) (Tabla 8), cuya desviación isotópica se denota con δ [Eq. (17)] y se expresa en partes por mil (‰).

$$\delta (\text{‰})_{\text{muestra}} = [(R_{\text{muestra}} - R_{\text{std}}) / R_{\text{std}}] * 10^3 \quad (17)$$

Si $\delta_{\text{muestra}} > 0$, entonces la muestra se encuentra enriquecida en el isótopo respectivo (menos abundante) respecto al mismo del estándar internacional; por el contrario, la muestra está empobrecida en el isótopo pesado respecto al estándar internacional cuando $\delta_{\text{muestra}} < 0$. Esta desviación respecto al valor estándar es análoga a una huella dactilar, de modo que constituyen excelentes trazadores de los procesos previamente mencionados.

Con base en al principio de energía mínima de la segunda ley de la termodinámica, la diferencia de masa entre los isótopos del mismo elemento implica que los isótopos pesados tienen mayor energía de unión y menos velocidad de difusión y de reacción que los isótopos ligeros (IAEA, 2000). Ejemplos de esto se tiene que: (1) las moléculas de $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ y $^1\text{H}_2\text{H}^{16}\text{O}$ tienen menor presión de vapor que $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ y, por tanto, esta última se evapora con mayor facilidad; y (2) en una reacción química $\text{Ca}^{12}\text{CO}_3$ se disuelve más rápido en una solución ácida que $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$. La tasa de las reacciones químicas entre los isótopos pesados y ligeros se le conoce como *efecto isotópico* (Melander, 1960) y la razón isotópica entre ambos coexistiendo en dos fases (A y B), como resultado de los procesos modificadores, define su *factor de fraccionamiento* [Eq. (18)].

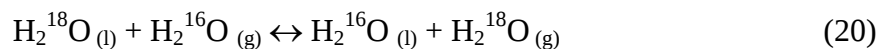
$$\alpha_{B/A} = R_B / R_A = (\delta_B + 1000) / (\delta_A + 1000) \quad (18)$$

Donde α expresa la relación de la razón isotópica R del isótopo pesado al ligero en la fase B (razón isotópica final) respecto a la fase A (razón isotópica inicial). El fraccionamiento ocurre por las reacciones de intercambio de isótopos y procesos cinéticos asociados a los procesos modificadores que ocurren en la naturaleza (IAEA, 2000). En general $\alpha \cong 1$ y, por tanto, la desviación de α respecto a 1 se define como *factor de enriquecimiento* (ε) y expresa como en la Eq. (19).

$$\varepsilon = \alpha_{B/A} - 1 = [(R_B / R_A) - 1] = (\delta_B - \delta_A / 1000 + \delta_A) * 10^{3\text{‰}} \quad (19)$$

Por ejemplo, si $\alpha = 1.005$ el valor de enriquecimiento es 5‰. El factor de enriquecimiento $\varepsilon > 0$ representa enriquecimiento y $\varepsilon < 0$ empobrecimiento del isótopo pesado en B con respecto en la

fase A. El fraccionamiento puede ser de tipo cinético (irreversible o unidireccional e inverso o bidireccional), termodinámico (en equilibrio) y de transporte (IAEA, 2000). El fenómeno de fraccionamiento más relevante es de del equilibrio entre el agua líquida y de vapor como se muestra en la Eq. (20).



Donde A y B corresponden a las fases líquida y gaseosa, respectivamente. Por ejemplo, a 20°C el R del hidrógeno en la fase A es de 155.75×10^{-6} y en la fase B de 143.54×10^{-6} , substituyendo en Eq. (18) y (19) α y ε correspondería -0.07839‰ y -78.39‰, respectivamente. Entonces, la fase de evaporación esta empobrecida de isótopos pesados (^2H) y enriquecida con los ligeros (^1H).

En la literatura, se utiliza α_K para distinguir al fraccionamiento cinético del termodinámico. El factor de fraccionamiento depende de la temperatura (T) y es inversamente proporcional a esta; por tanto, α_K tiende a la unidad conforme la temperatura aumenta, debido a que se incrementa la energía de vibración y la velocidad de las partículas del sistema hasta el punto en que ambos isótopos llegan a tener el mismo comportamiento (no hay fraccionamiento). Los valores de fraccionamiento de las fases gas/líquida y sólida/líquida de la molécula de agua a temperaturas fijas, así como las razones isotópicas R , están definidos en Majoube (1971) y en IAEA (2001).

Cuando queda una fracción remanente del reactivo, el fraccionamiento para el isótopo pesado se puede determinar a partir de un balance masa mediante la ecuación de Rayleigh (1896). En principio, la composición isotópica del compuesto en un reservorio contiene las especies isotópicas pesadas y ligeras como se muestra en la Eq. (16) y representa en la Fig. 21.

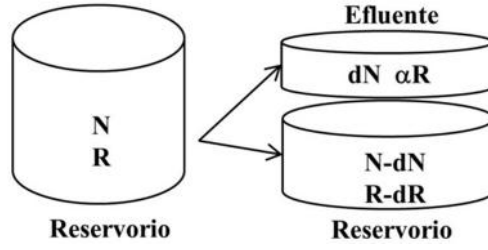


Fig. 21 Representación de la aproximación matemática del modelo Rayleigh en un reservorio con un solo sumidero (editado de IAEA, 2000). R representa la razón isotópica, N número total de las moléculas de la sustancia y α es el factor de fraccionamiento en equilibrio

Considérese por ejemplo una gota de lluvia que se está evaporando conforme cae y atraviesa la capa subsaturada de aire. Inicialmente, la gota consiste en N_0 moléculas de agua y una razón inicial R_0 . En cierto tiempo, la gota consistirá en $N/(1 + R)$ número de moléculas con isótopos ligeros (los abundantes) y $RN/(1 + R)$ número de moléculas con isótopos pesados. El denominador $(1 + R)$ equivale aproximadamente a la cantidad de moléculas N con los isótopos ligeros. Dada la eliminación dN moléculas de la gota acompañada con el factor α , el balance de masa del isótopo pesado queda expresada como la Eq. (21).

$$(R/1 + R)N = (R + dR/1 + R + dR)(N + dN) - (\alpha R/1 + \alpha R)dN \rightarrow dR/R = dN/N(\alpha - 1) \quad (21)$$

Si se integran las condiciones iniciales R_0 y N_0 en la Eq. (21), donde $R/R_0 = (N/N_0)^{\alpha - 1}$, así como la expresión en unidades δ , la ecuación de Rayleigh se define como la Eq. (22).

$$R = R_0 (N/N_0)^{\alpha - 1} = R_0 f^{\alpha - 1} \rightarrow \delta = (1 + \delta_0)/f^\varepsilon = \delta_0 + \varepsilon \ln f \quad (22)$$

Donde $f = N/N_0$ es la fracción del material remanente (fracción de agua que no cambia de fase), ε ($= \alpha - 1$), δ_0 es la desviación del isótopo pesado cuando $f = 1$, δ es la desviación del isótopo pesado en algún valor de f y α el factor de fraccionamiento a una determinada temperatura. En la Fig. 22, se muestra el cambio isotópico de la gota de lluvia en un sistema cerrado. La gota tiene una $\delta_0 = 0.0$ y $\alpha = 1.0098$ (o $\varepsilon = 9.8$; véase en Majoube, 1971) en condiciones de equilibrio. El residuo líquido de la gota se enriquece de isótopos pesados durante el fraccionamiento (línea en rayas), mientras que los isótopos ligeros se encuentran en la fase de evaporación. La desviación isotópica δ de la evaporación instantánea (línea sólida) también depende de la composición isotópica del reservorio y, por tanto, se enriquece con isótopos pesados durante la evaporación.

La composición isotópica del vapor total (línea punteada) incrementa desde $\delta = -5\%$ para $f = 1$ (que es la composición inicial de la fase líquida) hasta $f = 0$ i.e. cuando la gota se ha evaporado completamente.

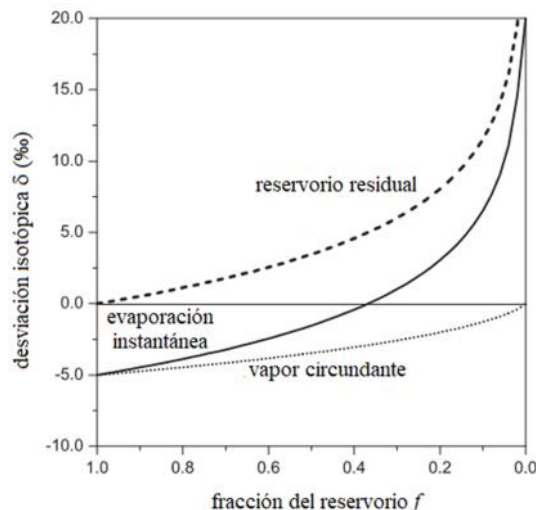


Fig. 22 Cambios en la composición isotópica durante el fraccionamiento en un sistema cerrado. La desviación isotópica del reservorio inicial $\delta_0 = 0.0$. El factor de fraccionamiento $\alpha = 1.0098$ (editado de Gat, 1996)

Lo anterior muestra que a partir de la ecuación de Rayleigh se pueden ver los efectos del fraccionamiento isotópico en el caso de una destilación fraccionada de líquido, cuya razón exponencial describe el reparto isotópico entre dos reservorios cuando uno de ellos decrece en tamaño. Para casos prácticos, esta ecuación es de interés para estimar p.ej. la fracción de agua subterránea que se pierde por evaporación. La descripción del fraccionamiento isotópico a partir esta ecuación deben cumplir con dos condiciones: (1) un material es eliminado continuamente de un sistema que contiene moléculas de dos o más especies isotópicas y (2) el fraccionamiento se describe como factor α , el cual no cambia durante el proceso.

El desglose de las expresiones matemáticas de la ecuación de Rayleigh en sistemas abiertos y cerrados, así como entre mezclas de distintos componentes en función del tiempo y temperatura se describen en Gat (1996) e IAEA (2000).

En el sentido estricto, el modelo de Rayleigh debería aplicarse en sistemas químicamente abiertos, donde las especies isotópicas removidas a cada instante están en equilibrio

termodinámico e isotópico con las especies residuales del sistema en el momento de la eliminación y, además, el reactante en el reservorio (homogéneo y finito) no vuelve a reaccionar con el producto (Clark & Friz, 1997). Sin embargo, este modelo se aplica por lo general a fraccionamientos cinéticos (p.ej. procesos biológicos) y a sistemas cerrados en equilibrio. Un ejemplo de este último es el fraccionamiento que ocurre en los procesos de evaporación y condensación-precipitación del ciclo hidrológico, el cual se explica mediante el modelo de Craig-Gordon (1965) (Fig. 23).

De la primera lluvia en caer (cuadro negro n° 1) de una nube recién formada sobre el océano (círculo gris) se genera el vapor residual (cuadro blanco n° 2), con un empobrecimiento de los isótopos pesados. Este proceso continua a lo largo de una línea de agua meteórica, conocida como Línea de Agua Meteórica Mundial (LAMM o *GMWL*, por sus siglas en inglés) donde a temperatura ambiente (i.e. 25°C) el cociente $\varepsilon^2\text{H}_{v/L} / \varepsilon^{18}\text{O}_{v/L} \cong 8$; es decir, el empobrecimiento progresivo de $\delta^2\text{H}$ es ocho veces mayor que $\delta^{18}\text{O}$ ($^2\delta = 8 * \delta^{18}\text{O}$ Fig. 23a) (Craig, 1961; Friedman, 1953; Dansgaard, 1964; Yurtsever, 1975). Esto se debe a que el factor α_K durante la evaporación del agua marina es mayor que el factor α (de equilibrio), contrario durante el proceso de condensación para dar precipitación, que muestra el efecto Rayleigh de separación de lluvia que ocurre en el reservorio (océano), con contenido de agua (vapor) limitado en contacto con la atmósfera. Por lo tanto, las aguas meteóricas (la humedad atmosférica, la precipitación y el agua subterránea y superficial que se derivan de ésta) resultan generalmente empobrecidas de isótopos pesados, en comparación con las aguas oceánicas. Por definición, el estándar de $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del océano es 0‰ (Craig, 1961), motivo por el cual los valores isotópicos en las aguas meteóricas generalmente son negativos.

En la primera masa de vapor marina que se forma sobre la superficie del mar está una capa atmosférica de contorno que se encuentra subsaturada en relación con el vapor de agua y limitada por el proceso de difusión desde la superficie al aire marino (Fig.23b). Esto perturba significativamente la humedad relativa del entorno, produciendo un fraccionamiento cinético (fuera del equilibrio) y, como resultado, un enriquecimiento en ^2H de aproximadamente 10‰ (Dansgaard, 1694; Merlivat & Jourzel, 1979). De este modo, la expresión para el agua de lluvia es $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$. Si estuviese saturado (humedad relativa = 1 y $R_v = \alpha R_L$), la composición isotópica se movería a lo largo de la flecha gris (Fig. 23a).

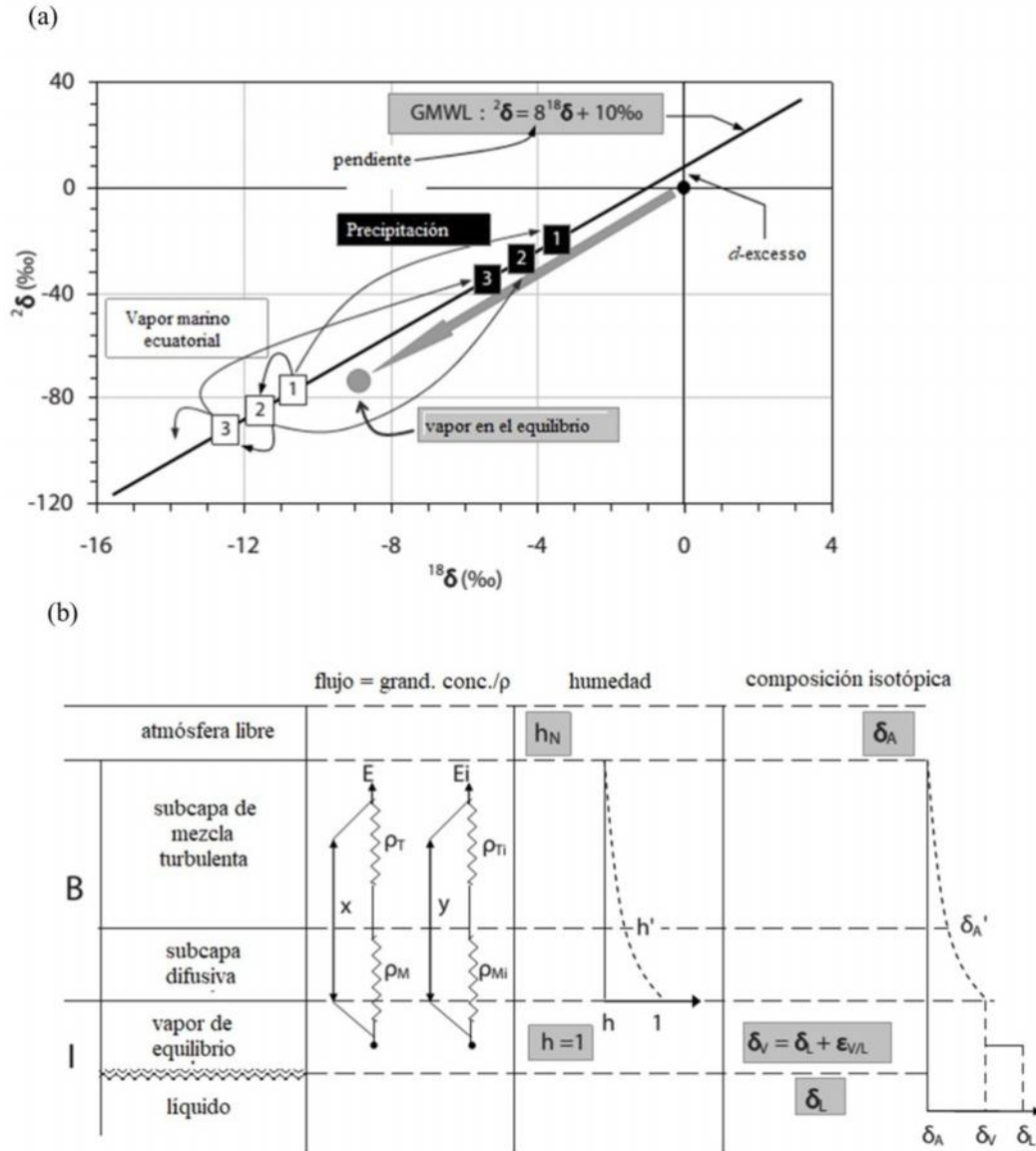


Fig. 23 Alteraciones isotópicas por el efecto Rayleigh (a) de la evaporación (no de equilibrio) de los océanos (punto negro en coordenada 0,0) que da lugar al vapor atmosférico de origen marino (cuadros blancos). El fraccionamiento hipotético en el equilibrio (flecha gris) puede producir un fraccionamiento menor (punto gris). Además, se muestra el empobrecimiento progresivo de la masa de vapor y de la precipitación (cuadros negros) debido al proceso de condensación. (b) Modelo de evaporación isotópica de Craig-Gordon. I y B representan, respectivamente la zona de interfaz y la capa atmosférica de contorno; $x = 1 - h_N$; $y = \alpha_{v/L} R_L + h_N R_A$, donde h_N es la humedad relativa normalizada respecto de la presión de vapor saturada para las condiciones de temperatura y salinidad de la superficie; δ_A' es la composición isotópica de la humedad del aire en el contorno de la subcapa difusiva y h_N' es la humedad relativa correspondiente (Mook, 2002)

Las condiciones referentes a la relación entre $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas superficiales (lagos, aguas vadosas, estuarios) sujetas al proceso de evaporación presentan una línea de evaporación distinta de la línea de agua meteórica global, cuya pendiente pasa de 8 a valores de entre 4 y 6. Esto se debe a que el vapor de las aguas superficiales, a diferencia del vapor en la atmósfera marina, varía significativamente en el contenido de isótopos estables porque su origen no es a partir de una fuente isotópicamente uniforme y virtualmente infinita, como lo es el océano (Gonfiantini & Araguas, 1988). Como resultado, la composición isotópica en el agua meteórica (líquido residual) aumenta en el contenido de isótopos pesados, con una inclinación de la pendiente que varía principalmente de la fuente y la humedad relativa del entorno (Gonfiantini, 1986). El grado de enriquecimiento es dependiente del tipo de sistema (abierto o cerrado) y de la magnitud relativa del flujo de evaporación respecto al volumen de agua en el reservorio. El origen de la composición del agua superficial arbitraria se puede estimar si la composición isotópica del líquido residual se encuentra lejos del valor inicial (precipitación) (Fig. 24).

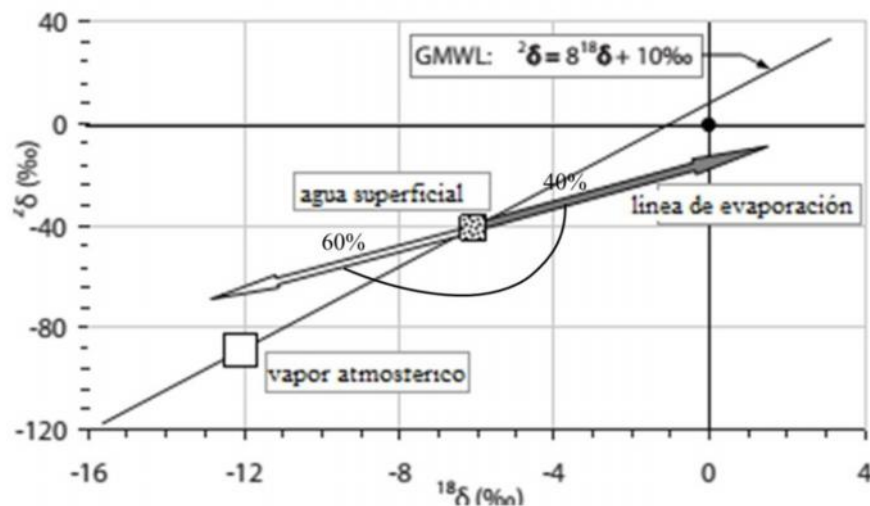


Fig. 24 Alteraciones isotópicas por el proceso de evaporación, donde el vapor sale de agua y el agua residual resultado de la evaporación se desvía respecto de la LAMM. El vapor de agua empobrecido en isótopos pesados abandona el reservorio de agua (flecha blanca) y, subsecuentemente, hace que el agua residual se enriquezca (flecha gris) (Mook, 2002)

En el caso de las aguas subterráneas, la tendencia a la línea de evaporación puede ocurrir debido evaporación del agua superficial, durante la escorrentía previa a la infiltración, o desde la zona no saturada por la evaporación de la humedad del suelo (Clark & Fritz, 1997). En casos

extremos, la evaporación puede ser resultado de las pérdidas de agua (independiente de la transpiración vegetal). Existen otros procesos que pueden conducir a la marca isotópica de evaporación, tales como de disolución y lixiviación de sales, interacción agua-roca y/o por la mezcla de aguas de distinto origen (Gonfiantini & Araguas, 1988).

La correlación de los valores $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ del agua meteórica, como resultado del fraccionamiento/condensación Rayleigh, puede desplazarse de la LAMM (p.ej. hacia la línea de evaporación) si las masas de aire difieren de ésta en la humedad relativa, la composición isotópica inicial del reservorio (Tabla 9) y los fraccionamientos, los cuales a su vez dependen de la temperatura (IAEA, 2000). En la literatura, se distinguen seis factores climáticos responsables de las variaciones en estas propiedades (Tabla 10). En consecuencia, las aguas meteóricas pueden no representar la composición interna de la nube. Por tal motivo, se construyen las Líneas de Agua Meteóricas Locales (LAMM o LMWL, por sus siglas en inglés), que en esencia son líneas Rayleigh, propias de las condiciones bajo las que se forma la fuente de agua local de cada región.

Tabla 9 Valores de la composición isotópica $\delta^2\text{H}$ y $\delta^{18}\text{O}$ de varios reservorios de agua (datos de Epstein & Mayeda, 1953; Craig & Gordon, 1965; Redfield & Friendman, 1965; Anati & Gat, 1989; Ferronski & Brezgunov, 1989; citados en IAEA, 2000)

Reservorio natural	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)
Océano Pacífico	1.4 ± 0.4	-0.2 ± 0.3
Océano Atlántico Norte	$+1.2 \pm 0.8$	$+0.12$
Océano Atlántico Sur	-1.3 ± 0.6	
Ártico	$+2.2 \pm 1.0$	
Antártida	$-1.7 \text{ a } -0.9$	$-0.45 \text{ a } -0.2$
Océano Índico		-0.2 ± 0.2
Mar Mediterráneo		$+1.5 \pm 0.2$
Mar Negro		-3.3 ± 0.2
Mar Rojo		$+2.5$
Hielo ártico	$0 \text{ a } +25$	$-3 \text{ a } +3$
Humedad marina	$-100 \text{ a } -75$	$-17 \text{ a } -11$
Precipitación (sub) tropical	$-50 \text{ a } -20$	$-8 \text{ a } -2$
Glaciares alpinos	$-130 \text{ a } -90$	$-19 \text{ a } -3$

Dado que el fraccionamiento entre $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ de las aguas meteóricas están correlacionados, independientemente de sus desviaciones respecto de la LAMM, los isótopos estables del agua resultan útiles para trazar el origen y la mezcla de distintas aguas, así como los procesos responsables de dicha desviación.

2.2.2.4.1 Isótopos estables del agua, $d^{18}O_{H_2O}$ y $d^2H_{H_2O}$

En el estudio de la dinámica de las aguas subterráneas, el uso de los isótopos estables de la molécula permite identificar la génesis del agua, delinear los procesos modificadores en su composición e, incluso, cuantificar la mezcla (i.e. interconexión con el agua marina y otras fuentes, tanto de origen natural como antropogénico). Como se describió anteriormente, esto es posible gracias a la relación conservativa entre los efectos del fraccionamiento del δ^2H y $\delta^{18}O$ de las aguas meteóricas que se forma a partir de distintos reservorios, pero cada uno con propiedades iniciales similares (contenido de agua, temperatura, humedad relativa y δ_{v0}). La variación en estas propiedades, que determinan las condiciones de la masa de aire de la cual se originan las precipitaciones y, subsecuentemente, las aguas subterráneas, se debe principalmente a seis factores: (1) estacional, (2) continental (3) altitudinal (4) latitudinal, (5) cantidad y (6) evaporación (Tabla 10).

Tabla 10 Variación en la composición isotópica de las aguas meteóricas por efecto de fraccionamiento isotópico afectado por seis factores climáticos

Factor	Variaciones isotópicas en d^2H y $d^{18}O$
Estacional	En regiones áridas, la energía a disposición para la evaporación del agua es mayor, permitiendo que las moléculas isotópicamente pesadas pasen a la fase de vapor, enriqueciendo a las nubes con isótopos pesados, cuya condensación tendrá productos isotópicamente aún más pesados. Por lo tanto, las aguas meteóricas tendrán valores isotópicos positivos. En climas templados, por el contrario, sólo se evaporan las moléculas con isótopos ligeros; entonces las nubes serán isotópicamente ligeras y la condensación tendrá productos más ligeros (Sonntag <i>et al.</i> , 1983; Fricke & Neil, 1999).
Continental	También denominado factor de la distancia a la costa, consiste en un empobrecimiento progresivo de los isótopos pesados de la precipitación a medida que aumenta la distancia respecto al océano, considerando una misma latitud. Esto se debe a que las nubes descargan los isótopos pesados en las primeras precipitaciones y conforme se introducen al interior del continente quedan empobrecidas de los mismos (Sonntag <i>et al.</i> , 1980). Este efecto permite distinguir entre la recarga difusiva directa de los acuíferos de la recarga en áreas con recarga restringida.
Altitudinal	Dado que la temperatura decrece con la altitud, los contenidos en los isótopos pesados disminuyen en la precipitación disminuyen con la altitud (Dansgaard, 1953; Holdsworth <i>et al.</i> , 1991; Gonfiantini <i>et al.</i> , 2001). Conforme ascienden las masas de aire sobre las montañas, el vapor residual se empobrece en valores isotópicos y, consecuentemente, la próxima descarga del vapor, en forma de precipitación, ya empobrecido, estará también empobrecida con relación a las condensaciones acaecidas anteriormente. La variación de las razones de $\delta^{18}O$ oscilan entre -0.15 y -0.4‰ cada 100 m (Gat & Gonfiantini, 1981).
Latitudinal	El empobrecimiento en isótopos pesados en el vapor residual que queda en la nube y, por tanto, en las aguas meteóricas es progresivo conforme aumenta desde el ecuador hacia los polos (Dansgaard, 1964; Yurtsever, 1975).
Intensidad	En lluvias intensas (de tormenta) un alto grado de vapor atmosférico precipita y resulta en un empobrecimiento de isótopos pesados en las mismas. Este factor es más pronunciado en

regiones de menor temperatura (latitudes altas) debido a la menor evaporación de las gotas de lluvia, resultando fraccionamientos despreciables en la precipitación. Por el contrario, en regiones donde la precipitación es escasa y ligera y la humedad en el ambiente es baja existirá una evaporación bajo la base de la nube y, por tanto, el fraccionamiento de las gotas de lluvia; para cuando llegue la gota al suelo se habrá enriquecido de isótopos pesados, debido a que los ligeros se habrán evaporado generándose, incluso, precipitaciones con valores positivos de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ (Dansgaard, 1964).

Evaporación Este factor, que provoca un enriquecimiento de los isótopos pesados en la fase líquida respecto a la fase de vapor, permite identificar cuantitativamente la mezcla de agua superficial (lagos, ríos, mar, residuales) y agua subterránea. En zonas áridas es posible estimar la tasa de evaporación a través de la zona no saturada.

Todos los factores que afectan la composición isotópica de las aguas meteóricas están estrictamente relacionados con la temperatura, incluso los parámetros que determinan las características de cada precipitación, tales como las composiciones iniciales de la nube, transporte de las masas de humedad, condiciones termodinámicas durante los procesos de enfriamiento, re-evaporaciones, entre otros. Debido a que las variaciones isotópicas por ciertos factores están estrechamente relacionadas (Fig. 25) se debe explorar los factores netos locales individualmente para cada caso. Por ejemplo, el efecto continental puede truncar la información altitudinal (véase en Kattan, 1997). Asimismo, resulta importante establecer la relación de los factores que influyen la composición isotópica en tiempo y espacio, así como considerar la estratigrafía del sitio. Con respecto a este último, la composición isotópica de las aguas subterráneas pueden asemejarse a la de la precipitación, a pesar de que los perfiles de suelo muestren un enriquecimiento por evaporación, debido a la existencia de macroporos y canales de flujo preferencial en la zona no saturada que permiten un rápido desplazamiento de agua de lluvia hacia el acuífero (Mathiey & Bariac, 1996).

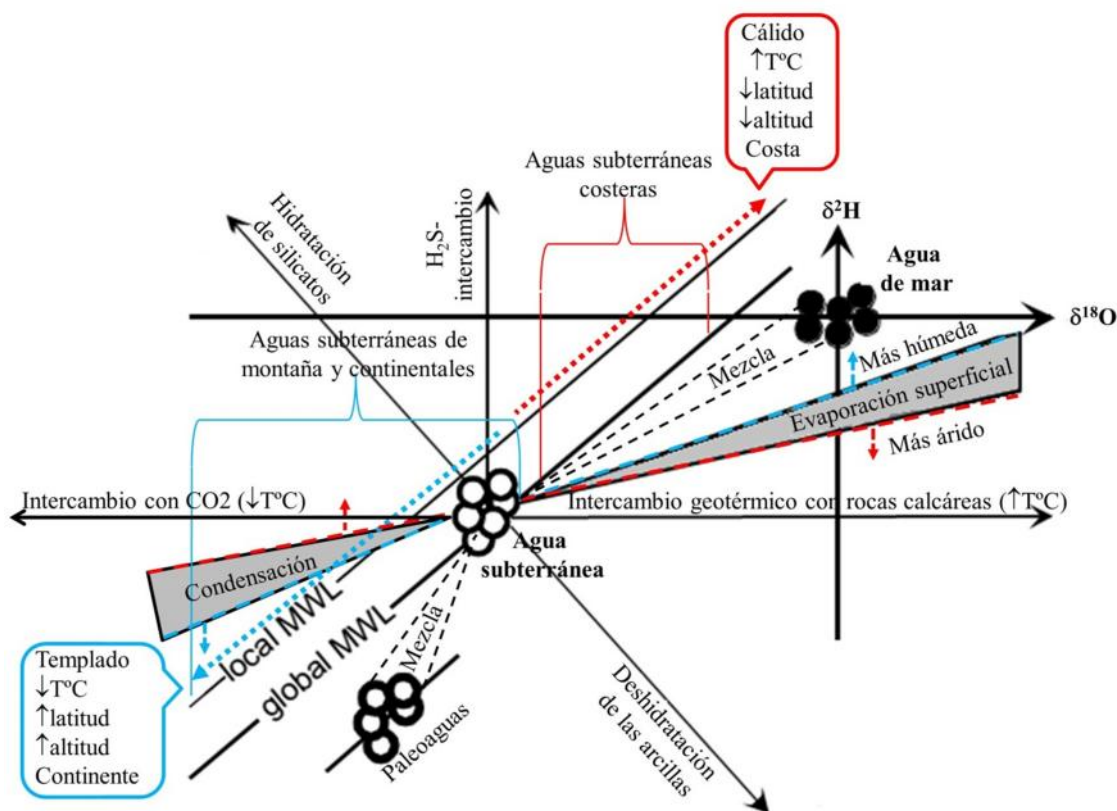


Fig. 25 Principales factores que desvían los valores isotópicos de la LAMM en las aguas subterráneas. La LAML corresponde a la precipitación del Mediterráneo (elaborado propia de varias fuentes)

La composición hidrogeoquímica del agua subterránea puede ser atribuida a la combinación de componentes con diferentes orígenes. La contribución de cada fuente se puede estimar mediante un balance de masas conocido como análisis de mezcla de dos o tres miembros extremos (2- or 3-EMMA, por sus siglas en inglés), el cual pertenece a un enfoque pragmático de separación de hidrogramas (Christophersen & Hooper, 1992. La técnica de separación se basa en cuatro supuestos (Barthold *et al.*, 2011): (1) el agua subterránea es una mezcla de diferentes fuentes con una composición hidrogeoquímica fija, (2) el proceso de mezcla es lineal y depende completamente de la mezcla hidrodinámica, (3) los solutos utilizados como trazadores son conservativos y (4) las diferentes fuentes tienen composiciones hidrogeoquímicas extremas.

La fracción de mezcla de cada componente o miembro extremo se resuelve mediante un sistema de ecuaciones, como el que se muestra en las Eqs. (23)-(25). Estas ecuaciones representan la solución para un sistema con tres fuentes, por lo que se requieren de dos trazadores (C^1 , C^2) y la ecuación que asegura que la suma cada fuente es igual al agua total del acuífero.

$$C_X^1 f_X + C_Y^1 f_Y + C_Z^1 f_Z = C_{AS}^1 \quad (23)$$

$$C_X^2 f_X + C_Y^2 f_Y + C_Z^2 f_Z = C_{AS}^2 \quad (24)$$

$$f_X + f_Y + f_Z = 1 \quad (25)$$

Donde f representa la fracción de cada fuente (X, Y, Z) que aporta al agua subterránea (C_{AS}) de cada muestra. Las Eqs. (23)-(25) se resuelven en términos de las concentraciones de los trazadores, como se expresa en las Eqs. (26)-(28).

$$f_X = \frac{(C_{AS}^1 - C_Z^1)(C_Y^2 - C_Z^2) - (C_Y^1 - C_Z^1)(C_{AS}^2 - C_Z^2)}{(C_X^1 - C_Z^1)(C_Y^2 - C_Z^2) - (C_Y^1 - C_Z^1)(C_X^2 - C_Z^2)} \quad (26)$$

$$f_Y = \frac{C_{AS}^1 - C_Z^1}{C_Y^1 - C_Z^1} - \frac{C_X^1 - C_Z^1}{C_Y^1 - C_Z^1} f_X \quad (27)$$

$$f_Z = 1 - f_X - f_Y \quad (28)$$

La composición de los isótopos estables está en función de la salinidad; al aumentar la salinidad disminuye la presión de vapor y las moléculas de agua pierden posibilidad al quedarse sujetas a la esfera de hidratación de iones y, como resultado, las aguas se enriquecen de isótopos pesados. Por tal motivo, el $\delta^{18}\text{O}$ y la concentración de Cl^- se utilizan simultáneamente como trazadores para diferenciar los principales procesos que modifican el contenido isotópico del agua subterránea. En términos gráficos, las concentraciones C_{AS} deben quedar rodeadas por las concentraciones C_X , C_Y , C_Z (Fig. 26). Para efectos de esta tesis, C_X , C_Y , C_Z serán nombradas como *end-members*, término matemático para referirse a una fuente o extremo que rodea la nube de datos.

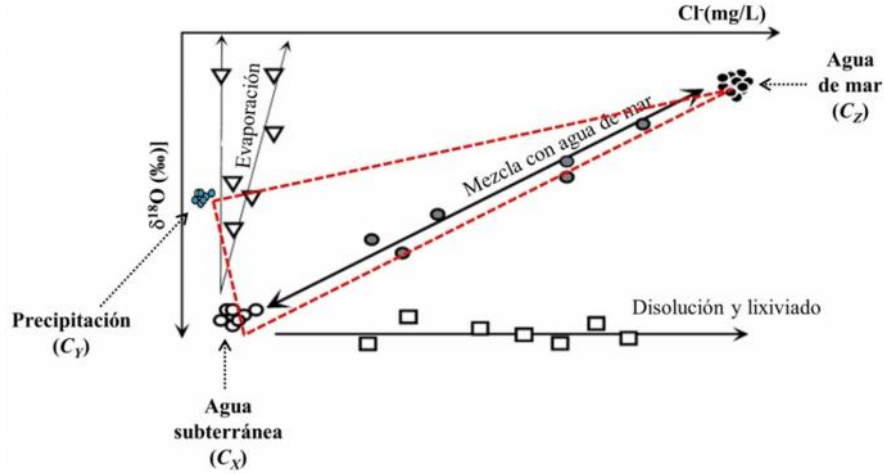


Fig. 26 Composición de $\delta^{18}\text{O}$ en función de la concentración de cloruro para identificar los diferentes procesos de salinización, con un ejemplo de mezcla por intrusión marina donde los datos están contenidos dentro del triángulo definido por tres *end-members*: agua de mar, precipitación y el agua subterránea (modificado de Gonfiantini & Araguas, 1988)

Para interpretar el modelo 3-EMMA es importante considerar, entre otros, los problemas de mezcla (Joerin *et al.*, 2002). De esta manera, mediante un análisis de incertidumbre se logra validar el modelo. La incertidumbre, según define Kline (1985) expresa inexactitud y describe la dispersión en una media con nivel de probabilidad indicado como la desviación estándar. Existen diversas técnicas para cuantificar la incertidumbre de propagación, entre los que destacan el análisis Monte Carlo y la propagación de error Gaussiano con base en el método de Genereux (1998). Para esta investigación, la incertidumbre de propagación se determinó mediante la *determinante de una matriz de orden 3*, con base en la regla de Sarrus (Cómer-Barragán & Cortez-Acereto, 2016), que se calcula con las Eqs (29)-(32).

$$D = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ C_X^1 & C_Y^1 & C_Z^1 \\ C_X^2 & C_Y^2 & C_Z^2 \end{bmatrix} \quad (29)$$

$$f_X = 1/D[(C_Y^1 C_Z^2 - C_Z^1 C_Y^2) + (C_Y^2 - C_Z^2) C_{AS}^1 + (C_Z^1 - C_Y^1) C_{AS}^2] \quad (30)$$

$$f_Y = 1/D[(C_Z^1 C_X^2 - C_X^1 C_Z^2) + (C_Z^2 - C_X^2) C_{AS}^1 + (C_X^1 - C_Z^1) C_{AS}^2] \quad (31)$$

$$f_Z = 1/D[(C_X^1 C_Y^2 - C_Y^1 C_X^2) + (C_X^2 - C_Y^2) C_{AS}^1 + (C_Y^1 - C_X^1) C_{AS}^2] \quad (32)$$

Para robustecer la validación del modelo de mezcla, se calcula el *porcentaje de error* entre las mediciones observadas (del laboratorio) y las esperadas, cuyos valores se determinan mediante las Eqs. (23) y (24).

En general, es posible determinar la mezcla de dos o tres componentes a partir de una gran variedad de trazadores para el modelo *EMMA*. La base del análisis consiste en investigar las relaciones entre todas las variables mediante una matriz, que posee la información hidrogeoquímica de todas las muestras y los solutos (trazadores). Uno de los mecanismos para simplificar el análisis es mediante los componentes principales (*PCA*, por sus siglas en inglés). Por tratarse de un método de estadística multivariada, el modelo *EMMA* basado en *PCA* se aborda en el punto 2.2

La información cuantitativa en relación a los modelos de mezcla mediante el balance de masas resultan útiles para estudiar la vulnerabilidad de los pozos ante la posible contaminación de las aguas subterráneas, incluyendo la salinización del agua por intrusión marina. Las interpretaciones de los resultados, no obstante, deben estar acompañadas de una evaluación matemática de la incertidumbre, que incluya el error analítico de las mediciones, la precisa caracterización de los end-members y la interpretación espacio-temporal, con base a las características del sitio (i.e. heterogeneidad de la litología). La incertidumbre del enfoque *EMMA* con respecto a estas cuestiones se discute a detalle en James & Roulet (2006), Adams *et al.*, (2009) y Barthold *et al.*, (2011).

2.2.2.4.2 Isótopos estables del nitrato, $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$

El nitrógeno (N) es un elemento activo que participa en una multitud de reacciones y que afectan la calidad aguas (Fig. 13). Si bien la degradación de la materia orgánica libera amonio que es oxidado a nitratos, la contaminación por estos compuestos está principalmente relacionado con las pérdidas de redes de saneamiento, lixiviados de vertederos urbanos, con el uso de fertilizantes y con residuos ganaderos (Xue *et al.*, 2009).

El N presenta dos isótopos estables, ^{14}N y ^{15}N , cuya relación isotópica *R* del reservorio más extenso (el N_2 atmosférico) es relativamente constante (Tabla 8). El componente soluble y móvil más importante en el ciclo del N, además el NH_4^+ , es el nitrato por lo que su origen se determina

a partir de sus relaciones isotópicas. La Tabla 11 muestra los rangos de $\delta^{15}\text{N}$ de los reservorios comunes que contienen N, de los cuales se puede situar el origen los nitratos.

Tabla 11 Marca isotópica ($\delta^{15}\text{N}$) de compuestos de N asociadas a diferentes fuentes, incluyendo de nitratos (Kendall & Avarena, 2000; Mook, 2002; Xue *et al.*, 2009)

Reservorio de N	Rango de valores de $\delta^{15}\text{N}$ (‰)
Atmósfera	
N ₂ atmosférico	0
NO _x atmosférico p.ej. NO ₃ ⁻ precipitación	-3 a +10
Superficie terrestre	
N de las plantas	-10 a +8
N ₂ gas natural	-13 a +0.5
Depósitos volcánicos	-23 a -19 (NH ₄ Cl); +13 a +16 (NH ₄) ₂ ClSO ₄
NO ₃ ⁻ sedimento	-9 a -2
Suelo y sub-superficie	
N ₂ del suelo	-1 a +13
N orgánico	+4 a +9
NH ₄ ⁺	+5 a +15
NO ₃ ⁻	+5 a +15
Fertilizante sintéticos (urea, NH ₄ ⁺ y NO ₃ ⁻ en fertilizantes y NH ₄ ⁺ en lluvia)	-6 a +6
Aguas residuales y abono	+1 a +25
Cuerpos de agua	
N ₂ Océano	-3 a 0
NO ₃ ⁻ océano	+1 a +5
NH ₄ ⁺ océano	-5 a +9
NO ₃ ⁻ agua superficial y subterránea (no contaminada)	+0.5 a +8

Debido al traslape isotópico entre las diferentes fuentes potenciales de nitrato, la composición isotópica del oxígeno del ion nitrato se utiliza simultáneamente con el $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ para distinguir su origen (Fig. 27). Cabe mencionar que se necesitan de ≤ 2 mg/L de N para realizar los análisis isotópicos (Mook, 2002).

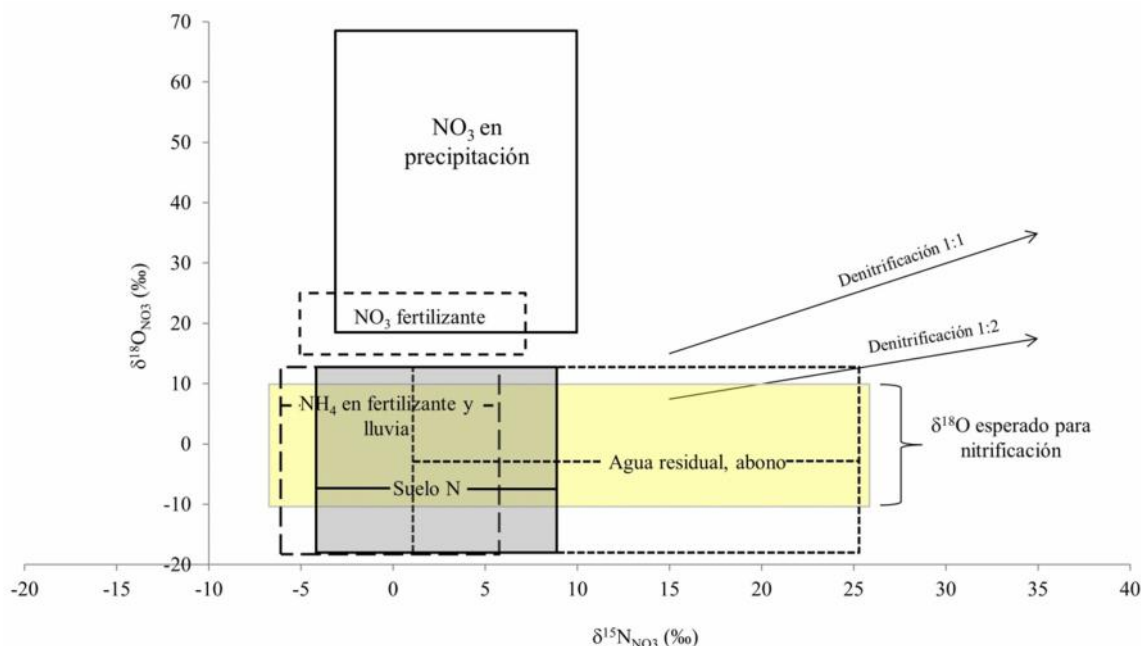


Fig. 27 Composiciones isotópicas de diversos compuestos de nitrato, incluyendo los procesos de desnitrificación y nitrificación. Con respecto a este último, se muestra en *amarillo* el rango teórico de los valores de $\delta^{18}\text{O}$, de -10 a +10‰ (editado de Kendall, 1998; Kendall & Aravena, 2000)

La marca de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ de los fertilizantes sintéticos presenta valores comprendidos alrededor del NO_x atmosférico, debido a que éstos se fabrican a partir del NO_x atmosférico y presentan un proceso de fraccionamiento bajo. Asimismo, el valor de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ suele estar comprendido alrededor del 20‰, valor correspondiente al oxígeno del aire. Respecto al nitrato en el suelo, formado por la oxidación de N-orgánico y en ausencia de fertilizantes, presenta en promedio valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ en un rango que se superpone a los valores asociados a fertilizantes sintéticos. Estos valores intermedios dificulta trazar la fuente de los nitratos (Kendall & Aravena, 2000; Böhlke, 2002). Por el contrario, la composición isotópica de los nitratos procedentes de efluentes ganaderos, de fosas sépticas o redes de alcantarillado se distinguen por el enriquecimiento de isótopos pesados, debido a que los nitratos son en su mayoría producto de fraccionamientos metabólicos. Además, el N presente en forma de NH_4^+ generalmente es sometido al proceso de volatilización (Karr *et al.*, 2001), de modo que el NH_4^+ remanente se enriquece de isótopos pesados y, subsecuentemente, el nitrato. De esta manera, la marca isotópica de nitratos provenientes de estas fuentes es distinta con respecto a las de fertilizantes y/o N-orgánico (Aravena & Mayer, 2009).

La dinámica de los nitratos es estimulada por reacciones físicas (volatilización, dispersión, dilución y adsorción) y bioquímicas (desnitrificación, nitrificación y asimilación). Como resultado, se modifica la composición inicial de los nitratos y dificulta aún más trazar su origen. De éstas reacciones, las bioquímicas únicamente conllevan a la alteración de la masa de los nitratos y se pueden identificar gracias a que sus fraccionamientos isotópicos (cinéticos) describen un proceso de destilación Rayleigh, cuyos productos (nitrato residual) resultan generalmente enriquecidos de ^{15}N con respecto a los sustratos (Kendall & Aravena, 2000). Esto se debe a la preferencia de las reacciones por las moléculas isotópicamente ligeras (^{14}N y ^{16}O) (Létole 1980).

El estudio de la composición isotópica del NO_3^- como resultado del fraccionamiento por la asimilación de microorganismos y plantas vasculares se ha limitado al $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, con valores relativos al fraccionamiento de nitratos de N-orgánico en suelos (Kendall & Aravena, 2000). En condiciones reductoras, la desnitrificación puede ocurrir ocasionando una relación de 1:1 a 2:1 en los factores $\epsilon\delta^{15}\text{N}/\epsilon\delta^{18}\text{O}$ (Fig.27), con NO_3^- residuales enriquecidos de isótopos pesados ($\delta^{15}\text{N} > +15\text{‰}$ y $\delta^{18}\text{O} > +5\text{‰}$) y factores de enriquecimiento $\epsilon\delta^{15}\text{N}$ de -40 a -5‰ y $\epsilon\delta^{18}\text{O}$ de -18 a 8‰ (Kendall & Aravena, 2000; Xue *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2016 y referencias citadas). Las variaciones de estos factores dependen de las bacterias involucradas y de los materiales y características del acuífero. Los factores de enriquecimiento se pueden obtener de la ecuación de Rayleigh [Eq. (22)], como se muestra en las Eqs. (33) y (34).

$$\epsilon\text{N} = (\delta^{15}\text{N}_{\text{residual}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{inicial}}) / \ln([\text{NO}_3^-]_{\text{residual}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}) \quad (33)$$

$$\epsilon\text{O} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{residual}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{inicial}}) / \ln([\text{NO}_3^-]_{\text{residual}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}}) \quad (34)$$

El porcentaje de desnitrificación se puede estimar con base en ϵN o ϵO [Eq. (35)], o ambos.

$$\text{Den (\%)} = [1 - ([\text{NO}_3^-]_{\text{residual}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{inicial}})] * 100 = [1 - e^{(\delta_{\text{residual}} - \delta_{\text{inicial}}/\epsilon)}] * 100 \quad (35)$$

El proceso de desnitrificación se identifica, además de los factores de enriquecimiento, mediante la disminución en la concentración de nitratos $\ln[\text{NO}_3]$ en función del incremento en $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ o $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (Mariotti, 1981; Böttcher *et al.*, 1990). Existen casos en los que la concentración inicial y la composición isotópica del agua percolada en las áreas de recarga difieren, dependiendo de los procesos de volatilización y las tasas de aplicación, debido a las entradas continuas de nitrato.

En esos casos, utilizar $\ln(\text{NO}_3/\text{Cl})$ elude los efectos de las entradas continuas de nitrógeno (Otero *et al.*, 2009).

El proceso de desnitrificación está controlado por la oxidación de la materia orgánica y/o la oxidación de piritas. Identificar las reacciones asociadas a este proceso permite predecir el comportamiento futuro de la contaminación. Para ello, se requiere del análisis de la composición isotópica de los solutos involucrados en las reacciones, además del $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$. La composición isotópica del carbono inorgánico disuelto (CID) $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ permite identificar la desnitrificación por oxidación de la materia orgánica; mientras que los isótopos del sulfato disuelto $\delta^{34}\text{SO}_4$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ ponen en manifiesto el proceso por oxidación de sulfatos (Vitòria *et al.*, 2003).

El fraccionamiento por reacciones de nitrificación, que consiste en la oxidación del NH_4^+ a nitratos (Fig. 13), es estimulado en presencia de cantidades significativas de amonio, que generalmente se derivan de residuos de origen animal y aguas negras domésticas. Como resultado, los nitratos presentan un enriquecimiento en su composición isotópica, con $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} > 10\text{‰}$ (Mook, 2002). En cambio, el fraccionamiento de la nitrificación que procede de la oxidación del NH_4^+ formado de la mineralización de N-orgánico es bajo debido a que el reservorio (substrato) de amonio es menor y, al oxidarse, la tasa de nitrificación disminuye y los valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ se superponen a la marca isotópica de los fertilizantes (Feigin *et al.*, 1974). No obstante, las reacciones de desnitrificación y volatilización pueden alterar la composición isotópica de los NO_3^- (producto de la nitrificación) particularmente de fertilizantes y/o N-orgánico, generando valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ distintos de su origen (Flipse *et al.*, 1984). En alusión a los fertilizantes, es recomendable coleccionar las muestras debajo del sitio su aplicación (Kendall & Aravena, 2000).

Los cambios en $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ durante la nitrificación se pueden modelar mediante la ecuación Rayleigh [Eq. (22)] cuando el factor de fraccionamiento $\alpha_{\text{nitrificación (substrato/producto)}} = 1.020$ es constante (Cravotta, 1997). Esta reacción puede identificarse partir de los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$. Generalmente, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ procede de dos oxígenos de la molécula del agua del ambiente y de un oxígeno disuelto en la zona no saturada. De este modo, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ se puede calcular a partir de la Eq. (36) (Snider *et al.*, 2010), si se conocen los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$.

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3} = 2/3\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + 1/3\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} \quad (36)$$

Donde el $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ equivale al valor isotópico del oxígeno atmosférico de +23.5‰ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ de entre -25 a +4‰ (Kroopnick & Carig, 1972). Como resultado, el rango esperado de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ es de -10 a 10‰ (Fig. 27). Esta estimación se basa en cuatro suposiciones: (1) las proporciones de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ son las mismas en el suelo, (2) no existe fraccionamiento como resultado de la incorporación de $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$, (3) el $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ utilizado por los microorganismos es idéntico a los del agua del suelo y (4) el $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ utilizado por los microorganismos es idéntico al del oxígeno atmosférico. Sin embargo, se han reportado valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ por arriba del rango teórico atribuido posiblemente a tres eventos: (1) procesos de evaporación en la zona vadosa, (2) variaciones en las proporciones de O_2 del agua y otras fuentes de oxígeno, tales como SO_4^{2-} y $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ (Zhang *et al.*, 2014) y (3) desnitrificación episódica en poros aislados, que temporalmente se vuelven anóxicos (Kendall & Aravena, 2000 y citas referidas). Asimismo, al existir más de una vía de nitrificación, pueden formarse especies intermedias con composiciones diferentes y resultar en una amplia gama de valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ (van Everdingen & Krouse, 1985). El intercambio entre el O_2 del nitrato y del agua es descartado debido a que esto provocaría que el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ disminuyera. Además, no existe un intercambio entre el O_2 con otras especies debido a su estabilidad diatómica. El intercambio del O_2 durante la formación de NO_2^- a NO_3^- podría causar el enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$. Sin embargo, no existen estudios que pudieran explicar qué conllevaría a los microorganismos a gastar energía para separar el oxígeno.

El análisis de los isótopos del nitrato se centra en el estudio de los procesos bioquímicos en los ambientes hidrológicos y en la diferenciación entre fuentes nitratos. Asimismo, se puede aplicar el modelo del balance de masas [Eq. (23)-(25)] para cuantificar la fracción de las fuentes de nitratos en el agua subterránea. Sin embargo, la identificación y cuantificación de los nitratos puede limitarse debido al rango de similitud isotópico de distintas fuentes y a las reacciones físicas y bioquímicas que modifican su composición (isotópica y concentración) original en tiempo y espacio (Xue *et al.*, 2009). Para asegurar un análisis robusto, es recomendable relacionar los análisis isotópicos con otros constituyentes químicos, tales como la concentración de NH_4^+ y otros iones, el oxígeno disuelto e isótopos de boro. Con respecto a la cuantificación, existe un modelo de mezcla llamado SIAR (<http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.htm>) desarrollado por Parnel & Jackson (2008), basado en la

estadística bayesiana, que permite estimar la contribución de las fuentes de nitratos y la probabilidad de distribución en la mezcla.

2.3 Estadística multivariada

La estadística multivariada (*MSA*, por sus siglas en inglés) es un enfoque cuantitativo basado en matrices que estudia las relaciones de causalidad y dependencia del conjunto de datos multidimensional. Existen varias técnicas multivariantes, las cuales clasifican en dos tipos: funcionales y estructurales (Greenacre & Primicerio, 2013). Los métodos funcionales explican Y_p variables de respuesta (o dependiente) a partir de X_q variables explicativas (o independientes) y dependiendo si la naturaleza de las variables es continua o categóricas se aplican las técnicas de regresión (linear múltiple y linear multivariante) y análisis de clasificación, respectivamente (véase en Fernández, 2018). Los métodos estructurales, por el contrario, consisten en la búsqueda de las variables latentes f que explica las variables observadas Y e involucra análisis de conglomerados o clúster (de variables latentes categóricas) y reducción dimensional (de variables latentes continuas). De estos últimos, el método jerárquico (*HCA*, por sus siglas en inglés) y el análisis factorial (*AF*) son ampliamente utilizadas en el estudio de la calidad de aguas subterráneas para la identificación de las posibles fuentes y/o procesos que afectan el sistema acuífero.

El método jerárquico consiste en la formación de clústeres de acuerdo con las características similares de los datos y permite decidir el número de k conglomerados, los cuales que puede detectarse gráficamente mediante dendogramas. La clasificación de las observaciones acorde a sus parámetros se conoce como clasificación *Q-mode* y de acuerdo con la interacción entre las variables como clasificación *R-mode*.

La distancia, como medida de *similaridad*, entre los datos se puede determinar a partir de la matriz de la distancia euclídea en un sistema de coordenadas cartesianas, cuyo fundamento se deduce a partir del teoremas de Pitágoras. La distancia euclídea $d_{i,j}$ entre los casos i y j para X_k vectores (variables) se calcula mediante la Eq. (37) Greenacre & Primicerio, 2013.

$$d_{i,j} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (X_{ki} - X_{kj})^2} ; \quad i, j \in R^n \quad (37)$$

donde X_{ki} es el valor de la variable X_k para el caso i y R^n es la matriz $M_{n \times m}$ con números reales de tamaño n de la variables. Esta distancia es sensible a las unidades de medida de las variables. Para solucionar este problema, el conjunto de datos de cada variable con sesgos >1.3 se transforman logarítmicamente y, subsecuentemente, toda la base de datos de cada variable se normaliza a la puntuación estándar de la muestra z_j .

Para clarificar la construcción de un dendograma a partir de la Eq. (37), considérese cinco pozos (a, b, c, d, e) sobre los cuales se miden los datos (normalizados) de las variables p y q , de modo que a (-1.31,-1.18), b (-0.84, -1.18), c (-0.09, 0.29), d (1.50, 1.03), e (0.56, 1.03) y el producto se define por $p, q \in M_{5 \times 5}(\mathbb{R})$ (Fig.28).

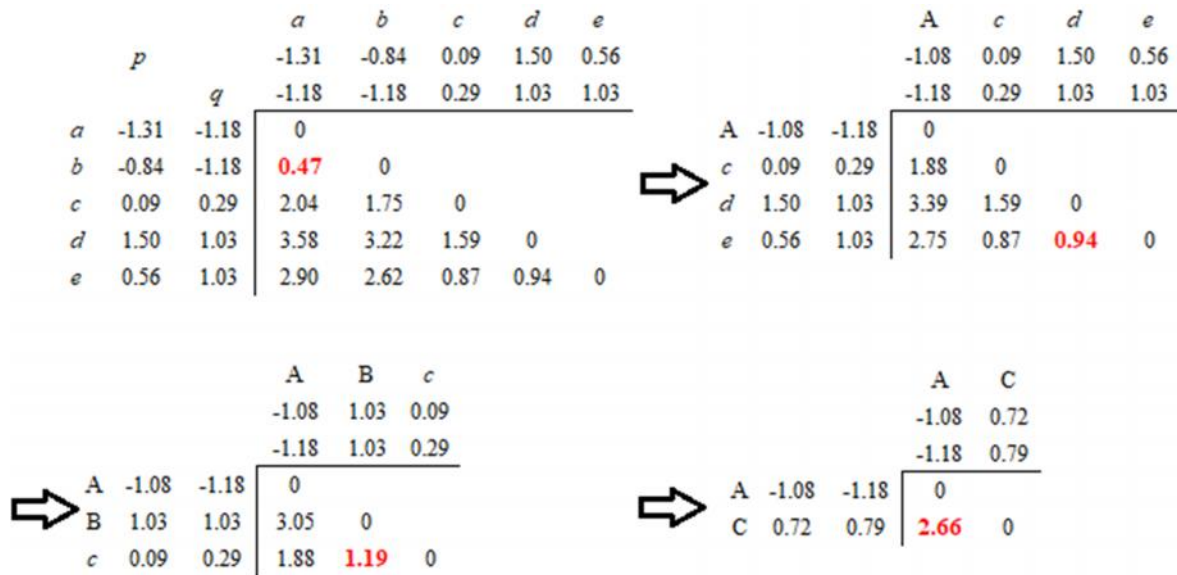


Fig. 28 Proceso de la construcción de clústeres de acuerdo con la matriz de la distancia euclídea, en donde las agrupaciones entre los pozos y/o clústeres A, B, C *más similares* se determinan mediante el método de *centroide*

El proceso completo de fusiones se resume mediante dos dendogramas (Fig. 29). La decisión sobre el número óptimo de clústeres se puede validar mediante la inspección visual geográfica o con base en índices de validación externa (Rand, Jaccard, Fowlkes-Mallows) o interna (Calinski-Harabas, Davies-Bouldin, Dunn, Silhoutte) (Templ *et al.*, 2006). Asimismo, la *similitud* entre los datos del mismo clúster y entre los clústeres se puede examinar mediante análisis estadísticos.

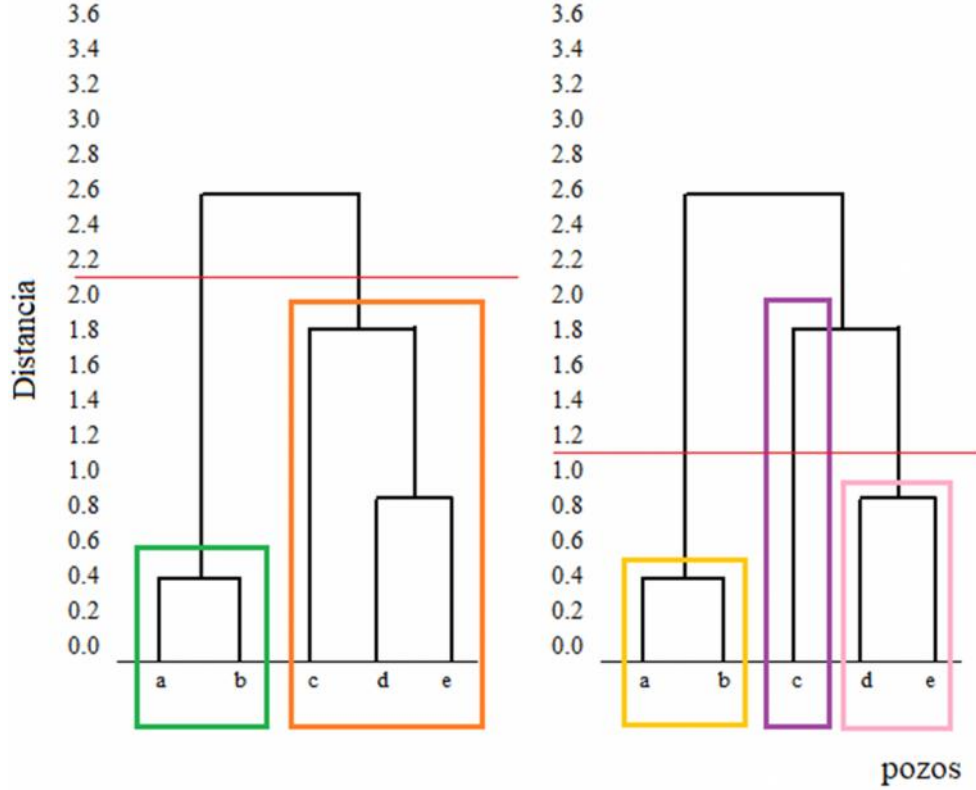


Fig. 29 Dendrogramas con dos y tres clústeres del mismo conjunto de datos

Existen diversos algoritmos para calcular las distancias entre los vínculos de los clústeres (véase en UGR, 2018) En el ejemplo anterior, los grupos de éstos se fusionaron con base en el método *centroide ponderado*. El método de agregación de Ward (Ward, 1963 en UGR, 2018) es el más utilizado en los estudios hidrogeoquímicos, donde la función objetivo es minimizar la varianza dentro de cada grupo; es decir, la distancia euclídea al cuadrado entre cada individuo para cada grupo, que vienen dada por la Eq. (38).

$$E_k = \sum_{i=1}^{n_k} \sum_{j=1}^n (x_{kij} - m_{kj})^2; \quad E = \sum_{k=1}^h E_k \quad (38)$$

Donde E_k corresponde a la sumas de cuadrados de error entre cada individuo x_j en el i -ésimo elemento del grupo k a su centroide m_{kj} , suponiendo que dicho grupo posee n_k individuos, y E es la suma de cuadrados de los errores para todos los clústeres para h clústeres.

El proceso comienza con m clústeres, cada uno de los cuales está compuesto por un solo individuo, por lo que cada individuo coincide con el centro del clústeres y, por lo tanto, en este primer paso se tendrá $E_k = 0$ para cada clúster y, con ello, $E = 0$. En cada paso del algoritmo se

unen los grupos. Supóngase que los clústeres a y b se unen resultando un nuevo clúster t , entonces el incremento de E será como en la Eq. (39).

$$\Delta E_{ab} = E_t - E_a - E_b \quad (39)$$

El método de varianza mínima de Ward es aglutinado mediante la expresión de Lance- Williams, cuya fórmula simplifica la búsqueda del par óptimo (véase en UGR, 2018). Para clarificar la construcción de un dendograma a partir del método de Ward, considérese el ejemplo de los cinco pozos, pero con valores enteros para las variables p y q (asumiendo que están normalizados), donde $a(10, 5)$, $b(20, 20)$, $c(30, 10)$, $d(30, 15)$, $e(5, 10)$ (Fig. 30).

	Clúster	Centr.		E_k	E	ΔE
		p	q			
(a)	(a, b)	15	12.5	162.5	162.5	162.5
	(a, c)	20	7.5	212.5	212.5	212.5
	(a, d)	20	10	250	250.0	250
	(a, e)	7.5	7.5	25	25.0	25
	(b, c)	25	15	100	100	100
	(b, d)	25	17.5	62.5	62.5	62.5
	(b, e)	12.5	15	162.5	162.5	162.5
	(c, d)	30	12.5	12.5	12.5	12.5
	(c, e)	17.5	10	312.5	312.5	312.5
	(d, e)	17.5	12.5	325	325	325
(c)	(a, c, d)	23.3	10	316.7	316.7	304.2
	(b, c, d)	26.7	15	116.7	116.7	104.2
	(e, c, d)	21.7	12	433.3	433.3	420.8
	$(a, b), (c, d)$	15	13	162.5	175	162.5
		30	13	12.5		
	$(a, e), (c, d)$	7.5	7.5	25	37.5	25
		30	13	12.5		
	$(b, e), (c, d)$	12.5	15	162.5	175	162.5
		30	13	12.5		
(b)	(a, c, d, e)	18.8	10	568.8	568.8	531.3
	$(a, b, e), (c, d)$	11.7	11.7	233.3	245.8	208.3
		30	12.5	12.5		
	$(a, e), (b, c, d)$	26.7	15	116.7	141.7	104.2
		7.5	7.5	25		
(d)	(a, b, c, d, e)	19	12		650	508.3

Fig. 30 Proceso jerárquico mediante el método de Ward en el caso de cinco pozos (a, b, c, d, e) sobre los cuales se miden dos variables, p y q

Primero, se calcula los centroides para las 10 posibles combinaciones (Fig. 30a). Por ejemplo, para el agrupamiento de los pozos (a, b) se tiene que los valores de los centroides (la media) de a_p y b_q es ab_p y de a_q y b_q es ab_q . Substituyendo en las Eqs. (38)-(39), se calculan las distancias euclídeas al cuadrado de entre cada elemento y los centroides de todos los clústeres y se suman las distancias correspondientes a todos los elementos.

$$E_{(a,b)} = (a_p - ab_p)^2 + (a_q - ab_q)^2 + (b_p - ab_p)^2 + (b_q - ab_q)^2$$

$$E = a_p^2 + a_q^2 + b_p^2 + b_q^2 - 2*(ab_p^2 + ab_q^2)$$

$$\Delta E_{(a,b)} = E_{(a,b)} + E_a + E_b, \text{ donde } E_a \text{ y } E_b \text{ equivalen a cero.}$$

Posteriormente, se fusiona el clúster con el menor ΔE , que corresponde al agrupamiento (c, d) (Fig. 30b), resultando en seis combinaciones. Los cálculos para los clústeres (a, b, c) , (b, c, d) y (e, c, d) equivalen a los determinados anteriormente para (a, b) , solamente que ahora se considera los valores c_p, c_q, d_p y d_q . Para el caso de las otras tres agrupaciones se consideran los centroides y valores de E_k de cada par de agrupamiento previamente calculado (Fig. 30a), de modo que ahora E es la suma de E de cada par de agrupamiento y ΔE la diferencia de ΔE de cada par de agrupamiento.

De nuevo, se deduce el clúster con el menor ΔE , que corresponde a $[(a, b), (c, d)]$ (Fig. 30c) y se calculan los valores los valores del centroide y de los incrementos de las distancias para las tres combinaciones. Finalmente, se unen los dos clústeres $[(a, e), (b, c, d)]$ (Fig. 30d) y se construye el dendograma de la Fig. 31.

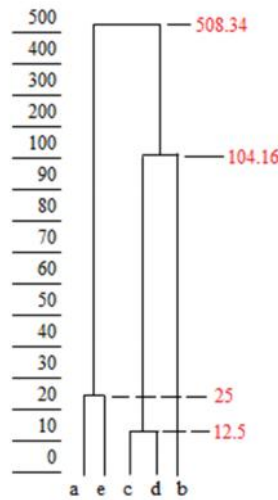


Fig. 31 Dendograma como resultado del proceso jerárquico mediante el método de Ward para el caso de cinco pozos (a, b, c, d, e) sobre los cuales se miden dos variables, p y q

La distancia entre los clústeres mediante el método de Ward, en comparación con otros métodos, tiene tendencia a formar clústeres compactos y de igual tamaño, con la menor sensibilidad a

valores extremos. Además, es el más discriminativo en la determinación de los niveles de agrupación (Ferreira & Hitchcock, 2009).

Los análisis clúster jerárquicos mediante éste y otros algoritmos involucran cientos de cálculos que resultarían imposibles de analizar en conjunto. Para ello, existen varios programas que ofrecen dichas funciones, entre los que desatacan los comerciales Real Statistical Analysis en Excel, SPSS, S-PLUS y STATISTICA, y los libres de lenguaje de programación R, Python y MATLAB.

El análisis factorial (AF) consiste en la interrelación entre los distintos parámetros dentro de un conjunto de datos, con el objetivo de minimizar su dimensión que expliquen el máximo de información (Davis *et al.*, 2002). Al igual que el análisis de componentes principales (ACP), el AF transforma ortogonalmente los datos (normalizados) a un nuevo sistema de coordenadas, en el cual la varianza de mayor tamaño dada por cualquier proyección de las variables es situada en la primera coordenada, la segunda varianza más grande en la segunda coordenada, y así sucesivamente. Sin embargo, el AF interesa explicar la estructura de las covarianzas entre las variables (*varianza común*); mientras que el ACP estructura la varianza total (común y no común) de las nuevas variables. La modalidad analítica del AF descompone la varianza total en una varianza común y una *varianza específica* de cada variable, e identifica un reducido número de *factores* que expliquen la mayor parte de la variación de la variable p que es compartida con las otras variables. De este modo, se asume que los datos de las variables son manifestaciones comunes de factores latentes y, por tanto, es útil para fines de predicción o interpretación.

Sean $X_1, X_2, \dots, X_p$ las p variables objeto de análisis sobre n individuos (Tabla 12).

Tabla 12 Matriz de datos con Xp variables medidas en n individuos

Individuos	Variables			
	X_1	X_2	...	X_p
1	x_{11}	x_{12}		x_{1p}
2	x_{21}	x_{22}		x_{2p}
...				
n	x_{n1}	x_{n2}		x_{np}

Para entender la variación entre las variables involucradas (i.e. si varían conjuntamente en el mismo sentido o sentido contrario), primero se construye la matriz R^n ($M_p \times p$) de varianza-covarianza (Tabla 13) de los datos x_{np} estandarizados asociadas con las diferentes variables.

Cada renglón representa un eje o vector de la variable $X_p \in R^n$, donde $p = 1, 2, 3, \dots, p$ variables y $X_p = x_{1p}, x_{2p}, \dots, x_{np}$ valores.

Tabla 13 Matriz de varianza-covarianza datos con X_p variables medidas en n individuos

$S(X_1 - \bar{m}_1)^2 / n - 1$	$\Sigma(X_1 - \mu_1)(X_2 - \mu_2) / n - 1$	...	$\Sigma(X_1 - \mu_1)(X_p - \mu_p) / n - 1$
$\Sigma(X_2 - \mu_2)(X_1 - \mu_1) / n - 1$	$S(X_2 - \bar{m}_2)^2 / n - 1$	...	$\Sigma(X_2 - \mu_2)(X_p - \mu_p) / n - 1$
...	...	...	...
$\Sigma(X_p - \mu_p)(X_1 - \mu_1) / n - 1$	$\Sigma(X_p - \mu_p)(X_2 - \mu_2) / n - 1$	...	$S(X_p - \bar{m}_p)^2 / n - 1$
$\downarrow$			
Var (X₁)	Cov (X ₁ , X ₂)	...	Cov (X ₁ , X _p)
Cov (X ₂ , X ₁)	Var (X₂)	...	Cov (X ₂ , X _p)
...	...	...	...
Cov (X _p , X ₁)	Cov (X _p , X ₂)	...	Var (X_p)

Posteriormente, se determinan los ejes lineales en un nuevo espacio cartesiano para la matriz R^n , que contendrán las proyecciones de los datos originales que expliquen la mayor variabilidad. Para p variables habrá p ejes y, por lo tanto, p dimensiones. Quedarse con todos ellos no simplificaría el problema, por lo que se seleccionan los ejes que expliquen una proporción aceptable de la varianza global o inercia del conjunto de datos que suponga una razonable pérdida de información. Estos ejes son vectores independientes entre sí ($r^2 = 0$) nombrados como vectores propios o *eigenvectores* cuyos coeficientes no cambian después de la transformación ortogonal; solamente cambian de longitud asociado a un valor escalar en común, conocido como *eigenvalor*. Por definición de ortogonalidad se entiende que cada uno de los ejes estará incorrelacionados entre sí. Los eigenvectores $\bar{v}$ y el eigenvalor λ de la matriz R^n se definen como en la Eq. (39).

$$R^n \bar{v} = \lambda \bar{v} \rightarrow \bar{v}(R^n - \lambda) = 0; \bar{v} \neq 0 \quad (39)$$

Para mantener transformación ortogonal se considera la *matriz de identidad* I_n , donde n es el tamaño de la matriz. Entonces la Eq. (39) se expresa como la Eq. (40).

$$(R^n - \lambda I_n) \bar{v} = 0 \quad (40)$$

Los eigenvectores se determinan mediante el cálculo de los eigenvalores. Sea una matriz $A^{2 \times 10}$ y su transpuesta A^T de 10 observaciones acerca de dos variables, p y q , cuyas medias μ corresponden a 6.6 y 6.8, respectivamente.

$$A^{2 \times 10} = \begin{bmatrix} 3 & 5 \\ 7 & 7 \\ 10 & 8 \\ 1 & 3 \\ 5 & 5 \\ 6 & 6 \\ 6 & 5 \\ 9 & 9 \\ 10 & 10 \end{bmatrix} \rightarrow A^T = \begin{bmatrix} 3 & 7 & 10 & 1 & 5 & 6 & 6 & 9 & 10 \\ 5 & 7 & 8 & 3 & 5 & 6 & 5 & 9 & 10 \end{bmatrix}$$

La matriz de varianza-covarianza de las de 10 observaciones (estandarizados) resulta de $R^{2 \times 2}$ acerca de dos variables, p y q . Resolviendo la Eq. (40) se tiene que:

$$\begin{bmatrix} 1.0 & 0.92 \\ 0.92 & 1.0 \end{bmatrix} - \lambda \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \vec{v} = 0 \rightarrow \begin{bmatrix} 4.5-\lambda & 5.5 \\ 5.5 & 8.5-\lambda \end{bmatrix} \vec{v} \rightarrow (1.0-\lambda)(1.0-\lambda)+0.92^2$$

Los valores propios de la matriz corresponden a $\lambda_1 = 1.92$ y $\lambda_2 = 0.08$. Los a_{ij} coeficientes para $\vec{v}$ (a_{p1} , a_{q2}) son infinitos. Para encontrar $\vec{v}$ se aplica el proceso de Gram-Schmidt, que genera la base ortogonal T de $\vec{v}$, el cual se determina dividiendo los valores (cualesquiera) por su distancia euclídea; p.ej. si sustituye el valor λ_1 en Eq. (39)

$$\begin{bmatrix} 1.0 & 0.92 \\ 0.92 & 1.0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{p1} \\ a_{q1} \end{bmatrix} = 1.92 \begin{bmatrix} a_{p1} \\ a_{q1} \end{bmatrix} \rightarrow -0.92a_{p1}+0.92a_{q1}=0 \text{ y } 0.92a_{p1}-0.92a_{q1}=0$$

Los coeficientes de $\vec{v}$ corresponden a $a_{p1} = 1.0$ a_{q1} . Si a a_{q1} se le asigna el valor de 1, el $\vec{v}$ resulta de una longitud de (1.0, 1.0). La distancia euclídea es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de ambas unidades de la longitud del $\vec{v}$, que equivale a $\sqrt{1.41}$. Por tanto, $\vec{v}^T$ es $(1/\sqrt{1.41}, 1/\sqrt{1.41})$ y se cumple la Eq. (39). El mismo procedimiento en $\vec{v}$ con su valor de λ_2 .

Los coeficientes a_{ij} de los $\vec{v}$ se denominan como *cargas factoriales* y representan la correlación entre el eigenvector y la variable (estandarizada) (Tabla 14), y los eigenvalores indican la dispersión o cantidad total de varianza de todas las variables del modelo explicado por el eigenvector.

Tabla 14 Matriz de los factores normalizados

	$\vec{v}_1$	$\vec{v}_2$
Variable	$(\lambda_1 = 0.92)$	$(\lambda_2 = 0.08)$
p	$0.707 (a_{p1})$	$-0.707 (a_{p2})$
q	$0.707 (a_{q1})$	$0.707 (a_{q2})$

Los eigenvectores se expresan como la combinación lineal de las dos variables originales, de modo que $\bar{v}_1 = 0.707p_j + 0.707q_j$ y $\bar{v}_2 = -0.707p_j + 0.707q_j$, donde $j = 1 (p_1, q_1), 2 (p_2, q_2), \dots, j (p_j, q_j)$ observaciones (estandarizadas). Estas fórmulas corresponden a la transformación lineal de los ejes originales y su representación en un sistema cartesiano orienta la interpretación de las cargas factoriales (Fig. 32).

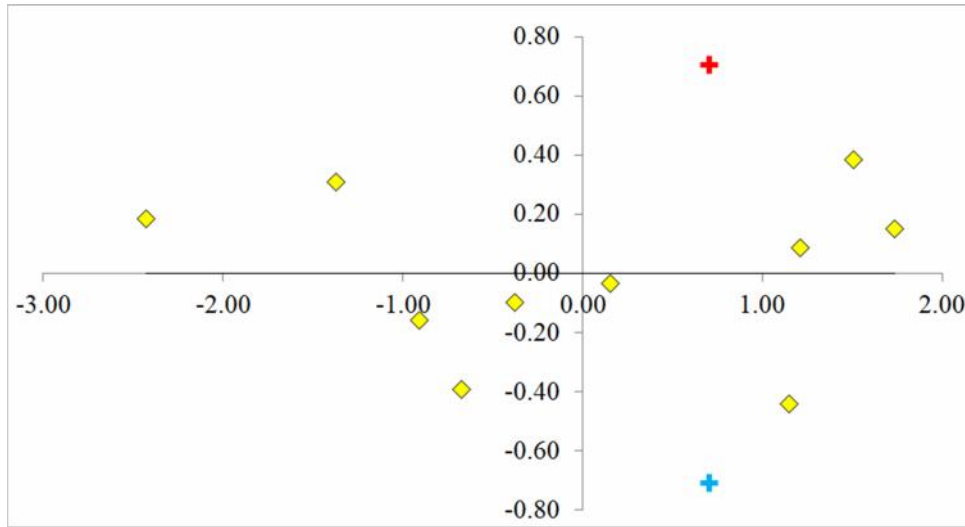


Fig. 32 Gráfico 2-D formado por las observaciones (amarillo) de cada variable por medio de dos coordenadas que miden los coeficientes de correlación de dicha variable con los dos componentes, $\bar{v}_1$ en el eje horizontal y $\bar{v}_2$ en el eje vertical. Las variables p y q están representadas por los puntos en azul y rojo, respectivamente. Sean las observaciones muestras de pozos y p y q SDT y $[Na^+]$, respectivamente. La mayoría de la varianza total en las variables se explica por el $\bar{v}_1$. La distancia de las variables respecto a los pozos ubicados en el cuadrante superior e inferior del lado derecho indica que las concentraciones en éstos son elevadas

En esta etapa del proceso, la extracción de los eigenvectores sobre las variables se efectuó mediante el ACP, de modo que $\bar{v}_1$ y $\bar{v}_2$ corresponden al *primer y segundo componente principal*, respectivamente (Tabla 14). Existen tres criterios para seleccionar el número de componentes: (1) gráfico de sedimentación o de *codo*, en el cual se retienen todos los componentes antes de la ruptura entre la pendiente de los λ_n vs. n -componentes; (2) n -componentes que expliquen $>80\%$ de la varianza y (3) los n -componentes asociados a eigenvalores >1 (Kaiser, 1960). Para este ejemplo, la reducción de estas dos variables se reduce al $\bar{v}_1$, que explica la mayor variabilidad de

los datos, con el 96% de información (Tabla 15). Como regla, m número de componentes debe ser menor al número de p variables ($m \ll p$).

Tabla 15 Varianza total explicada por los eigenvalores

	λ	% de varianza (λ_1/λ_T)	% de varianza acumulativa
$\bar{V}_1$	1.92	96	96
$\bar{V}_2$	0.08	0.04	100
λ_T (varianza total)	2.00		

Para entender los constructos que subyacen a los datos, que explique por qué unas variables se relacionan más con unos que con otros, se aplica el modelo teórico de AF. El método se basa en determinar m factores que expliquen la mayor parte de la varianza común o compartida para n variables. La relación de la proporción de varianza común se expresa por el coeficiente de correlación de determinación r^2 de Pearson. Al analizar solamente la varianza común, se eliminan los *unos* (1) de la diagonal principal se la matriz R^n , que reflejan la varianza específica de cada variable, y se substituyen por las denominadas *comunalidades*, que son estimaciones de la varianza de cada variable que tienen en común con los demás.

Sea la matriz $R^{2 \times 2}$ de cargas del ejemplo anterior. Las cargas se reajustan al multiplicar dichos valores por la raíz cuadrada de su λ eigenvalor (Tabla 16). El proceso de reajuste de la matriz factorial como resultado del ACP se le conoce como *método de ACP* y es el más utilizado para extraer el número de factores que puedan representar a las variables originales. Existen diversos métodos, cana uno de ellos con sus ventajas e inconvenientes (véase en Costello & Osborne, 2005).

Tabla 16 Matriz de carga factoriales transformados de cada componente, con la respectiva variable

	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$
Variable	($\lambda_1 = 0.92$)	($\lambda_2 = 0.08$)
p	$0.707 \cdot \sqrt{\lambda_1} = 0.98$	$-0.707 \cdot \sqrt{\lambda_2} = -0.20$
q	$0.707 \cdot \sqrt{\lambda_1} = 0.98$	$0.707 \cdot \sqrt{\lambda_2} = 0.20$

Estas nuevas cargas factoriales sufren otra transformación ortogonal, de los cuales existen diferentes rotaciones (véase en Yong & Pearce, 2013). La rotación ortogonal aplicada por excelencia en estudios de la calidad del agua subterránea es la *varimax* (Kaiser, 1958), el cual minimiza el número de variables con cargas factoriales altas en cada factor, simplificando la interpretación de los factores. La expresión matemática se define mediante la Eq. (41).

$$V = p \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^p \frac{a_{ij}^2}{h_j} - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^p \frac{a_{ij}^2}{h_j}^2; h_j = \sum_{i=1}^k a_{ij}^2 F_n \quad (41)$$

Donde a_{ij} corresponden a las cargas factoriales transformadas de la variable i para la observación j , y h_j es la comunalidad, que corresponde a la suma de los cuadrados de las a_{ij} cargas factoriales del F_n factor. La rotación varimax es un método iterativo y para determinarla se emplean, entre otros, los paquetes informáticos previamente mencionados. Finalmente, se procede a la desnormalización de las cargas factoriales rotadas, multiplicando la a_{ij} carga de cada F_n factor por la raíz cuadrada de la h_j comunalidad. De este modo, cada una de las p variables es función de un número m de factores comunes latentes ($m \ll p$) no correlacionados que explican las covarianzas, más el U_j de especificidad (Tabla 17).

Tabla 17 Matriz del modelo factorial

	F_1	F_2	Comunalidad	Especificidad
Variable	$(\lambda_1 = 0.92)$	$(\lambda_2 = 0.08)$		
p	0.55 (a_{p1})	-0.83 (a_{p2})	1.00	0
q	0.83 (a_{q1})	-0.55 (a_{q2})	1.00	0

La especificidad es el término opuesto a la comunalidad, debido a que expresa el U_j factor específico de cada variable que escapa a los factores comunes; por tanto, $U_j = 1 - h_j$. Los criterios para retener el número m de factores corresponden a los previamente mencionados para el ACP.

Por tanto, el modelo matemático del AF se define como $X_i = a_{i1}F_1 + a_{i2}F_2 + \dots + a_{in}F_n + U_j$. Del ejemplo anterior, el modelo se expresa para cada variable $p = 0.55F_1 - 0.83F_2 + 0$ y $q = 0.83F_1 - 0.55F_2 + 0$.

Las cargas factoriales de las observaciones se pueden calcular por diversos métodos, entre los que desatacan el de *Barlett*, *Anderson-Rubin* y el de regresión; este último expresado mediante la Eq. (42) (véase en de la Fuente, 2011; Yong & Pearce, 2013).

$$b_j F_n = \sum_{j=1}^k A_{x_{ij}}^T - \mu_j \frac{a_{ij}}{\sqrt{\lambda_n}} \quad (42)$$

Donde b_{ij} es la carga factorial rotada de la muestra j en el F_n factor, x_{ij} es el valor original de la variable i para la muestra j y μ_j la media para esa variable, a_{ij} es la carga factorial normalizada (Tabla 14) y λ_n es el respectivo eigenvalor del n eigenvector. Sustituyendo en la Eq. (42), la

carga factorial de la primera muestra del ejemplo de la matriz $A^{2 \times 10}$ en F_1 y F_2 equivale a -2.75 y 4.59.

$$-2.75F_1 = (3-6.6) \left(\frac{0.707}{\sqrt{1.92}} \right) + (5-6.8) \left(\frac{0.707}{\sqrt{1.92}} \right) \quad ; \quad 4.59F_2 = (3-6.6) \left(\frac{-0.707}{\sqrt{0.08}} \right) + (5-6.8) \left(\frac{0.707}{\sqrt{0.08}} \right)$$

La interpretación de los factores señala identificar las variables y observaciones cuyas cargas factoriales sean elevadas (>0.7) y, para efectos prácticos, la proyección de las variables y observaciones sobre los ejes factoriales (Fig. 33) ayudan a descubrir la estructura latente del respectivo factor.

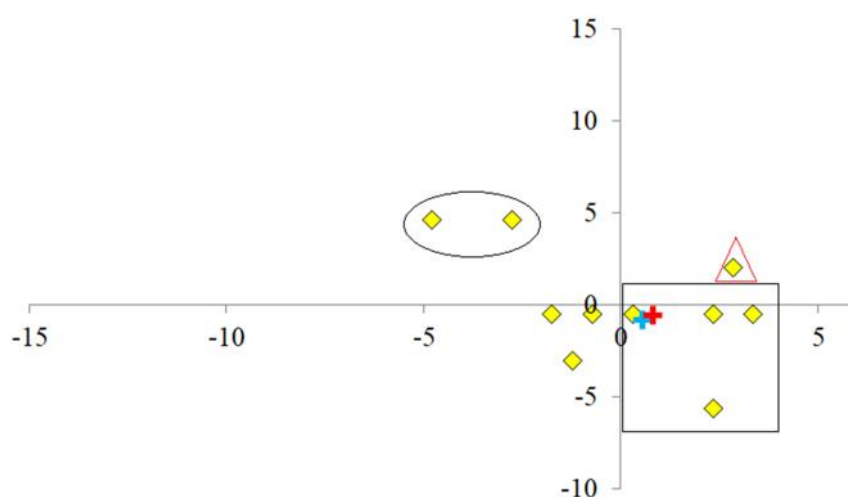


Fig. 33 Gráfico 2-D resultado del AF Q- y R-mode, formado por las observaciones (*amarillo*) por medio de dos coordenadas que miden los coeficientes de correlación de dicha variable con los dos factores, F_1 en el eje horizontal y F_2 en el eje vertical. Las variables p y q están representadas por los puntos en *azul* y *rojo*, respectivamente. Las observaciones en el *rectángulo* tienen una relación significativa con el F_1 , tanto que las señaladas dentro del *círculo* en F_2 . La muestra dentro del *triángulo* está correlacionada en ambos factores. Las variables cerca del origen tienen correlaciones reducidas en ambos factores

El AF es adecuado si el coeficiente de correlación parcial; es decir, las correlaciones entre pares de los factores retenidos –eliminando la influencia del resto- son próximas a cero, dado que los factores deben estar intercorrelacionados entre sí. Para comparar las magnitudes de los coeficientes de correlación parcial y, así, cuantificar la factibilidad del modelo se utiliza la media de adecuación de la muestra KMO de la Eq. (43), propuesta por Kaiser-Meyer-Olkin (Cerny & Kaiser, 1977).

$$KMO = \frac{\sum_{j \neq 1} \sum_{i \neq 1} r_{ij}^2}{\sum_{j \neq 1} \sum_{i \neq 1} r_{ij}^2 + \sum_{j \neq 1} \sum_{i \neq 1} r_{ij(p)}^2} \quad (43)$$

Donde r_{ij} es la correlación simple y $r_{ij(p)}$ es el coeficiente de correlación parcial entre las variables X_i y X_j , eliminado la influencia del resto de las variables. Si la suma de los coeficientes de correlación parcial elevados al cuadrado entre todos los pares de variables es menor en comparación con la suma de los coeficientes de correlación simple al cuadrado, entonces el índice *KMO* estará próximo a uno y el AF es factible. Pero si se obtienen valores bajos con el índice *KMO*, entonces las correlaciones entre pares de variables no pueden ser explicadas por las otras variables y, por lo tanto, no es factible llevar a cabo el análisis factorial. Esto se debe a que cuando las variables independientes tienen factores comunes, el coeficiente de correlación parcial entre pares de variables es bajo al eliminarse los efectos lineales de las otras variables. Los valores de $KMO \geq 0.5$ se consideran aceptables (Suárez, 2007). El valor de *KMO* del ejemplo anterior es de 0.45, lo que indica que la muestra no es apropiada y que por lo tanto es inaceptable la aplicación del análisis factorial.

La muestra es determinante para la interpretación del análisis factorial y ésta debe ser representativa. Como regla general, el tamaño de la muestra debe ser cinco veces mayor que el número de variables. En la bibliografía se citan varias opiniones sobre el tamaño de la muestra. Tabachnick & Fidell (2012) sugieren un mínimo de 300 observaciones, tanto que Hair *et al.*, (1995) recomiendan un número mayor a 100. Varios libros de texto (i.e Gorsuch, 1983; Pett *et al.*, 2003; Tabachnick & Fidell, 2012) citan el trabajo de Comrey (1973), quienes consideran que una muestra representativa contienen al menos 1000 casos. No obstante, se ha señalado que incluso 50 casos pueden ser adecuado para el análisis factorial (Sapnas & Zeller, 2002).

En relación al modelo de mezcla *EMMA* (véase en punto 2.2.2.4.1), el ACP representa un método objetivo para medir una gran cantidad de trazadores en las aguas subterráneas, por sobre los necesarios para realizar dicho modelo. Este se resuelve substituyendo en las Eqs. (23) a (28) en términos de las proyecciones ortogonales de las cargas factoriales a_{ij} de cada observación y end-members, en lugar de sus concentraciones.

La incorporación del número de trazadores en el modelo es discutido y varía dependiendo del estudio. Varias investigaciones se basan en seleccionar aquellas variables con comportamiento

relativamente conservativo, exhibiendo un coeficiente de determinación $r^2 > 0.5$ ($p < 0.01$) (Barthold et al., 2011 y referencias citadas). La retención de m componentes principales y la determinación de n de end-memebers se basan en dos criterios: (1) considerar m componentes que expliquen cada uno al menos $1/(n \text{ solutos})$ de la varianza de los datos (Joreskog et al., 1976) y en conjunto una varianza $> 90\%$ (Laaksoharju et al., 1999) y (2) la cantidad de end-memebers equivale a m componentes retenidos más uno; p.ej. tres end-members describen un modelo de mezcla con dos componentes principales. En términos gráficos, las proyecciones de las muestras en el espacio cartesiano deben quedar rodeadas por las proyecciones de los end-members.

Con base en Christopherse & Hopper (1992) y James et al., (2006) existen tres reglas para establecer la bondad de ajuste del modelo *EMMA*: (1) un patrón aleatorio de los residuales (de la proyección ortogonal) versus la concentración de las muestras originales, (2) coeficiente de determinación de $r^2 > 0.9$ entre las predicciones respecto a los datos medidos de las proyecciones originales y ortogonales y (3) un sesgo relativo (*RB*, por sus siglas en inglés) $< 15\%$ entre los valores originales de end-members versus sus proyecciones ortogonales. Con respecto a este último, el ajuste se realiza mediante las Eq. (43)

$$RB = \frac{\sum_{i=1}^n a_{ij} - x_{ij}}{\mu_j * n} \quad (44)$$

Donde x_{ij} representa los datos crudos de cada i muestra del j soluto, μ_j es el promedio de cada soluto, a_{ij} es el valor del soluto en el espacio proyectado (la carga factorial transformada al valor original o crudo) y n es el número de observaciones. El *RB* indica que tan desplazado está el centro de la nube de datos de la proyección en el espacio ortogonal (Hopper, 2003).

CAPÍTULO 3: MARCO LEGAL MEXICANO Y ENFOQUE INTEGRADO PARA EL USO DE AGUA RESIDUAL TRATADA EN EL VALLE DE MANEADERO

3.1 Metodología

Se realizó una revisión bibliográfica de los instrumentos jurídicos y de gestión de los tres órdenes de gobierno vinculados al uso de ART. Los instrumentos jurídicos se encuentran disponibles en el portal del Congreso de la Unión (2018) y los de gestión en el portal denominado como “Gobierno en un solo punto” (2018). Con base en sus disposiciones, se asociaron las instituciones competentes de velar por las normativas respectivas, tomando en cuenta la jerarquía del orden jurídico en el derecho mexicano, comenzando con la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos, hasta los instrumentos de política pública federal, estatal y municipal. Derivado del conocimiento de las competencias institucionales y normatividad aplicable, se investigó el desarrollo de la ejecución del uso de ART en el valle de Maneadero de forma descriptiva. Con el fin de comparar las estrategias que fortalecen la gestión del ART del caso de estudio, se revisaron y compararon los criterios internacionales. Considerando los principios de la GIRH y las guías nacionales e internacionales, se proponen mejoras para el aprovechamiento de las ART a nivel local. Parte de la información cualitativa se obtuvo a partir de datos proporcionados por funcionarios de la CONAGUA, la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Ensenada (CESPE) y el Comité Técnico de Aguas Subterráneas (COTAS) del acuífero de Maneadero, quienes se reconocen como las instituciones y los actores clave en el contexto del uso de ART en el valle de Maneadero.

3.2 Resultados

3.2.1 Contexto y jerarquización de los instrumentos jurídicos y de gestión para el reúso de aguas residuales tratadas en el valle de Maneadero

El marco legal del agua se fundamenta en la fracción quinta del artículo 27 de la Constitución Política, que señala los tipos de cuerpos de agua y las condiciones para que las aguas consideradas como federales puedan ser de jurisdicción estatal o privadas. A través del artículo 115, la Constitución faculta a los municipios para la prestación de los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento y atribuye a nivel federal lo relacionado con el aprovechamiento, distribución y control de las aguas nacionales. Los instrumentos jurídicos y de gestión son los

que definen las bases para dichos fines, con la participación de las entidades federativas, municipales y de la ciudadanía. Los instrumentos jurídicos son los documentos que expresan las obligaciones exigibles, como son las leyes y sus reglamentos de los diferentes niveles de gobierno aprobadas por la legislatura nacional; tanto que los instrumentos de gestión son las herramientas que contienen la información válida y confiable de situaciones específicas para facilitar la toma de decisiones. Estos instrumentos se sintetizan en la Fig. 34 para el acuífero de Maneadero, con las competencias institucionales respectivas del orden nacional, estatal y municipal, vinculados a los diferentes tipos de agua: agua residual, agua residual tratada, agua subterránea y agua marina, con fines público urbano, agrícola, de recarga artificial e incidental del acuífero y la descarga a bienes nacionales.

El aprovechamiento del agua para fines público urbano y agrícola, de recarga artificial e incidental y de descarga a bienes nacionales (suelo y cuerpos de agua) se jerarquiza en tres niveles y dos categorías que son los instrumentos jurídicos y de gestión. Con relación a los instrumentos jurídicos, existen siete leyes federales en el primer nivel, diez instrumentos (tres reglamentos federales, cinco leyes estatales, un reglamento estatal y un reglamento municipal) en el segundo nivel y seis normas en el tercer nivel. Los instrumentos de gestión se jerarquizan en el tercer nivel, de los cuales existen dos federales, dos estatales y uno municipal. Adicionalmente, se consideraron el PMI (2003), el Programa Integral de Agua de Ensenada (2008) y el Programa Integral del Agua del municipio de Ensenada (2010) debido a que, si bien no publicados de manera oficial, se ejecutaron obras de infraestructura recomendadas en dichos planes para el aprovechamiento de ART.

Jerarquías	Instrumentos jurídicos		Organismos competentes
Base	Constitución Federal	Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos (Art .27, Art. 115-III)	Ejecutivo Federal
1 ^{er} nivel	Leyes federales	Ley de Aguas Nacionales (LAN)	CONAGUA
		Ley Federal de Derechos Ley de Planeación Ley de Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA)	SEMARNAT CONANP
		Ley Orgánica de la Armada de México	Secretaría de Marina
		Ley Agraria	Procuraduría Agraria
		Ley General de Salud	Secretaría de Salud
		2 ^{do} nivel	Reglamentos federales
Reglamento Interior de la SEMARNAT	CONANP y PROFEPA		
Leyes estatales	Ley de Comisiones Estatales de Servicios Públicos Baja California		
	Ley de Protección al Ambiente del estado de Baja California		Gob. del Estado
	Ley de Desarrollo Agropecuario del estado de Baja California		SEDAGRO
	Ley Orgánica de la Administración Pública del estado Baja California		SPABC
	Ley de Ingresos del estado de Baja California para el ejercicio 2017		CESPE
Reglamento estatal	Reglamento Interno de la Secretaría de Fomento Agropecuario		SEDAGRO
Reglamento municipal	Reglamento para el Control de la Calidad Ambiental del Municipio de Ensenada		Gob. Municipal
3 ^{er} nivel	Normas		NOM-001-SEMARNAT-1996: Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas o bienes nacionales. NOM-003-SEMARNAT-1997: Límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reúsen en servicios públicos. NOM-014-CONAGUA-2003:Requisitos para la recarga artificial de acuíferos con agua residual tratada NOM-127-SSA1-1994: Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. NOM-230-SSA1-2002: Requisitos sanitarios de los abastecimientos de agua para uso y consumo humano. NOM-179-SSA1-1998: Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y consumo humano, distribuida por sistemas de abastecimiento público.
		Instrumentos de gestión	
	Ordenamientos complementarios	Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2013-2018 Programa Nacional Hídrico 2014-2018 Programa Hídrico Regional Visión 2030 (Región Hidrológico-Administrativa I Península de Baja California) Plan Estatal de Desarrollo de Baja California 2014-2019 Plan Municipal de Desarrollo de Ensenada 2017-2019	
Documentos no publicados por la Federación			
Programa Integral del Agua del municipio de Ensenada (PIAME, 2010) Programa Integral de Agua en Ensenada (PIAE, 2008) Plan de Manejo Integrado (PMI, 2003) para el Acuífero de Maneadero, B.C.			

Fig. 34 Jerarquización del marco legal de los tres niveles de gobierno y competencias orientados al uso de agua residual tratada

3.2.2 Análisis de los instrumentos jurídicos y de gestión vinculados al uso del ART en el valle de Maneadero

Se revisaron y analizaron un total de 17 instrumentos jurídicos, cinco instrumentos de gestión, el PIAME (2010), el PIAE (2008) y el PMI (2003) (Fig. 34) vinculados al aprovechamiento del ART en México, con base a lo dispuesto en cada uno de sus artículos sobre la descarga en bienes nacionales (suelo y agua), recarga de acuíferos, uso de las ART y aprovechamiento de las aguas subterráneas para uso agrícola y público urbano. El uso de las ART está incorporado legalmente en la LAN y en su Reglamento. Con relación a las descargas, la Ley Federal de Derechos clasifica los tipos de cuerpos receptores (ríos, arroyos, acuíferos, esteros y suelos agrícolas) y señala que el contribuyente debe contar con los permisos de descargas, cumplir con las cuotas para las descargas, verificar la calidad de las ART de acuerdo a las normas respectivas y declarar trimestralmente a la CONAGUA la calidad de éstas. La alineación de los objetivos en torno al uso de ART para los diferentes fines debe basarse en la Ley de Planeación.

En materia de prevención y contaminación del recurso hídrico, la LGEEPA refiere el controlar las descargas de aguas residuales, así como las que por cualquier medio se infiltren en el subsuelo, y reitera que las infiltraciones deben satisfacer las normas oficiales mexicanas (NOMs) y lo que determine la SEMARNAT. En adición, establece el carácter obligatorio de la realización y presentación del correspondiente Estudio de Impacto Ambiental, e incluye el inventario de emisiones de descargas de los efluentes al ambiente. Respecto al riego agrícola con ART, la LGEEPA indica que se deben promover acciones para la reglamentación de los cultivos y prácticas de riego. Para el caso de las descargas de ART hacia el mar, la Ley Orgánica de la Armada de México establece que son atribuciones de la Armada de México intervenir en la prevención y el control de la contaminación marítima, sin perjuicio de las atribuciones de la CONAGUA.

Por su parte, la Ley Agraria señala que se debe disponer de un reglamento interno del ejido en lo relativo al aprovechamiento de las aguas ejidales, que incluya la distribución, tarifas y transmisiones de derecho. En este caso, las aguas ejidales son las aguas del acuífero, que son aprovechadas para fines agrícolas y uso doméstico urbano. Con respecto a éste último, el uso de ART para riego y descargas sobre los arroyos puede propiciar la recarga del acuífero y

afectación de pozos domésticos, por lo que la Secretaría de Salud, a través de la Ley General de Salud, debe vigilar y certificar la calidad del agua acuífero.

El Reglamento Interior de la CONAGUA menciona las atribuciones de las instituciones competentes en lo relativo al tratamiento, descarga y al uso de las ART, incluyendo realizar y mantener los inventarios de las descargas. Por otra parte, el Reglamento Interior de la SEMARNAT atribuye a la Dirección General del Sector Primario y Recursos Naturales Renovables el incorporar tecnologías para el uso de ART y a la PROFEPA el vigilar y evaluar las descargas a los cuerpos receptores. Asimismo, señala que la CONANP debe coordinarse con la SEMARNAT para proteger los humedales de importancia internacional, como lo es el Estero de Punta Banda y los arroyos que desembocan en este.

En el ámbito estatal, la Ley de Comisiones Estatales de Servicios Públicos de Baja California establece que los servicios de agua y saneamiento quedan sujetos a la regulación municipal. La Ley de Protección al Ambiente del Estado de Baja California y la Ley Orgánica de la Administración Pública del Estado de Baja California especifican que es facultad de la Secretaría de Protección al Ambiente del Estado de Baja California (SPABC) el prevenir y controlar las descargas a los cuerpos receptores, y que la integración y actualización de los registros de descargas le corresponde al municipio.

La Ley de Desarrollo Agropecuario del Estado de Baja California establece que la Secretaría de Desarrollo Agropecuario (SEDAGRO) debe promover la explotación racional y eficiente del agua del acuífero. Con relación al ART, el Reglamento Interno de la SEDAGRO indica que le compete al Departamento de Fortalecimiento Agrícola el dictaminar métodos para su aprovechamiento con fines de riego agrícola. En ese sentido, la Ley de Ingresos del Estado establece las tarifas para el cobro de derechos por el uso de las ART. Con respecto a las aguas residuales derivadas de los sistemas de alcantarillado, el Reglamento para el Control de la Calidad Ambiental del Municipio de Ensenada reitera que es de competencia municipal el prevenir y controlar la contaminación a cuerpos receptores, y especifica que la Secretaría de Administración Urbana y el organismo operador del agua potable (CESPE) determinará las aguas residuales que en función de sus características sean susceptibles de reutilización.

Respecto a los instrumentos de gestión, el Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2013-2018 puntualiza la necesidad de vigilar el cumplimiento de las descarga y el Programa Nacional Hídrico 2014-2018 el realizar acciones para incrementar la recarga de acuíferos. El Programa Hídrico Regional Visión 2030 especifica el promover el intercambio de la PTARN para el uso agrícola en el valle de Maneadero, de manera que para el 2030 se establezca el equilibrio del acuífero. Con respecto a los planes en Baja California, el Plan Estatal de Desarrollo 2014-2019 menciona el aprovechar las ART utilizando siempre la línea morada para la conducción de las mismas, en tanto que el Plan Municipal de Desarrollo de Ensenada 2017-2019 señala como línea de acción el gestionar el uso adecuado de agua tratada en el municipio. En términos generales, el PMI (2003), el PIAE (2008) y el PIAME (2010) identifican como oportunidad la infiltración de ART y dentro de sus proyectos y objetivos estratégicos señala a la entidades académicas como la Universidad Autónoma de Baja California (UABC) y al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), junto con la CESPE y/o CONAGUA para llevar a cabo estudios geohidrológicos y de balance hídrico, analizar el marco jurídico en relación al tratamiento, disposición y reúso de las aguas residuales, formular un proyecto piloto de recarga inducida de ART, elaborar un reglamento para el uso eficiente y reciclamiento del recurso agua y desarrollar escenarios asociados con el impacto de fenómenos del cambio climático.

En suma, en México existe una diversidad de instrumentos jurídicos y de gestión pública, así como instituciones competentes, que representan las reglas, los recursos y los actores que condicionan o facilitan la implementación de proyectos tendientes al uso de ART para riego agrícola. Además del objetivo de reducir el deterioro de la cantidad y la calidad del agua del acuífero debido a la sobreexplotación, así como revertir su contaminación por intrusión mariana, la existencia de esos marcos permitió la aplicación del proyecto de uso del ART para riego agrícola en el valle de Maneadero.

3.2.3 Criterios internacionales en el uso de ART para riego agrícola y recarga artificial

Los criterios internacionales para el uso de ART representan una excelente guía que pudiese contribuir a mejorar la propia normatividad y las prácticas agrícolas en México. Las principales guías sobre el reúso de las aguas residuales para riego son las directrices de la WHO (2006) y FAO (1992). En general, los países que tienen leyes y políticas sobre el uso de las aguas

residuales han tomado como referencia lo establecido en la EPA, en términos de la clasificación por tipos de uso, y las directrices de la WHO y de la FAO en lo relacionado con los límites máximos permisibles de algunas sustancias. De la revisión de las regulaciones y guías existentes en el marco internacional, en la Tabla 1 se resumen en cinco fases los aspectos generales considerados para el manejo y aprovechamiento del ART, con fines de riego agrícola e infiltración de acuíferos.

Tabla 18 Fases asociadas a los criterios a nivel internacional en el uso del ART, con fines de riego agrícola e infiltración de acuíferos

Fases	Criterios
Preparación	Conformación del equipo técnico.
	Recopilación y análisis de información (cartografía, exploración geofísica, permisos ambientales, datos y estadística, aspectos sociales y económicos y culturales).
	Identificación y análisis de las competencias institucionales a nivel nacional, regional y local.
	Identificación de los actores de los diferentes sectores.
	Diseño de estrategias y técnicas de consulta y participación.
Diagnóstico	Alcances de la planeación (objetivos, actividades y productos).
	Caracterización de la situación actual y futura, que incluya la delimitación de las zonas de interés y redes de monitoreo; caracterización geológica, hidrológica, hidráulica y geofísica, así como en la disponibilidad y calidad química (compuestos inorgánicos y orgánicos persistentes) y biológica (bacterias y virus nocivos) del agua subterránea; modelaciones y evaluación de la capacidad de filtración del subsuelo.
	Análisis costo-beneficio (tipo de tratamiento y calidad, cantidad, conducción y distribución del ART) para fines agrícolas (tipo de cultivo, régimen de riego diario y estacional, sistema de riego, permeabilidad del suelo y módulos de consumo de riego) y recarga artificial (método de recarga y recuperación, volumen de agua a utilizar, pérdidas en el sistema y estratificación residencial).
	Construcción de escenarios, incorporando los componentes de incertidumbre.
	Mapas de vulnerabilidad, con base en las variables del componente natural del suelo-agua y de la incertidumbre.
	Identificación de riesgos que incluya (1) las actividades potencialmente contaminantes, (2) inventarios de fuentes potenciales de carga contaminante al subsuelo, (3) perímetros de protección de pozos, (4) una matriz de interacción de la carga contaminante, (5) riesgos por agotamiento, que parte de la fase la relación entre oferta-demanda, (6) riesgos por usos de suelo y (7) riesgos por obstrucción del suelo como agente filtrante.
	Diagnóstico participativo, a partir de la implementación de las técnicas de participación definida en la fase de preparación.
Formulación	Integración de los objetivos, responsables, resultados esperados, las estrategias económicas, tecnológicas, institucionales, de investigación, sociales y normativos en los planes y programas.
	Fuentes de financiamiento y capacidad técnica de las instancias competentes.
	Priorización de los programas de proyectos, p.ej. relacionados con la protección a la salud pública y ambiente, abastecimiento y calidad del recurso hídrico, conflictos sociales y sostenibilidad del acuífero.
	Integración de los indicadores que permitan conocer la situación de forma continua,

	asociados a las metas (indicadores de producto), a las actividades (indicadores de gestión), al ambiente y a los efectos a largo plazo.
Ejecución	Ejecución de proyectos y de las estrategias de coordinación institucional.
Seguimiento y evaluación	Revisión del cumplimiento de los planes operativos y de las acciones, de la ejecución de programas (cronogramas y presupuesto), de los logros de los objetivos propuestos (evaluación de indicadores) e implementación y/o ajuste de las estrategias propuestas.

3.2.4 Modelo conceptual y legal del ciclo del agua en el valle de Maneadero

En el valle de Maneadero se entrelazan diferentes elementos naturales y sociales relacionados con el agua, que implican cuatro tipos de destinos del agua vinculados al marco legal: (1) descargas de aguas residuales a bienes nacionales (suelo y cuerpos receptores de agua), (2) recarga incidental del acuífero (ART, agua residual y flujo subterráneo); (3) aprovechamiento de ART para riego agrícola y (4) aprovechamiento del acuífero para fines público urbano. Para un mejor entendimiento, se elaboró un modelo conceptual de los diferentes tipos de flujo de agua (residual, tratada, subterránea y marina) y su contexto con el marco legal (Fig. 35 y Tabla 19).

Ley de Planeación LGEEPA	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i> <i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i> <i>f, g</i>	<i>l, m, n, o</i> <i>l, m, n, o</i>	<i>d, f, g</i> <i>d, f, g</i>	<i>p</i>	<i>q</i>
Ley Orgánica Armada de México		<i>j, k</i>					
Ley Agraria						<i>p</i>	
Ley General de Salud							<i>q</i>
Reglamento de la LAN	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>		<i>d, f, g</i>	<i>p</i>	<i>q</i>
Reglamento Interior de la CONAGUA	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>				
Reglamento Interno de la SEMARNAT	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>	<i>l, m, n, o</i>	<i>d, f, g</i>		
LCESPBC	<i>a, b, c</i>						<i>q</i>
Ley de Protección al Ambiente del Estado de B.C.	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>	<i>l, m, n, o</i>	<i>otros</i>		
Ley de Desarrollo Agropecuario del estado de B.C.						<i>p</i>	
Ley Orgánica de la Administración Pública del estado de B.C.	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>	<i>l, m, n, o</i>	<i>d, f, g</i>		
Ley de Ingresos del estado de B.C. para el ejercicio 2017					<i>d, f, g</i>		
Reglamento Interno de la SEAGRO					<i>d, f, g</i>	<i>p</i>	
Reglamento control de la calidad ambiental de Ensenada		<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>	<i>l, m, n, o</i>	<i>otros</i>		
Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2013- 2018)	<i>a, b, c</i>	<i>d, e, h, i, j, k</i>	<i>f, g</i>				
Plan Nacional Hídrico (2014-2018)					<i>f, g</i>	<i>p</i>	
Plan Hídrico Regional Visión 2030					<i>g</i>		
Plan Estatal de Desarrollo de B.C. (2014-2019)					<i>d, f, g</i>		
Plan Municipal de Desarrollo de Ensenada (2014- 2016)					<i>d, f, g</i>		

Con base en el modelo conceptual del ciclo del agua en el valle de Maneadero y las letras de la Fig. 35 y Tabla 19, se puede observar lo siguiente:

La zona urbana de Maneadero tiene una cobertura parcial del sistema de alcantarillado para la descarga de aguas residuales y durante décadas se emplearon letrinas que contribuyeron a la recarga incidental por infiltración hacia el subsuelo y su contaminación (o). De acuerdo con la NOM-014-CONAGUA-2003, la recarga incidental está definida como aquella que es consecuencia de alguna actividad humana, como riego de jardines, fugas de agua en redes de distribución y alcantarillado, descargas de fosas sépticas e infiltraciones en canales de tierra, entre otros. Cabe destacar que la recarga incidental puede derivarse del riego (n) y la descarga de ART (l, m) hacia el acuífero que no está sujeta a la norma antes mencionada.

Las aguas residuales de la red de alcantarillado de la zona urbana de Maneadero descargan a la PTAR Maneadero (c), donde se tratan 7 L/s de aguas residuales. Por otro lado, las aguas residuales provenientes de la zona urbana de Ensenada descargan a las PTARN (a, b) donde se tratan, en promedio, de 316 a 441 L/s de aguas residuales en la PTARN y que posteriormente se mezclan con aguas ART de la PTAR el Gallo (d). Estas aguas residuales provienen principalmente de zonas habitacionales, comercios y en pequeña proporción de la industria, que descargan al sistema de alcantarillado. Desde la PTARN el agua fluye por la tubería morada y descarga a tres zonas receptoras: el valle agrícola (g), una propiedad ejidal adyacente al arroyo San Carlos (h) y el arroyo Las Ánimas (i). De acuerdo con CONAGUA, las descargas de las ART son empleadas para riego de especies nativas, por lo que no están sujetas a la NOM-014-CONAGUA-2003. El Océano Pacífico y el Estero de Punta Banda se consideran cuerpos receptores al recibir ART directamente de las PTAR (e, j) y del arroyo Las Ánimas (k), respectivamente.

El agua del acuífero es aprovechada para abastecer al valle agrícola (p), así como a la zona urbana de Maneadero y de Ensenada (q), y por ello los pozos de abasto de agua potable deben cumplir con la norma NOM-0127-SSA1-1994. Asimismo, se debe preservar la calidad del agua en los sistemas de abastecimiento para consumo humano con base a las normas NOM-230-SSA1-2002 y NOM-179-SSA1-1998. La NOM-001-SEMARNAT-1996 aplica para los flujos d, f, g, h, i, y la NOM-003-SEMARNAT-1997 refiere el reúso de contacto directo e indirecto, así como al cumplimiento en lo referente a embalses naturales y artificiales para riego agrícola de la NOM-001-SEMARNAT-1996.

Los instrumentos de gestión marcan las directrices del gobierno (federal, estatal y municipal) y operan por región hidrológica durante su periodo de administración. En este sentido, el aprovechamiento de ART para el riego agrícola en Maneadero y descarga en bienes nacionales (suelo y agua) debiese obedecer a la aplicación de estos instrumentos de gestión, con estricto apego a los instrumentos jurídicos de acuerdo a su jurisdicción y competencia.

3.2.5 Ejecución del aprovechamiento de ART en el valle de Maneadero

La síntesis de los sucesos más importantes que se desarrollaron en torno al uso de las ART en Maneadero se describe en la Fig. 36.

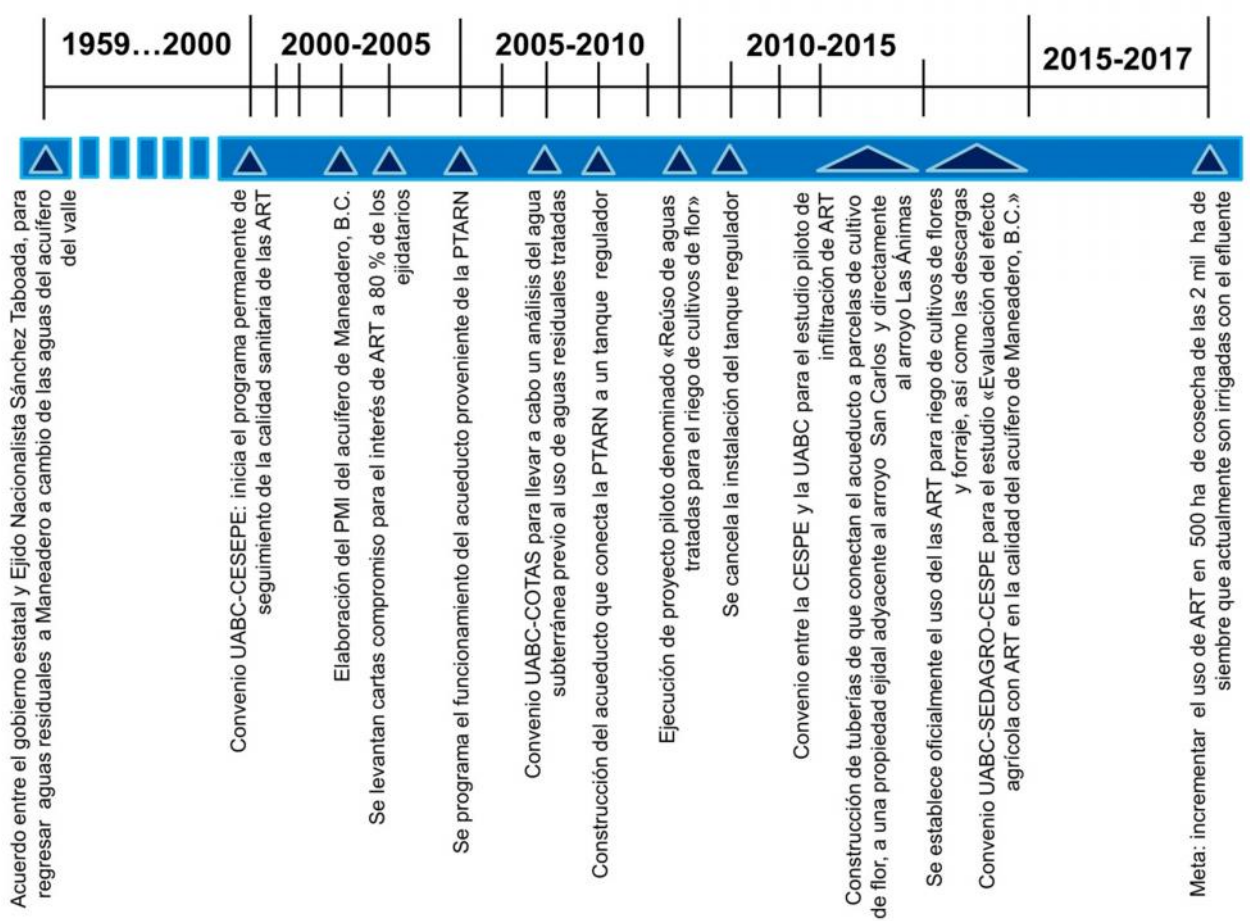


Fig. 36 Síntesis de los acontecimientos más relevantes en torno al uso de las ART en el valle de Maneadero

En diciembre de 1959 el Gobierno Estatal y el Ejido Nacionalista Rodolfo Sánchez Taboada firmaron un acuerdo en el que se estableció regresar el agua tratada a Maneadero, sin cobro, a

cambio de las aguas limpias extraídas del valle para el uso de los residentes de Ensenada. Durante la administración del Dr. Elpidio Berlanga de León (1959-1962) se construyó el acueducto hacia el Ejido Sánchez Taboada para trasladar la aguas residuales con fines de aprovechamiento para riego (CESPE, 2017). Sin embargo, durante una tormenta en 1985 el acueducto se dañó y no fue reparado. Cincuenta y cinco años más tarde, cuando ocurrió una crisis del agua, finalmente el gobierno retomó el cumplimiento de dicho acuerdo.

Como una manera de vigilar la calidad del ART para riego agrícola, entre 2000 - 2012 estuvo vigente un convenio entre la UABC y CESPE para analizar de forma permanente la calidad del ART de la PTARN y en el cuál se estableció que más del 90% de las muestras de ART analizadas en esa época cumplían con la normatividad mexicana (Mendoza-Espinosa *et al.*, 2004), lo que facilitó la decisión de usar las ART para riego agrícola en zonas que ya no eran productivas y para frenar la contaminación por intrusión marina.

En 2004, la SEDAGRO levantó cartas compromiso para el interés del uso de ART al 80% de los ejidatarios y en 2005 la CESPE programó la construcción del acueducto proveniente de la PTARN. En 2007, la UABC y el COTAS (Maneadero) firmaron un convenio de colaboración para llevar a cabo durante un año el análisis de la calidad del agua subterránea, con énfasis en zonas previstas para riego y sitios de recarga con ART. Con la intención de irrigar los campos agrícolas con ART, se recomendó continuar con los estudios de calidad del agua subterránea. De manera particular, se sugirió detener la extracción de agua subterránea en las zonas tentativas de riego, evaluar el impacto del aporte por nitratos del efluente y realizar pruebas de riego con ART en zonas específicas. A pesar de que los análisis bacteriológicos revelaron estar por debajo de los límites máximos permitidos en la norma oficial mexicana, se planteó continuar con dichos estudios antes y durante el riego con ART. No obstante dichos estudios no se reiniciaron sino hasta el 2014.

En 2008, el Gobierno del Estado de Baja California construyó una tubería morada de 14 km de longitud, que conecta a la PTARN a un tanque de redistribución de 2,000 m³ en el sur del valle, con una inversión de alrededor de 70 millones de pesos (Mendoza-Espinosa & Daesslé, 2012). El objetivo era abastecer alrededor de 80 L/s de ART a parcelas colindantes (CESPE, 2017). Sin embargo, dicha infraestructura no se utilizó debido a que se esperaba el financiamiento de los agricultores para conectar el depósito y pagar por el ART.

En 2014, con una nueva administración, se reunieron representantes de CONAGUA, CESPE, SEDAGRO y la UABC, así como directivos del ejido, para acordar el envío a Maneadero de 120 L/s de ART, sin costo para los ejidatarios, y así rehabilitar 200 ha de cultivos de flores y forraje. En este rubro se estipuló a la CONAGUA como entidad responsable y a la CESPE como la parte ejecutora. Dos meses después, se efectuó un Foro del Agua, realizado por la Cámara Nacional de la Industria de la Transformación (CANACINTRA), delegación Ensenada y se expuso, entre otros, la importancia del uso de ART para fines agrícolas y de recarga de acuíferos, siempre y cuando se realizaran los análisis correspondientes por parte de los investigadores.

En junio de 2014, finalmente, se inauguraron 4 km de tubería secundaria, con una inversión de 890 mil pesos para conducir ART desde la línea morada principal colocada en 2008 hacia estanques de almacenamiento para riego. Adicionalmente, se construyeron dos líneas secundarias de conducción a partir de la línea principal del 2008, que desde entonces descargan ART intermitentemente sobre el lecho del arroyo Las Ánimas y en una parcela ejidal adyacente al Arroyo San Carlos (Fig. 1). Actualmente solo se reutiliza una quinta parte del volumen total de ART de la ciudad de Ensenada para cultivos de flores y forraje en el valle de Maneadero.

3.3 Discusiones

En el análisis de la ejecución del aprovechamiento del ART en el valle de Maneadero, se encontró que existen discrepancias con base en lo estipulado en el marco legal en términos de la Ley de Planeación y la LAN. El PMI (2003), el PIAE (2008) y el PIAME (2010) se elaboraron en parte como resultado de los esfuerzos por parte de las autoridades en utilizar las ART para riego agrícola y llevar a cabo un estudio *in situ* de recarga artificial en Maneadero. Sin embargo, dichos planes no se publicaron oficialmente, y si bien exhiben las responsabilidades de las instancias competentes en cada parte del ciclo del agua de acuerdo al modelo conceptual e incluso se establecieron presupuestos, no se ejecutaron todas las recomendaciones que podrían constituir un enfoque integral del reúso del ART, por lo que el gasto para su elaboración resultó en un mero ejercicio del gobierno. Los académicos de la UABC aportaron conocimientos significativos con relación en la caracterización del ART y el acuífero y participaron de manera continua en esfuerzos locales para la administración y gestión del agua. Desde el 2000 hasta el 2012 se caracterizó la calidad del ART de la PTARN y se concluyó que la mayoría cumplía con la normatividad, sugiriendo el estudio de otras variables tales como el cloro residual, los

compuestos orgánicos y los niveles de infiltración, así como de un monitoreo estricto para evitar repercusiones ambientales y a la salud pública (Mendoza-Espinosa *et al.*, 2004). Daesslé *et al.* (2005) analizaron la calidad del agua del acuífero y reportaron el deterioro de las aguas subterráneas por nitratos, excediendo tres veces el límite máximo permisible establecido en la norma mexicana del agua para uso y consumo humano. Este estudio motivó la preocupación de los ejidatarios en Maneadero para hacer un uso correcto de las ART en riego agrícola. En ese sentido, Waller-Barrera *et al.* (2009) señalaron la importancia que tiene el uso de las ART en Maneadero para la sustentabilidad del valle agrícola y de la ciudad de Ensenada y Daesslé *et al.* (2014) recomendaron considerar la recarga y riego agrícola con ART.

El riego agrícola con ART en Maneadero se implementó en respuesta a la demanda de los agricultores por reutilizar las ART, considerando los hallazgos de las investigaciones en cuanto a la calidad del ART y ciertas acciones estipuladas en el PMI (2003), pero no como resultado de un proceso de planeación integrativa y prospectiva de carácter oficial, que incluyera un análisis sobre las implicaciones para el acuífero, la zona costera o la salud pública como se recomendó en los estudios de la UABC. Si bien de acuerdo a funcionarios de CESPE existe la autorización para riego y descargar las aguas tratadas por parte de la CONAGUA, se desconoce la existencia de una Evaluación de Impacto Ambiental, como lo establece la LGEEPA (art. 28, sección V, LGEEPA de 1988, reformada en 2018), con relación a los flujos de ART hacia el Estero de Punta Banda y de las posibles infiltraciones derivadas de las descargas y riego con ART. Se desconoce también la participación en este proceso de algunas instancias competentes del primer y segundo nivel jerárquico (Fig. 34) como son la Secretaría de Salud, Secretaría de Marina, CEA, SPABC y la SEMARNAT.

La calidad de las descargas de ART se analiza por la CESPE a través de la NOM-001-SEMARNAT-1996 y NOM-003-SEMARNAT-1997, y los análisis se reportan a la CONAGUA mensual y trimestralmente, con base a lo dispuesto en la Ley Federal de Derechos. La calidad del agua del acuífero para uso público urbano debe cumplir con lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994, bajo la certificación de la Secretaría de Salud. De acuerdo a comunicación personal con la CESPE, no se mide la totalidad de los parámetros establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 para evaluar la calidad del agua del acuífero para uso público urbano. A pesar de que se analizan los SDT, las concentraciones exceden el límite máximo permisible marcado por dicha

norma, lo que implicaría la imposición de sanciones a las disposiciones de la Ley y demás ordenamientos jurídicos aplicables, en su ámbito de competencia. Por otra parte, la normatividad mexicana de ART excluye varios criterios sugeridos por las guías y normas internacionales para evaluar la calidad de las aguas tratadas con fines agrícolas y de recarga, como son la presencia de virus patógenos y contaminantes orgánicos persistentes. La obediencia de la normatividad es mínima y posiblemente las restricciones económicas y técnicas impiden el desempeño en este rubro.

Con relación a las tarifas que permitan recuperar los cargos de operación de las PTAR, la LAN, la Ley Federal de Derechos y la Ley de Ingresos del Estado de Baja California estipulan una cota de 4.10 pesos mexicanos por metro cúbico como el pago de derechos por el aprovechamiento de las ART. No obstante, en el acuerdo firmado en 1959 el gobierno estatal se comprometió a regresar el volumen total de ART a Maneadero, sin cobro, a cambio de las aguas extraídas del valle. En la actualidad, existe un acuerdo verbal entre CESPE y COTAS para que las aguas tratadas se entreguen sin cobro. Sin embargo, falta aclarar la duración de dicho acuerdo. Sólo la CESPE lleva a cabo el monitoreo de la calidad del ART y el COTAS reporta el deterioro de la calidad del ART distribuida en Maneadero para riego agrícola. Por ello, es importante contar con un esquema de monitoreo de calidad por terceros; por lo que es recomendable que sean los usuarios agrícolas los que asuman el costo por los servicios de monitoreo.

Debido a la restricción de la NOM-001-SEMARNAT-1996 sobre el riego con ART de hortalizas para consumo crudo, resulta inviable regar el valle de Maneadero con el volumen total de ART de la PTARN. Sin embargo, existen planes por parte de los productores de aumentar la cobertura de riego con ART, con la posibilidad de proporcionar un tratamiento avanzado al ART para incluso regar hortalizas. Ante la insuficiencia de recursos económicos destinados al mantenimiento a las instalaciones de la PTARN para mejorar la calidad del ART, en la actualidad la mayor parte de su descarga se destina hacia el mar y al arroyo Las Ánimas.

Por las razones anteriores, se argumenta que el riego y la descarga de ART en el valle de Maneadero se ejecutó bajo un enfoque técnico-operativo de gestión tradicional, debido a que la decisión se basó en políticas de inversión para la infraestructura (Ej. la construcción de los acueductos y de redes de distribución desde la PTARN hacia los sitios de descarga), ignorando al menos tres ejercicios de planeación entre los sectores pertinentes (PMI, PIAE, PIAME),

omitiendo la formulación de prácticas agrícolas con el ART y de proyectos de recarga para mejorar su calidad y disponer del efluente para uso doméstico. En el PMI (2003) se señaló que el gobierno del estado considera que el ART de la PTARN aún no tiene la calidad requerida para ejecutar una infiltración, por lo que posiblemente esta sea una de las razones por la que no existen proyectos para llevar a cabo una recarga artificial del acuífero. Sin embargo, la recarga artificial mediante el tratamiento suelo-acuífero (Dillon, 2005) y la dilución del agua subterránea originaria representan una alternativa viable para mejorar adicionalmente la calidad del ART y evitar riesgos a la salud pública y el ambiente. Gilabert-Alarcón *et al.* (2018) estudiaron la capacidad adsorbente del subsuelo y la ventaja de este fenómeno de mejorar la calidad de las ART e identificaron el deterioro de la calidad del acuífero de Maneadero causada en gran parte por la infiltración de lixiviados de basureros y aguas residuales de letrinas. Estas recargas representan un componente significativo a la calidad del agua subterránea y del balance hídrico, por lo que debió ser considerada atendiendo las regulaciones de protección a la salud pública y cuerpos receptores.

Los planes hídricos publicados por la Federación (Fig. 34) incluyen acciones relacionadas con los servicios públicos de agua potable, alcantarillado, saneamiento y reutilización de las aguas residuales. Sin embargo, el contenido de estos temas es limitado, particularmente en torno a las escalas espacio-temporal y en la definición de indicadores e instancias de seguimiento y evaluación para alcanzar los objetivos y estrategias en el aprovechamiento de las ART. En relación con la incertidumbre, Morales-Santos (2012) señala que, a pesar de que los instrumentos de gestión plantean el carácter prioritario la implementación de estrategias ante los efectos adversos de variabilidad y cambio climático, no se ha avanzado en igual magnitud en la política pública, como si se ha hecho a nivel internacional.

El artículo 15 de la LAN refiere que la planificación hídrica es de carácter obligatorio para la GIRH. La consulta y participación de los grupos organizados de usuarios en la toma de decisiones en lo relativo a las aguas subterráneas se efectúa por medio de las asociaciones de usuarios, los COTAS y los Comités y Consejos de Cuenca. Sin embargo, estos últimos son reconocidos como organismos de consulta y no como usuarios público-urbanos, debido a que no conforman asociaciones civiles para entrar en el régimen fiscal de la propiedad de aguas (Hernández-Cruz, 2016). Más aun, el régimen fiscal de la CONAGUA no es compatible con el

agua de las tierras comunales, ejidales y privadas, y en la Ley Agraria no se especifica si son también las aguas subterráneas. El artículo 27 Constitucional faculta al Ejecutivo Federal reglamentar la extracción y obras artificiales sobre las aguas del subsuelo cuando lo exija el interés público o se afecten otros aprovechamientos. Pero el desconocimiento de la sociedad civil y la falta de la representación legítima de los usuarios en la planificación hídrica limitan o excluyen su consenso y participación con la autoridad en la toma de decisiones locales.

Si bien el riego con ART en Maneadero se acordó y consultó con los agricultores, se ejecutó 55 años después ante la urgente necesidad de abastecimiento de agua que condujo a la presión de los agricultores sobre el gobierno municipal y estatal para disponer del ART. La opinión se limitó a los agricultores, sin considerar al público en general con respecto a la reutilización de las ART e, incluso, a la posibilidad de mejorar la calidad del ART para permitir su reutilización para diferentes usos. Por lo anterior, la validación y el compromiso por parte de los organismos competentes con los diferentes sectores es concebida en el contexto de “caja negra” en donde, de acuerdo con Torres (1995), se ignora cómo se toman las decisiones sobre la gestión del agua local y se excluye la opinión ciudadana en general en los asuntos políticos, lo que impide conocer las dimensiones y dinámicas operativas vinculadas a la ejecución de las descargas y riego con ART.

Las experiencias internacionales coinciden en que el éxito de las prácticas de reúso del ART se debe a que los procesos analíticos y operativos se han ejecutado bajo el modelo de la GIRH, considerado principalmente cuatro criterios: (1) el conocimiento técnico, como resultado de una investigación interdisciplinaria, (2) el cumplimiento de los atributos de los organismos competentes, (3) la inclusión de escenarios de impacto adversos del hombre y del cambio climático y (4) a la aceptación y valoración de las ART a través de la vinculación participativa entre los distintos sectores. La GIRH está presente en la LAN como objetivo rector en la planificación hídrica mexicana, por lo que sus mecanismos debieron ser aplicados antes de ejecutar el riego y las descargas con ART en el valle de Maneadero. Si bien la GIRH permite elegir soluciones factibles en el largo plazo, su aplicabilidad y eficiencia dependerá de la confianza, el compromiso y el conocimiento compartido entre las autoridades locales y los distintos sectores.

3.4 Conclusiones

El saneamiento de las aguas residuales y su aprovechamiento forma parte de los servicios de agua en México, por lo que es necesaria una gestión integral que incorpore planes a largo plazo, basados en diagnósticos contextuales y escenarios (prospectiva) para el manejo de las ART. El marco legal del país refiere el modelo de GIRH como objetivo rector de la planificación hídrica, lo que implica considerar el marco legal y de gestión relacionada con el agua, no solo directamente del sector del agua, sino también de otros sectores que tienen implicaciones en el sector del agua. Los servicios de agua y saneamiento, tratamiento, descargas y reúso de las aguas residuales están regulados por diversos instrumentos jurídicos, de gestión y normas que estipulan artículos, líneas de acción y procedimientos, respectivamente, así como la distribución de funciones y atribuciones de los organismos competentes. No obstante, el contenido de estos temas es limitado, particularmente en torno a las escalas espacio-temporal, al desarrollo de escenarios ante los efectos adversos del hombre y del cambio climático, y en la definición de indicadores e instancias de seguimiento y evaluación en el manejo de las aguas tratadas.

En el caso del valle de Maneadero, el uso del ART para fines de riego agrícola e infiltración, representa una opción estratégica para mejorar el suministro de agua y su ejecución debió incorporar una planificación actualizada del recurso en apego a todos los términos del marco legal y los principios de la GIRH. Al no hacerlo de esta forma, el uso de las ART enfrenta desafíos técnicos, legales, institucionales y socioeconómicos que no se deben soslayar, especialmente cuando existe evidencia científica de una posible contaminación del agua subterránea. En ese sentido, solamente los académicos han sido constantes en recomendar que se realicen estudios para determinar los posibles efectos del ART en la salud pública y ambiental en general. Con relación a la opinión pública, los hechos demuestran que el aprovechamiento de las ART en Maneadero se implementó con limitada participación de los diferentes sectores. Por lo tanto, se concluye que la decisión de utilizar las ART en Maneadero fue resultado de la ausencia de un enfoque integrador (inclusivo, informado, corresponsable), lo que puede suscitar posibles conflictos por los usos del ART o sus impactos negativos.

CAPÍTULO 4 EFECTOS POR LA DESCARGA DEL AGUA RESIDUAL TRATADA EN EL ACUÍFERO COSTERO DE MANEADERO

4.1 Metodología

El muestreo de las aguas subterráneas se limitó a la zona aluvial del valle y la selección de los pozos se basó en su accesibilidad y distribución relativamente uniforme, incluyendo aquellos cercanos a las zonas agrícolas y sitios de descarga. Para caracterizar la hidrogeoquímica del sistema acuífero y distinguir el efecto del ART, los procedimientos analíticos incluyeron los parámetros fisicoquímicos del agua, las determinaciones de las concentraciones de los iones y de nutrientes (nitratos y fosfatos), así como de los isótopos estables del agua y del nitrato.

Para determinar la variación espacial de la calidad de las aguas subterráneas, y los cambios en la composición interanual del agua subterránea, interanual se colectaron 57 muestras de agua subterránea de pozos de abastecimiento en abril de 2016 y para diferenciar los sitios de muestreo de acuerdo con la influencia espacial se colectaron repetidamente de 18 a 20 pozos adyacentes a las descargas de ART durante temporadas de lluvia y sequía (Noviembre de 2015, Abril de 2016, Marzo de 2017 y Agosto de 2017) (Fig. 37). Las muestras se recolectaron después de bombear durante 10 minutos. Esto se hizo para eliminar el agua subterránea que pudiera estar almacenada en las tuberías. El ART se colectó de los sitios de descarga en los arroyos de San Carlos y Las Ánimas, en un estanque de irrigación y en un sitio del arroyo Las Ánimas (RW-B) inundado por ART. Todas las muestras se filtraron con 0.45 μm de Milipore®, se colocaron en envases de polietileno estériles y se transportaron y preservaron a una temperatura de 4°C. Solamente aquellas para el análisis de nutrientes se congelaron. Las muestras para análisis de cationes se acidificaron con ácido nítrico (HNO_3) de grado de metal traza 0.1 N.

Para todas las muestras, se determinaron in situ el pH, la temperatura y la conductividad eléctrica (CE) usando una sonda multiparámetro YSI6600. Los sólidos disueltos totales (SDT) se calcularon con base en el factor de conversión de 0.65 a partir de la CE y la temperatura. Los cationes (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+}) se determinaron usando el instrumento Agilent 8800 ICP-MS (Agilent Technologies, Japón) y los aniones (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} -P y Br^-) se analizaron por ión de cromatografía (ICS 5000, Thermo Scientific) con un supresor de autorregeneración Anión Dionex (Dionex ARS-400 4 mm). La dureza se estimó de acuerdo con Todd (1980) y las

concentraciones de HCO_3^- y CO_3^{2-} por titulación con ácido sulfúrico (HCl) 0.5N. El nitrato (NO_3^- -N) se midió con un analizador de flujo Skalar San Plus y el boro (B^-) por Espectrómetro de Emisión Óptica de Plasma Acoplado (ICP-OES).

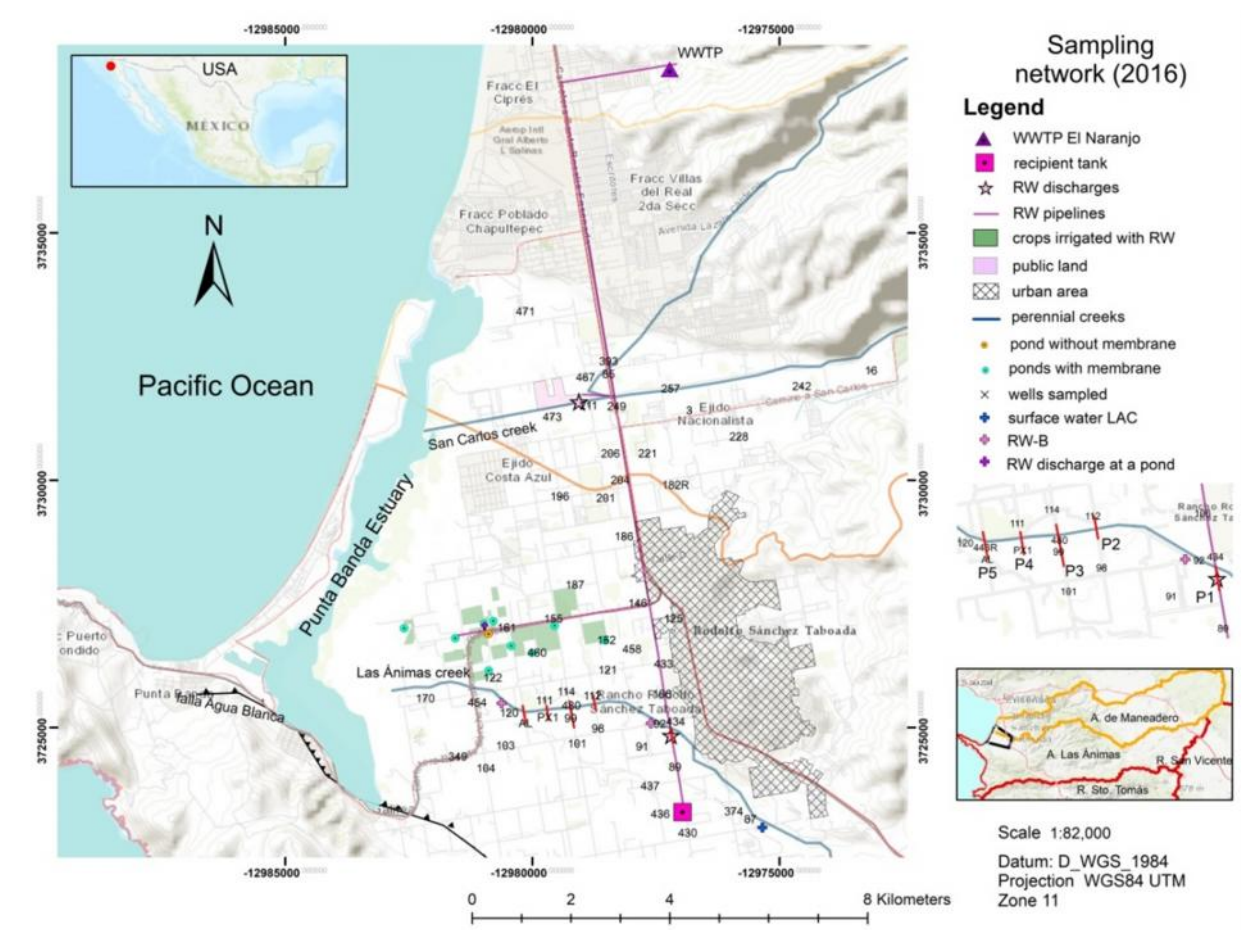


Fig. 37 Ubicación de las muestras colectadas, de los sitios de descarga de ART y los cinco perfiles de tomografía de resistividad eléctrica sobre el arroyo Las Ánimas (perfiles P1-P5)

Para cationes y aniones, la desviación estándar relativa de las muestras replicadas fue inferior al 3% y el error de balance iónico (Eq. [11]) fue menor a $\pm 5\%$. Adicionalmente, se consideraron las pruebas analíticas de error descritas por Hounslow (1995).

Los análisis de isótopos $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ se realizaron mediante un analizador de isótopos de agua (2130, Picarro Inc., Santa Clara, USA) con una precisión de $\pm 0.2\text{‰}$ para $\delta^2\text{H}$ y $\pm 0.04\text{‰}$ para $\delta^{18}\text{O}$. Los isótopos del nitrato se analizaron con una combinación GasBenchII/delta V plus (Thermo) utilizando el método desnitrificador para la determinación simultánea de $\delta^{15}\text{N}$ y $\delta^{18}\text{O}$

en el gas de medición N_2O , producido por una reducción controlada de la muestra de nitrato (Sigman *et al.*, 2001; Casciotti *et al.*, 2002). La desviación estándar de la medición fue de ± 1.6 ‰ para $\delta^{18}O$ y ± 0.4 ‰ para $\delta^{15}N$. Todas las composiciones isotópicas estables se reportan en partes por mil (‰) con respecto a sus estándares internacionales correspondientes (V-SMOW para $\delta^{18}O$ y δ^2H , y AIR para $\delta^{15}N$).

4.1.1 Análisis hidrogeoquímicos

Los tipos de composición del agua y procesos hidrogeoquímicos fueron examinados por los métodos gráficos Piper y Stiff utilizando el programa Diagrammes Versión 6.5 (Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, 2017). La caracterización hidroquímica se complementó con la estimación de los índices cloro-alcalinos, CAI-1 y CAI-2, con base en Custodio & Llamas (1996). El equilibrio químico en las aguas se calculó con los índices de saturación (*SI*, por sus siglas en ingles), con respecto a cinco minerales (anhidrita, calcita, dolomita, yeso y halita) mediante el código PHREEQC (Pakhurst & Appelo, 1999) del programa Diagrammes Versión 6.5 (Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, 2017). La fracción de agua de mar (f_{sw}) en el agua subterránea se estimó normalizando dicha contribución con respecto a la mezcla conservativa agua dulce-agua de mar (Eq. [12]), y las deltas iónicas (Δ_i) con base en las Eqs. (13) y (14). El sistema acuífero recibe agua dulce de los arroyos San Carlos y Las Ánimas; por lo tanto, se consideraron como end-members las muestras del pozo 242 y del arroyo Las Ánimas (etiquetada como LAC y colectada durante una temporada de lluvias). La mezcla con ART se determinó mediante el modelo 3-EMMA, utilizando las concentraciones de Cl^- y los isótopos $\delta^{18}O_{H_2O}$ (*C*) de cada muestra (C_s) y los end-members de agua de mar (C_{sw}), el ART (C_{rw}) y los dos end-members de agua dulce (C_{fw}) en las Eqs. (23)-(28). Adicionalmente, se empleó el modelo 3-EMMA basado en análisis de componentes principales (ACP), con base en Christophersen & Hooper (1992) y Barthold *et al.* (2011), siguiendo el mismo conjunto de Eqs. (23)-(28). La idoneidad del agua subterránea para fines de uso doméstico se evaluó con base en el índice de contaminación sintética (*SPI*, por sus siglas en ingles) de acuerdo con la Eqs. (45) - (47) (Gautam *et al.*, 2015).

$$K = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{S_i}} \quad (45)$$

$$W_i = \frac{K}{S_i} \quad (46)$$

$$I = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i} * W_i \quad (47)$$

donde I representa el índice de contaminación sintética, C_i es la concentración media de la variable, S_i es el valor estándar de la WHO (2011), W_i es el coeficiente de peso y K la constante de proporcionalidad.

Los niveles freáticos y la dirección del flujo se modelaron con base en los niveles estáticos del 2016 proporcionados por el COTAS Maneadero. La distribución regional de los valores de SPI , las concentraciones de los SDT y el nivel del agua subterránea se modelaron con el programa ArcGIS versión 10.2 (ERSI, 2017). Para ello, se utilizó la interpolación espacial geoestadística *Kriging*, con base en la metodología descrita por Machiwal & Madan (2015). El fundamento teórico de los modelos geoestadísticos se describen en Isaaks & Srivastava (1989) y Kitanidias (1997). La dirección de flujo se modeló con las herramientas de ArcHydro (AHGW) (AQUAVEO, 2016).

4.1.2 Estadística multivariada

La agrupación de los distintos grupos de aguas subterráneas se asoció mediante el método jerárquico *Q-mode*. La similaridad entre los datos transformados se calculó con la distancia euclídea, mientras que el método Ward (1963) se utilizó para estimar las distancias entre los vínculos de los grupos. Estos procedimientos estadísticos se determinaron utilizando el programa STATISTICA versión 12 (Statsoft Inc., 2013) y el arreglo metodológico se realizó con base en Cloutier *et al.*, (2008). El análisis constituyó una matriz de 58 datos con 12 variables: pH, dureza, iones mayoritarios (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}), iones minoritarios (Br^-) y nutrientes (NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P). El boro y los isótopos estables del agua se excluyeron debido a que registraron una baja comunalidad de <0.5 y su varianza no se comparte con las otras variables. La comparación de la hidrogeoquímica entre los grupos se analizó con base en la estadística descriptiva y la prueba no paramétrica Kurskal-Wallis. La prueba no paramétrica Mann-Whitney U se empleó para detectar diferencias significativas entre grupos específicos bajo el rechazo de la hipótesis nula (H_0 = no hay diferencias significativas ente los grupos). Adicionalmente, se consideró la distribución regional de las muestras agrupadas.

El análisis factorial *Q*- y *R-mode* se emplearon para identificar los posibles procesos que afectan el sistema acuífero (Singh *et al.*, 2004; Ledesma-Ruiz *et al.*, 2015) y evidenciar el efecto del ART en la composición del agua subterránea. El análisis del componente principal se seleccionó como método de extracción y se aplicó el método varimax de rotación ortogonal para reducir la contribución de variables de menor importancia y, así, facilitar la interpretación de la extracción de factores (Yidana *et al.*, 2010). El número óptimo de factores se seleccionaron con base en los criterios del gráfico de sedimentación y de Kaiser (Kaiser, 1960) y la prueba Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) se utilizó para validar la idoneidad de los datos del análisis factorial (Dimitrov, 2012; Hair *et al.*, 2010).

4.1.3 Geofísica

El flujo del ART en el subsuelo a lo largo del arroyo Las Ánimas se evaluó midiendo cinco líneas de tomografía de resistividad eléctrica, desde el sitio de descarga hasta adyacente a la costa (Fig. 37). Dos de estos perfiles se estudiaron en 2011, antes de la descarga de ART (Daesslé *et al.*, 2014) y se midieron para su comparación. Las mediciones se realizaron en octubre de 2016 utilizando los arreglos de Dipolo-Dipolo, Schlumberger y Wenner de 28 electrodos espaciados a 10 m de distancia, formando una longitud total de 270 m para cada perfil geoelectrico. Dependiendo del nivel de ruido, se empleó el modelo de Schlumberger y/o Dipolo-Dipolo y/o Wenner e, incluso, Dipolo-Dipolo reverso para asegurar la calidad de los datos y los modelos eléctricos. Solamente un perfil se superpuso en 90 m en para obtener una longitud total de 450 m. Los perfiles geoelectricos se midieron con el equipo SUPER STING R1/1P. La inversión conjunta de los datos y las imágenes de resistividad se realizaron con el método desarrollado por Pérez-Flores *et al.* (2011).

4.2 Resultados

4.2.1 Interpolación espacial de los datos

Con base en la validación cruzada del programa ArcGIS, el método geoestadístico *Ordinary Kriging* ajustó el mejor modelo de interpolación de los valores de *SPI*, *SDT* y niveles freáticos, con un coeficiente de determinación r^2 entre los valores pronosticados y medidos de 0.85, 0.60 y 0.92, respectivamente. Los niveles freáticos en 2016 variaron de -8 a 21 m sobre el nivel del mar (msnm) con una dirección general del flujo de aguas subterráneas desde la costa y cuesta abajo a

lo largo de los lechos de los arroyos hasta la sección central del acuífero, donde se encuentran dos conos de depresión (Fig. 38). La distribución espacial de los datos complementa los análisis hidroquímicos para una robusta interpretación.

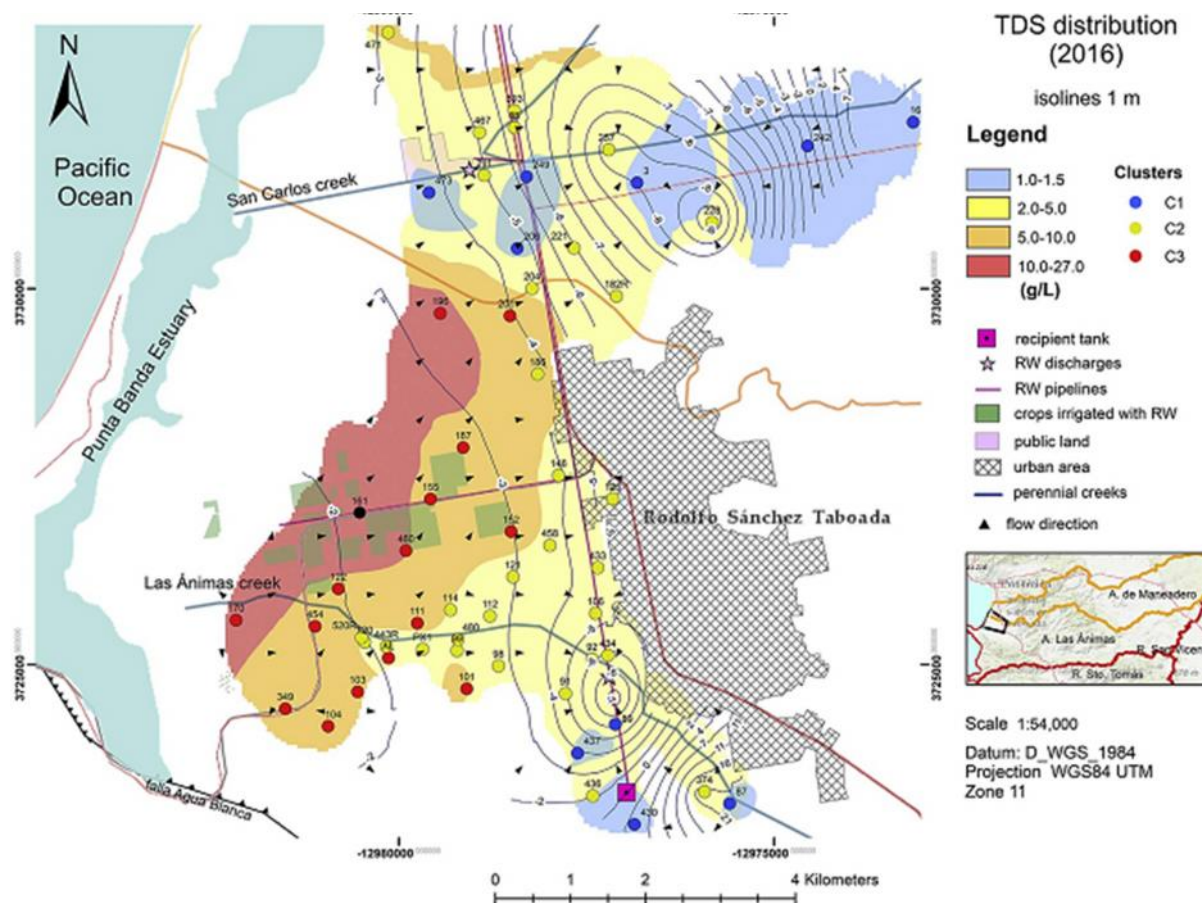


Fig. 38 Distribución regional de los SDT y los grupos del análisis jerárquico *Q-mode* en abril de 2016. Las isolíneas indican el nivel freático

4.2.2 Hidrogeoquímica del acuífero

Los análisis estadísticos de la composición química de las muestras de agua del acuífero colectadas en abril de 2016 se presentan en la Tabla 20. El análisis ANOVA ($p < 0.01$) muestra una heterogeneidad significativa de la calidad del agua, excepto en la temperatura y las concentraciones de HCO_3^- y B^- . Las concentraciones de SDT varían de 1080 a 26,950 mg/L, lo que indica la presencia de aguas salobres (1000-10000 mg/L de SDT) y aguas salinas (SDT > 10000 mg/L). Las concentraciones de los SDT e iones mayoritarios en aproximadamente el 80% de las muestras están por arriba de los máximos permisibles que estipula la WHO (2011) y

la norma mexicana NOM-127-SSA1-1994. La dureza del agua subterránea excede el límite permisible de 500 mg/L (excepto los pozos 242 y 3) y está clasificada como muy dura (Sawyer & McCarty, 1967). Las concentraciones de NO_3^- - N varían de 0.01 a 49.5 mg/L, con un promedio de 11 mg/L) y casi la mitad de las muestras exceden el límite para agua potable de 10 mg/L.

Tabla 20 Resumen estadístico de los datos hidrogeoquímicos e isotópicos del agua marina, SW (de Appelo y Postma, 2005; Wolfsberg *et al.*, 2009), agua residual tratada, RW ($\pm$ desviación estándar), y de las aguas dulces del arroyo Las Ánimas, LAC, y de los pozos muestreados (n = 57) de abril 2016. En la Fig. 38 se muestra la ubicación de los pozos

	WHO (2011)	NOM-127 (1994)	Media	Min	Max	Des	ANOVA ($p < 0.01$)	LAC	RW ^a Nov 2015	RW ^b April 2016	RW ^c Agost 2017	RW-B ^d Agost 2017	SW
pH	7-8.5; 9.2	6.5-8.5	7.1	6.6	7.7	0.2	0.00	7.4	7.0	7.2 $\pm$ 0.1	6.8 $\pm$ 0.6	7.6 $\pm$ 0.2	8.1
CE (μ S/cm)			6307	1438	38574	6043	0.00	562	4885	3982 $\pm$ 1143	4671 $\pm$ 455	4432	45000
SDT (mg/L)	500-1500	1000	4466	1080	26950	4221	0.00	470	3017	2691 $\pm$ 621	2886 $\pm$ 76	3663 $\pm$ 1088	35000
T ($^{\circ}$ C)			21.6	19.9	25	1.1	0.03	14.4	27.7	24.2 $\pm$ 0.76	26.9	22.4	20
Dureza (CaCO ₃ mg/L)	100-500	500	1947	484	6873	1307	0.00	307	889	1057 $\pm$ 113	915 $\pm$ 61	870 $\pm$ 222	6520
Na ⁺ (mg/L)	50-200	200	846	80	7903	1134	0.00	60	440	437 $\pm$ 363	536 $\pm$ 56	491 $\pm$ 155	11150
K ⁺ (mg/L)	12		5	3	21	3	0.00 ^e	4	23	27 $\pm$ 1.8	25 $\pm$ 3	21 $\pm$ 4	414
Ca ²⁺ (mg/L)	75-200		428	130	1131	2493	0.00	78	215	255 $\pm$ 29	223 $\pm$ 17	210 $\pm$ 55	415
Mg ²⁺ (mg/L)	50-150		214	34	1097	180	0.00	27	86	102 $\pm$ 10	87 $\pm$ 4	84 $\pm$ 21	1339
Cl ⁻ (mg/L)	200-600	250	2315	290	16191	2577	0.00	203	1005	1282 $\pm$ 105	1084 $\pm$ 32	981 $\pm$ 297	20066
HCO ₃ ⁻ (mg/L)			311	162	441	53	0.02	110	270	398 $\pm$ 27	401 $\pm$ 26	448	147
CO ₃ ²⁻ (mg/L)			153	80	217	26	0.02	54	133	196 $\pm$ 13	197 $\pm$ 13	220	72
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	200-400	400	370	92	2071	296	0.00 ^e	41	219	296 $\pm$ 32	240 $\pm$ 6	217 $\pm$ 49	2815
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	10	10	11.4	0	49.7	12.7	0.02			3 $\pm$ 0.25			7 $\times 10^{-5}$
Br ⁻ (mg/L)	6		6.1	0.90	54.1	8.7	0.00 ^e	0.68	2.0	2.3 $\pm$ 0.15	2.3 $\pm$ 0.46	2.1 $\pm$ 0.34	67.3
B ⁻ (μ g/L)	500		417	N.D.	836	189	0.04			878			4500
PO ₄ ³⁻ -P (μ g/L)			30	19	110	13	0.00 ^e			5140 $\pm$ 90			
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)			-5.6	6.6	-3.1	0.60	0.00	-6.0	-6.1	-6.8 $\pm$ 0.33	-5.8 $\pm$ 0.08	-5.5 $\pm$ 0.01	0.0 $\pm$ 1
$\delta^2\text{H}$ (‰)			-38.7	-45.6	-23.88	3.7	0.00	-38.2	-41.6	-48.7 $\pm$ 2.4	-41.5 $\pm$ 0.35	-40.2 $\pm$ 0.07	0.0 $\pm$ 5
<i>d</i> -excess (‰)			6.0	0.9	9.7	1.4	0.00	10.1	7.5	5.9 $\pm$ 1.4	5.2 $\pm$ 0.3	4.1 $\pm$ 0.1	-5.0
Na/Cl			0.57	0.27	0.94	0.94	0.01	0.46	0.78	0.72 $\pm$ 0.08	0.76 $\pm$ 0.08	0.77 $\pm$ 0.01	0.86

Br/Cl ($\times 10^{-3}$)	1.0	0.59	1.7	0.21	0.00	1.5	0.87	0.81	0.84	0.86	1.5
B/Cl ($\times 10^{-3}$)	1.4	N.D.	6.6	1.5	0.00			2.3			0.74
Ca/(HCO ₃ + SO ₄)	1.6	0.80	3.2	0.6	0.00	1.4	1.2	1.0±0.10	1.0±0.05	0.90±0.16	0.35
ΔNa	-18.0	-78.6	1.2	17.7	0.00 ^e	0	0.09	-2.7±1.9	-0.7±2.4	-0.2±0.46	0
Δ(Ca + Mg)	18.5	-0.24	59.5	13.0	0.00 ^e	0	6.6	8.2±1.9	6.6±1.1	6.4±2.6	0
CAI-1	0.43	0.09	0.72	0.12	0.00	0.53	0.20	0.26±0.1	0.22±0.1	0.21±0.01	
CAI-2	1.96	0.09	6.06	1.34	0.00	1.09	0.62	0.74±0.2	0.58±0.2	0.49±0.1	
f_{sw}	0.10	0.003	0.80	0.13	0.00 ^e	0	0.04	0.05±0.01	0.04	0.04	1
Ca/(Ca + Na) (%)	44	12	68	9	0.00	60	33	33±5	32±1	33±1	4
SI _D	0.51	-0.20	1.74	0.44	0.04	-0.68	0.24	0.94±0.15	0.22±0.94	1.5±0.01	0.93
SI _C	0.27	-0.14	0.87	0.21	0.21	-0.26	0.13	0.49±0.08	0.13±0.46	0.80	0.05
SI _A	-1.2	-1.8	-0.55	0.26	0.00	-2.2	-1.4	-1.3±0.06	-1.4±0.03	-1.4±0.02	-0.82
SI _G	-0.94	-1.55	-0.33	0.26	0.00	-1.9	-1.2	-1.0±0.06	-1.1±0.03	-1.2±0.03	-0.60
SI _H	-4.8	-6.06	-2.7	0.72	0.00	-6.6	5.0	-4.8±0.09	-4.9±0.05	-5.0±0.02	-2.5

f_{sw} fracción de agua de mar; *SI* índice de saturación y subíndices: D=dolomita, C=calcita, A=anhidrita, G= yeso and H=halita

N.D. no detectado.

^a RW ART del sitio de descarga adyacente al arroyo San Carlos.

^b RW ART del sitio de descarga en el arroyo Las Ánimas.

^c RW ART del sitio de descarga en el arroyo Las Ánimas y el estanque de sedimentación.

^d RW ART de un sitio inundando a lo largo del arroyo Las Ánimas.

^e Estimado por la prueba Kruskall-Wallis.

Los coeficientes de correlación ($p < 0.01$) de las variables transformadas se muestran en la Tabla 21. La correlación de la CE, dureza y SDT con Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- y Br^- así como entre estas las variables son las mayores y sus coeficientes de determinación son significativos ($r^2 > 0.7$). El pH se correlaciona negativamente con las variables antes mencionadas ($r^2 \approx 0.5$) y NO_3^- -N solo se correlaciona positivamente con HCO_3^- ($r^2 = 0.38$).

Tabla 21 Coeficientes de correlación r^2 ($p < 0.01$) de las variables en el agua subterránea (n = 57)

	pH	CE	SDT	Dureza	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	Br^-	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$	f_{sw}	HCO_3^-	CO_3^{2-}	NO_3^- -N
pH	1.00	-0.44	-0.44	-0.51	-0.41	-0.44	-0.53	-0.46	-0.46	-0.43	-0.44			-0.46			
CE		1.00	1.00	0.93	0.97	0.81	0.82	0.97	0.99	0.95	0.98	0.66	0.62	0.99			
SDT			1.00	0.93	0.97	0.81	0.82	0.97	0.99	0.96	0.98	0.66	0.61	0.99			
Dureza				1.00	0.84	0.72	0.96	0.97	0.94	0.85	0.90	0.64	0.60	0.94			
Na^+					1.00	0.79	0.69	0.92	0.97	0.97	0.98	0.65	0.61	0.97			
K^+						1.00	0.61	0.77	0.80	0.79	0.80	0.60	0.55	0.80			
Ca^{2+}							1.00	0.88	0.83	0.72	0.78	0.50	0.45	0.83			
Mg^{2+}								1.00	0.98	0.92	0.95	0.72	0.69	0.98			
Cl^-									1.00	0.96	0.99	0.67	0.62	1.00			
SO_4^{2-}										1.00	0.96	0.67	0.60	0.96			
Br^-											1.00	0.67	0.63	0.99			
$\delta^{18}\text{O}$												1.00	0.98	0.63			
$\delta^2\text{H}$													1.00	0.63			
f_{sw}														1.00			
HCO_3^-															1.00	1.00	0.38
CO_3^{2-}																1.00	0.38
NO_3^- -N																	1.00

Los resultados del análisis jerárquico para las muestras de abril de 2016 clasificaron las aguas subterráneas en tres grupos distintos en $D_{link}/D_{max} < 30$ (Fig. 39). Los diagramas de Stiff para cada grupo están basados en el promedio de las concentraciones de los iones mayoritarios y también se presentan en la Fig. 39. Las diferencias entre los tres grupos son significativas (Tabla 22) y están delimitadas geográficamente (Fig. 38). El clúster C1 (en azul) se caracteriza principalmente por los valores promedios más bajos e incluye diez pozos distribuidos adyacentes a la parte superior de los arroyos, donde los acuíferos se recargan y los SDT < 1500 mg/L. El end-member LAC también se incluye en C1. El clúster C2 (en amarillo) corresponde a muestras con SDT entre 1500 y 5000 mg/L y es probable que representen la mezcla de las composiciones C2 y C3. Las tres muestras de ART de los diferentes muestreos temporales están incluidas en C2. Los diagramas de Stiff para C2 y las ART son similares con los iones dominantes. El último grupo (C3, en rojo) se compone de las aguas subterráneas más cercanas a la costa, con los SDT > 5000 mg/L.

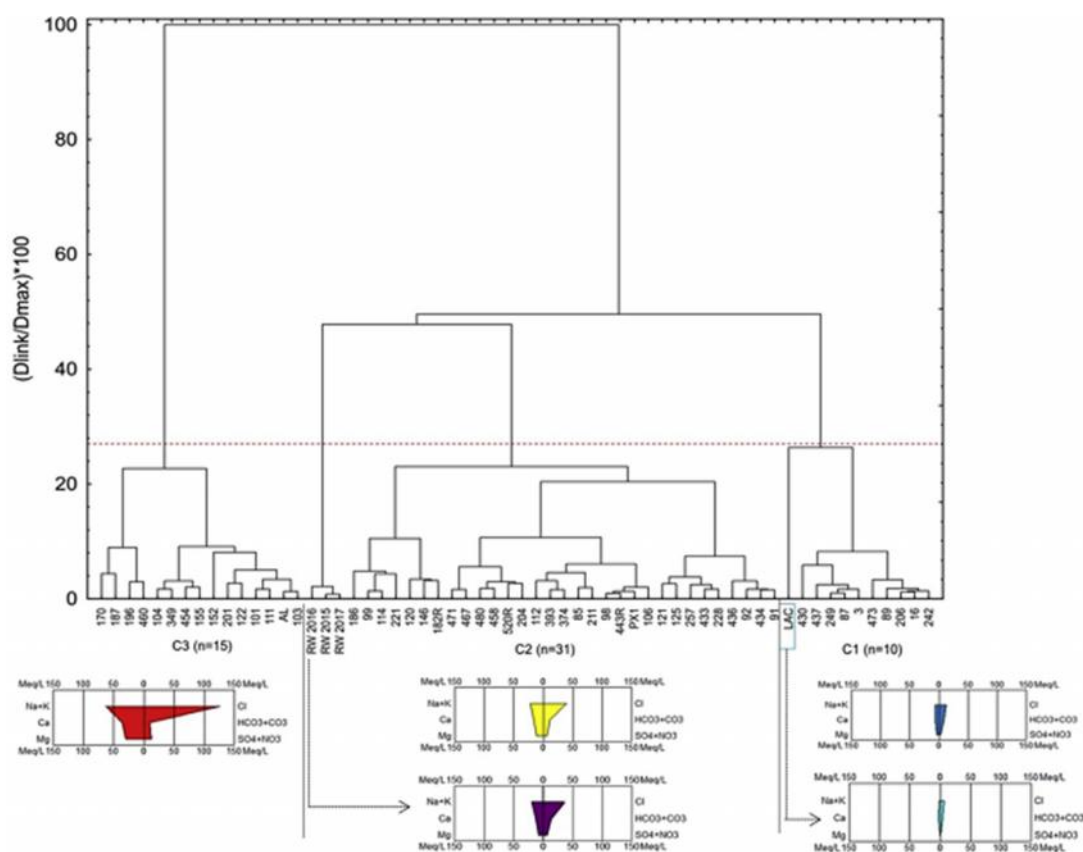


Fig. 39 Dendrograma y diagramas de Stiff para las muestras de agua subterránea ($n = 57$) y los end-members LAC, en *azul claro*, y el agua residual tratada RW, en *morado*, de abril 2016

Tabla 22 Promedio y desviación estándar de las variables hidrogeoquímicas de cada grupo

Clúster	C1		C2		C3		prueba K-W $p < 0.01$
n	10		31		15		
	Media	Des	Media	Des	Media	Des	
pH	7.2	0.1	7.1	0.2	6.9	0.2	*C3-C1
CE(uS/cm)	1881	287	4204	1396	11452	3918	0.00
SDT (mg/L)	1332	194	3034	1157	7797	2723	0.00
T (°C)	22.2	1.3	21.2	1.0	21.9	0.8	0.70
Dureza (CaCO ₃ mg/L)	634	108	1490	452	3436	843	0.00
Na ⁺ (mg/L)	186	41	516	268	1498	715	0.00
K ⁺ (mg/L)	3	1	5	1	7	4	0.00
Ca ²⁺ (mg/L)	160	25	347	104	739	188	0.00
Mg ²⁺ (mg/L)	57	18	152	51	388	101	0.00
Cl ⁻ (mg/L)	435	90	1427	623	4479	1640	0.00
HCO ₃ ⁻ (mg/L)	266	53	322	43	318	60	*C1-C2
CO ₃ ²⁻ (mg/L)	131	26	158	21	157	29	*C1-C2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	159	34	293	97	556	203	0.00
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)	2.6	3.1	15.9	13.9	8.6	10.5	*C1-C2
Br ⁻ (mg/L)	1.0	0.1	3.1	1.6	12.6	6.9	0.00
B ⁻ (µg/L)	464	170	429	181	334	184	0.75
PO ₄ ³⁻ -P (µg/L)	44	25	28	4	26	5	*C1-C2;C1-C3
f_{sw}	0.01	0.01	0.06	0.03	0.28	0.08	0.00

*Prueba Mann-Whitney U indicando ÚNICAMENTE diferencias significativas entre dos grupos

Los resultados del análisis factorial son similares a los del análisis jerárquico e indican tres factores (F1, F2 y F3) que representan el 86% de la varianza total (Tabla 23). F1 representa el 60% de la varianza y asocia la dureza, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y Br⁻, que reflejan las reacciones minerales en el agua influenciadas principalmente por la intrusión de agua de mar. El factor 2 (16% de la varianza) agrupa K⁺ y PO₄³⁻-P con cargas significativas en el ART y el pozo 170, y F3 (11% de la varianza) tiene cargas significativas para NO₃⁻-N y HCO₃⁻ e incluye aquellas muestras con altas concentraciones de nitrato (>18 mg/L NO₃⁻-N).

Tabla 23 Rotación varimax del análisis factorial *R-mode*

Variable	F1	F2	F3	Comunalidades
pH	-0.62	0.08	-0.03	0.40
Dureza	0.97	-0.01	0.00	0.95
Na ⁺	0.93	0.22	0.18	0.94
K ⁺	0.40	0.84	-0.02	0.87
Ca ²⁺	0.98	-0.03	-0.01	0.96
Mg ²⁺	0.96	0.00	0.02	0.93
Cl ⁻	0.96	0.14	0.12	0.96
HCO ₃ ⁻	0.16	0.45	0.76	0.80
SO ₄ ²⁻	0.87	0.18	0.38	0.93
NO ₃ ⁻ -N	0.03	-0.26	0.84	0.77
Br ⁻	0.97	0.08	0.07	0.96
PO ₄ ³⁻ -P	-0.24	0.92	0.00	0.76
Eigenvalor	7.2	1.9	1.3	
% of varianza	59.6	15.7	11.0	
% acumulativa	59.6	75.3	86.3	

En el acuífero predominan concentraciones de SDT entre 1500 y 5000 mg/L y las menores concentraciones están restringidas en áreas arriba de los arroyos (Fig. 38). Las composiciones hidrogeoquímicas dominantes (Fig. 40) son tipo Ca-Na-Cl, con un 20% de bicarbonatos del balance total de masa aniónica. Composiciones similares se encuentran en las partes superiores bajo la influencia directa de los arroyos, pero con mayor contenido de bicarbonato (~ 40%). El agua subterránea cerca de la costa se caracteriza por una mayor salinidad (SDT >5000 mg/L) y es de composición tipo Na-Cl, con HCO₃⁻ <10%. Los end-members de agua dulce, el pozo 242 y LAC tienen composiciones tipo Ca-Na-HCO₃ y Ca-Na-Cl, respectivamente. Dos muestras de agua subterránea (pozos 3 y 249) colectadas por Daesslé *et al.* (2005) indican que el acuífero en la parte superior del arroyo San Carlos tenía una composición tipo Na-Cl-HCO₃. Asimismo, se consideran las composiciones de las aguas termales submarinas de Punta Banda y Agua Caliente (Vidal-Lorandi & Vidal-Lorandi, 2003), que muestran los tipos Na-Cl y Ca-Na-HCO₃, respectivamente.

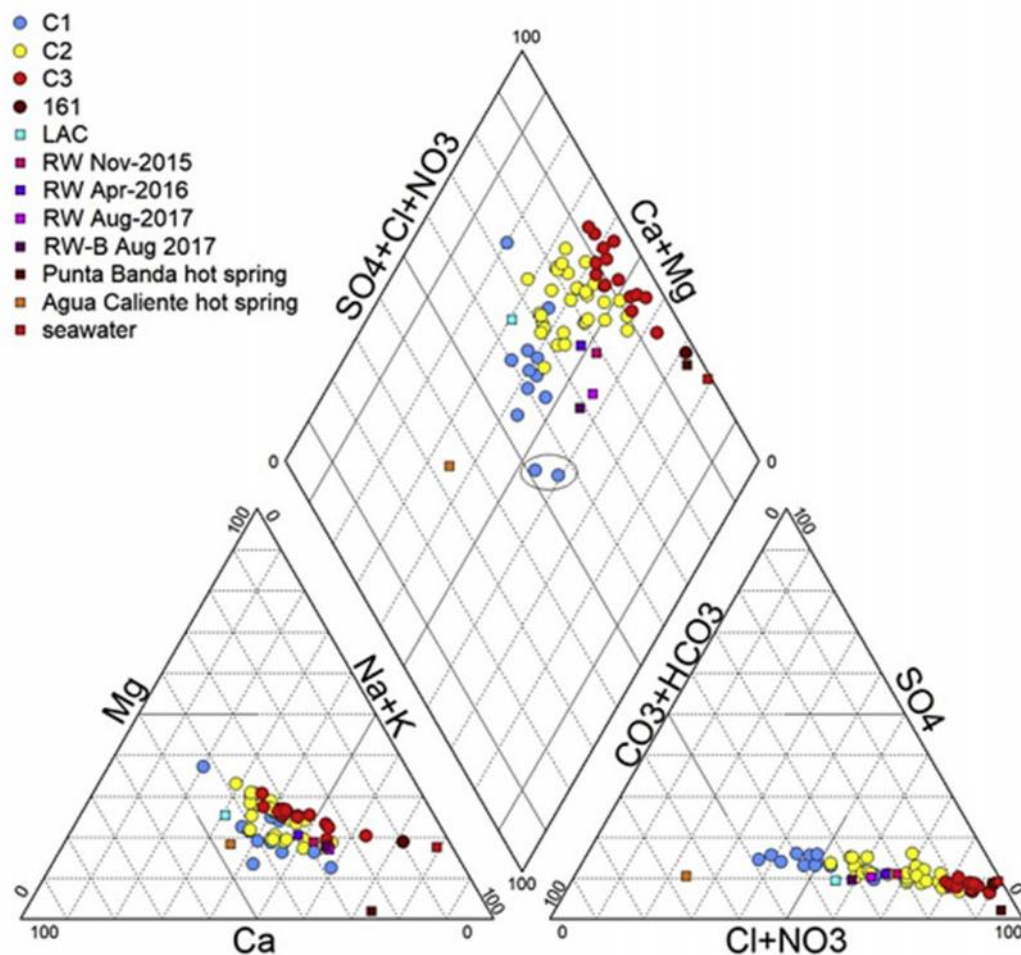


Fig. 40 Diagrama de Piper que muestra las proporciones relativas de los iones principales de los clústeres en abril de 2016, las aguas termales de Punta Banda y Agua Caliente (de Vidal-Lorandi & Vidal-Lorandi, 2003) y los end-members LAC, agua de mar y el agua residual tratada (RW). En círculo se indica la proporción de los iones principales de los pozos 3 y 249 (de Daesslé *et al.*, 2014)

Las ART de los sitios de descarga se caracterizan por SDT de 2000 a 3500 mg/L y una dureza de 850 a 1130 mg/L de CaCO_3 . El boro, K^+ y $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en las ART son de 2X, 5X y 200X superiores a las concentraciones promedio del agua subterránea, respectivamente (Tabla 20). Solamente el boro en tres muestras (pozos 85, 112 y 160) y K^+ en la muestra 170 tienen concentraciones similares con respecto al ART. Los pozos 160 y 170 están ubicadas adyacente a la costa, con las mayores concentraciones de SDT de 14190 y 26950 mg/L, respectivamente; mientras que los pozos 85 y 112 están cerca de los sitios de descarga. Las muestras de las ART tienen una composición comparable de tipo Na-Ca-Cl (Fig. 40), aunque el ART del periodo abril 2016 está ligeramente más mineralizado con una composición de tipo Ca-Na-Cl.

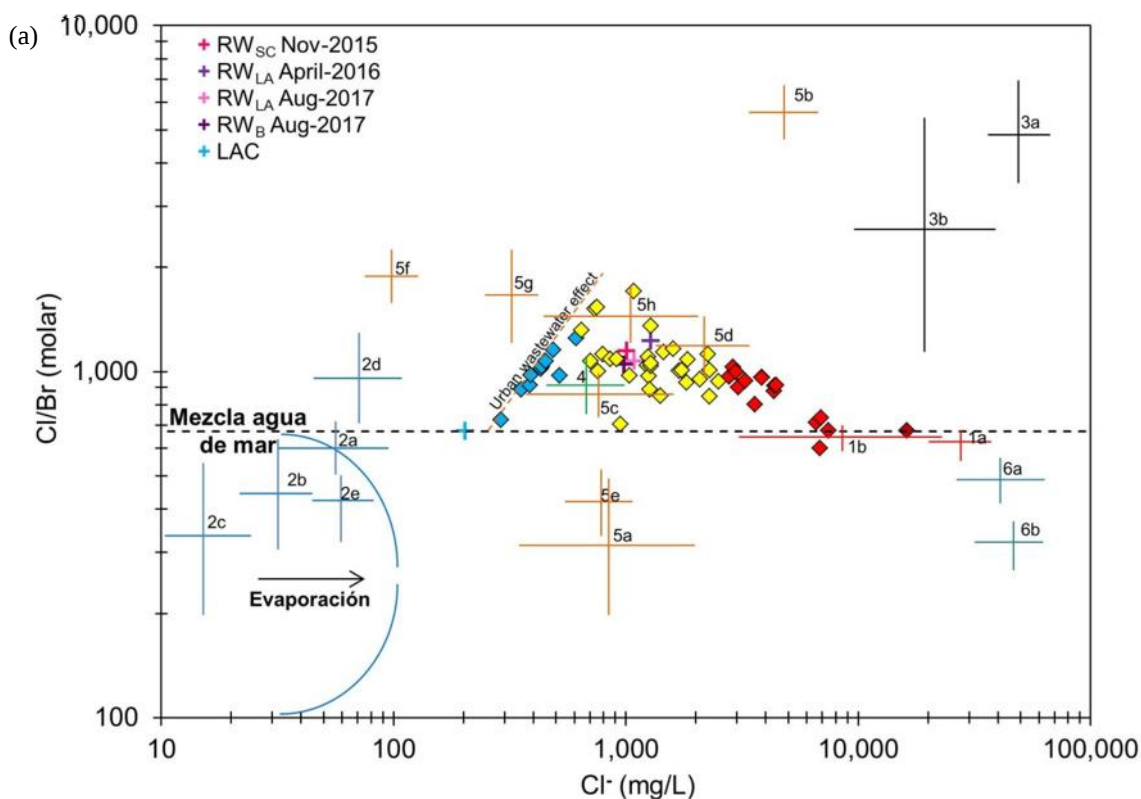
4.2.3 Relaciones iónicas

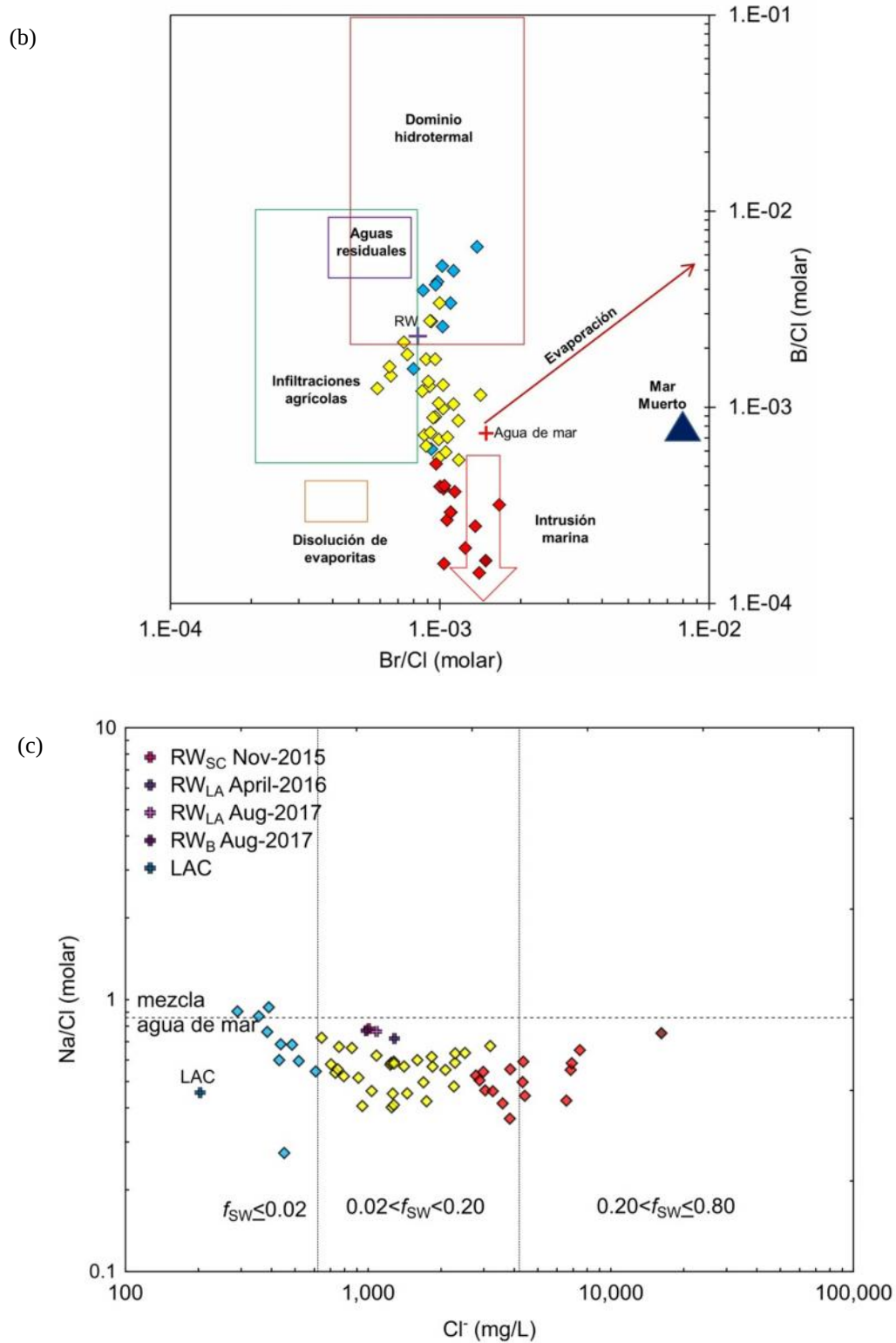
Con el fin de identificar las interacciones entre el agua subterránea y el ART, se utiliza la sistemática de Na-Cl-Br-B en curvas de mezcla binarias (Fig. 41). La relación Cl/Br resulta útil en la identificación del origen de la salinidad de las aguas subterráneas y se emplea para discernir las fuentes de acuerdo en los end-members analizados y los publicados en otros estudios (Alcalá & Custodio, 2008; Panno *et al.*, 2006; McArthur *et al.*, 2012 y los referenciados). El gráfico Cl/Br vs. Cl^- refleja las tendencias de la mezcla de agua a medida que las concentraciones de Cl^- aumentan de los niveles naturales del acuífero hacia niveles de diferentes fuentes antropogénicas (Fig. 41a). Del periodo de abril de 2016, las muestras con concentraciones de Cl^- entre 300 y 700 mg/L muestran un aumento en las relaciones Cl/Br (es decir, menor Br^- disuelto) hacia el dominio de las aguas residuales urbanas. Posteriormente, las muestras con $\text{Cl}^- > 700$ mg/L se superponen en los dominios de desechos animales y desechos (lixiviación de desechos sólidos y aguas residuales urbanas) e intrusión marina, que tienen altas concentraciones de nitratos (hasta 49 mg/L de NO_3^- -N). Las relaciones molares de los end-members de ART se sitúan cerca del dominio de las aguas residuales urbanas y algunas muestras de pozos colectadas adyacentes al arroyo Las Ánimas presentan valores similares al ART. Solamente cinco muestras (pozos 460, 187, 196, 170 y 161) se ubican dentro del dominio de intrusión de agua de mar.

La segunda comparación para identificar las fuentes de salinización es mediante las relaciones B/Cl vs. Br/Cl (Fig. 41b). Las muestras de agua subterránea con una relación B/Cl mayor que el agua de mar ($> 0.74 \times 10^{-3}$) se ubican dentro del dominio hidrotermal o entre la intrusión de agua de mar y las aguas hidrotermales. Algunas muestras se sitúan dentro del dominio de drenaje agrícola. El ART tiene una relación B/Cl de 2.3×10^{-3} y se posiciona en el campo hidrotermal, de manera similar que las aguas subterráneas de la parte superior del arroyo San Carlos. El agua subterránea adyacente al arroyo Las Ánimas también parece estar relacionada con las aguas hidrotermales; a excepción de la muestra 430 cuya relación B/Cl es más cercana al agua de mar. Las muestras de agua subterránea con índices B/Cl bajos ($< 0.74 \times 10^{-3}$) muestran una tendencia hacia la intrusión de agua de mar.

La relación Na/Cl con respecto al Cl^- se utiliza comúnmente para identificar el mecanismo de la salinización del agua subterránea (Dixon & Chiswell, 1992; Sappa *et al.*, 2015; Taheri *et al.*, 2017). Las relaciones molares del agua subterránea se comparan con la mezcla teóricas del agua

de mar (0.86), ART (0.72-0.78) y LAC (0.46). La mayoría de las muestras tienen Na/Cl menores que el agua de mar y algunas incluso que LAC (excepto tres muestras con las menores concentraciones de SDT) disminuyendo a 620 mg/L de Cl^- ($f_{\text{sw}} < 0.02$) seguidas por Na/Cl con valores de entre 0.36 y 0.75, independientemente del aumento en las concentraciones de Cl^- (Fig. 41c). Las relaciones Na/Cl en las diferentes muestras de ART se aproximan a las del agua subterránea, incluyendo los pozos cercanos al arroyo Las Ánimas. Las variaciones en los índices positivos cloro-alcálinos (CAI-1 y CAI-2) y ΔNa negativos (Tabla 20) indican que el intercambio iónico inverso es el principal proceso que contribuye la presencia del sodio, con las mayores disminuciones de Na^+ en las muestras que presentan un mayor índice de intercambio.





adentro; 2c, grandes elevaciones/continental; 2d, costas de climas áridos; 2e, áreas costeras contaminadas; 3a, lixiviados de halita natural; 3b, lixiviados de yeso con halita; 4, halitas volcánicas; 5a, contaminación agrícola; 5b, lixiviados de halita (rutas de sal); 5c, lixiviados de basura y desechos sólidos; 5d, aguas residuales urbanas 5e, desechos sépticos; 5f, flujos de salida de tanques sépticos; 5g, efluente de aguas residuales; 5h, desechos animales; 6a, lixiviado de carnalita; 6b, lixiviado de silvina

4.2.4 Isótopos estables del agua, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$

Las aguas subterráneas variaron entre -6.6 a -3.1‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y de -45.6 a -23.9‰ para $\delta^2\text{H}$. El agua superficial en LAC tiene un $\delta^{18}\text{O}$ de -6.0‰ y un $\delta^2\text{H}$ de -38.2‰; mientras que el ART tiene los mayores valores negativos para abril de 2016 de -6.8 ± 0.33 para $\delta^{18}\text{O}$ y -48.7 ± 2.4 ‰ para $\delta^2\text{H}$, en comparación con las muestras de ART de noviembre de 2015 y agosto de 2017 (Tabla 20). El exceso de deuterio, d (definido por Dansgaard (1964) como $d = \delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} - 8 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) tiene un rango de 0.9 a +9.7‰ y disminuye a medida que $\delta^{18}\text{O}$ tiende a ser positivo ($r^2 = 0.72$, Anexo 2). La muestra LAC tiene un exceso d de +10‰ y para abril de 2016 el ART tiene $+5.9 \pm 1.4$ ‰, variando entre los períodos de muestreo. Todas las muestras de agua subterránea se desvían de la Línea de Agua Meteorica Mundial (*GMWL*; Craig, 1961), delimitando una línea de regresión con la ecuación: $\delta^2\text{H} = 6.1 \times \delta^{18}\text{O} - 4.8$. La pendiente 6.1 define una tendencia positiva hacia el agua de mar, lo que sugiere procesos de mezcla. El ART también tiende a estar a lo largo de la línea de regresión. Solo el agua superficial LAC y tres muestras (pozos 87, 437 y 430) corresponden a la *GMWL*, lo que indica que la evaporación del agua superficial es insignificante y se confirma por los cambios significativos en las concentraciones de Cl^- con cambios mínimos en los valores isotópicos para la mayoría de las muestras (Fig. 42). Algunas muestras que se sitúan sobre el área de mezcla podrían explicarse por el efecto de evaporación. La composición isotópica de los sistemas geotérmicos de Punta Banda (Vidal-Lorandi & Vidal-Lorandi, 2003) se encuentra dentro de la línea de mezcla con agua de mar y la señal isotópica inicial del agua, que corresponde a la intersección entre la línea de mezcla y la *GMWL* ($\delta^{18}\text{O} = -7.7$ y $\delta^2\text{H} = -51.4$) coincide con la composición isotópica de las aguas termales de Agua Caliente.

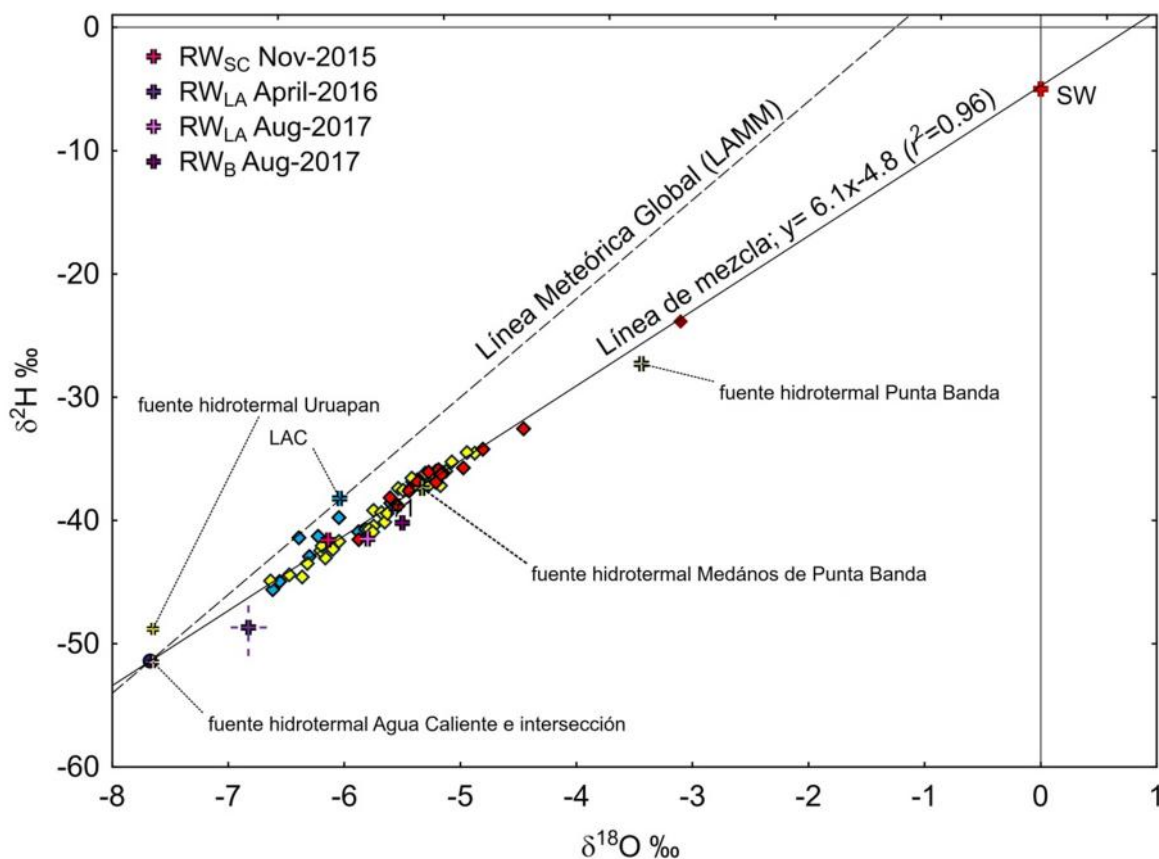
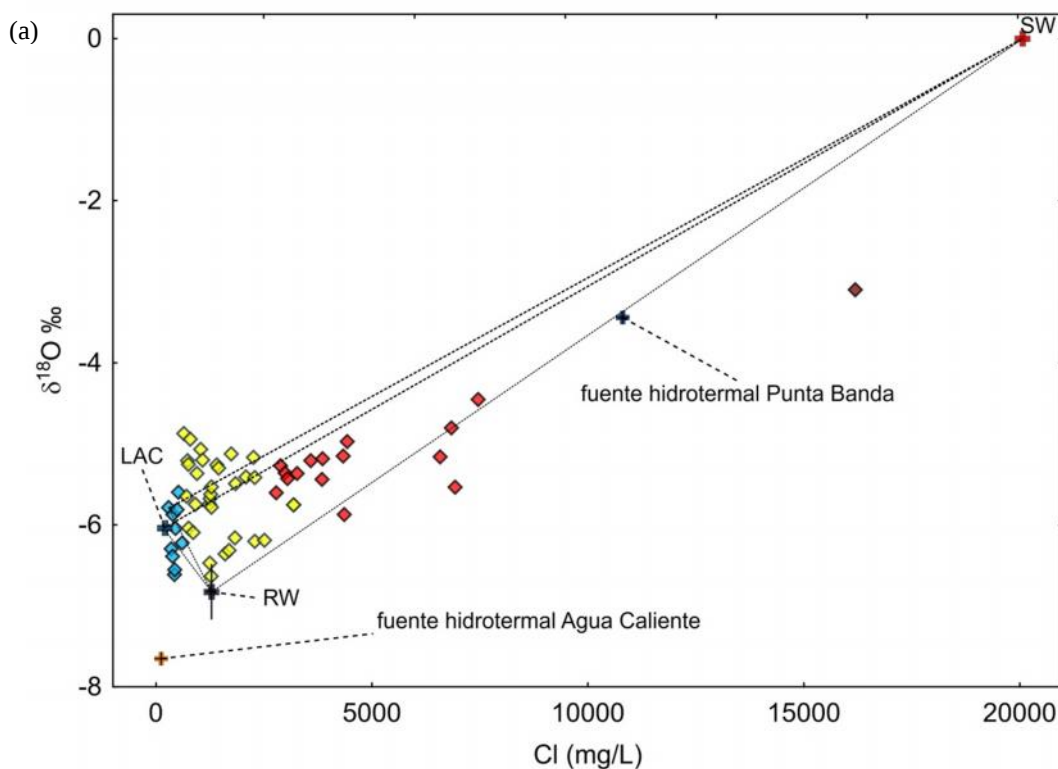


Fig. 42 Relación entre $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ para los grupos de los clústeres C1 (en azul), C2 (en amarillo) y C3 (en rojo) en abril de 2016.

4.2.5 Modelos de mezcla

La relación $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ con las concentraciones de Cl^- se utiliza como trazador para identificar las fuentes que cambian las señales isotópicas del agua subterránea (Han *et al.*, 2011; Stumpp *et al.*, 2014). La mezcla principalmente con agua de mar resulta en un aumento en $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ que es concomitante con un aumento de Cl^- , pero para el acuífero de Maneadero la correlación entre Cl^- y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ ($r^2 = 0.45$, Fig. 43a) sugiere una mezcla de diferentes fuentes, además del agua de mar. En la gráfica Cl^- - $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, el agua de mar, el ART y LAC presentan valores extremos fuera de los datos observados y explican la mezcla (Christophersen & Hooper, 1992; Phillips & Gregg, 2003). Con el fin de estimar la contribución del ART en el agua subterránea, el Cl^- y $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ de los end-members de agua dulce (pozo 242 y LAC), ART (del periodo abril de 2016) y el agua de mar se utilizan como par de trazadores en las Eqs. (23) - (28).

Las variables utilizadas como trazadores para el modelo 3-EMMA basado en el ACP incluyen aquellos que presentan una correlación de determinación $r^2 > 0.5$ ($p < 0.01$). Entre ella se encuentran Ca^{2+} y Mg^{2+} (implícitos en la dureza), Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- y los isótopos estables $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$. Los dos componentes principales representan el 96% de la varianza total y la mayoría de las muestras de agua subterránea se ubican en el área delimitada por los end-members (Fig. 43b) y se proyectan de manera similar al gráfico $\text{Cl}-\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Con base en los criterios de James & Roulet (2006), los tres end-members describen el sistema de mezcla. La bondad de ajuste del análisis de mezcla del ACP se basa en tres criterios descritos por Christophersen & Hooper (1992): (1) un patrón aleatorio de los residuales (de la proyección ortogonal) versus la concentración de las muestras originales, (2) el coeficiente de determinación de $r^2 > 0.9$ entre las predicciones respecto a los datos medidos de las proyecciones originales y ortogonales y (3) un sesgo relativo $< 15\%$ entre los valores originales de end-members versus sus proyecciones ortogonales. En este estudio, se obtuvieron los dos primeros criterios (datos no mostrados) que justifican la selección de los trazadores. Para el tercer criterio, todos los trazadores excepto los isótopos estables del agua en LAC y Na^+ y la dureza en el ART violan la regla del 15%.



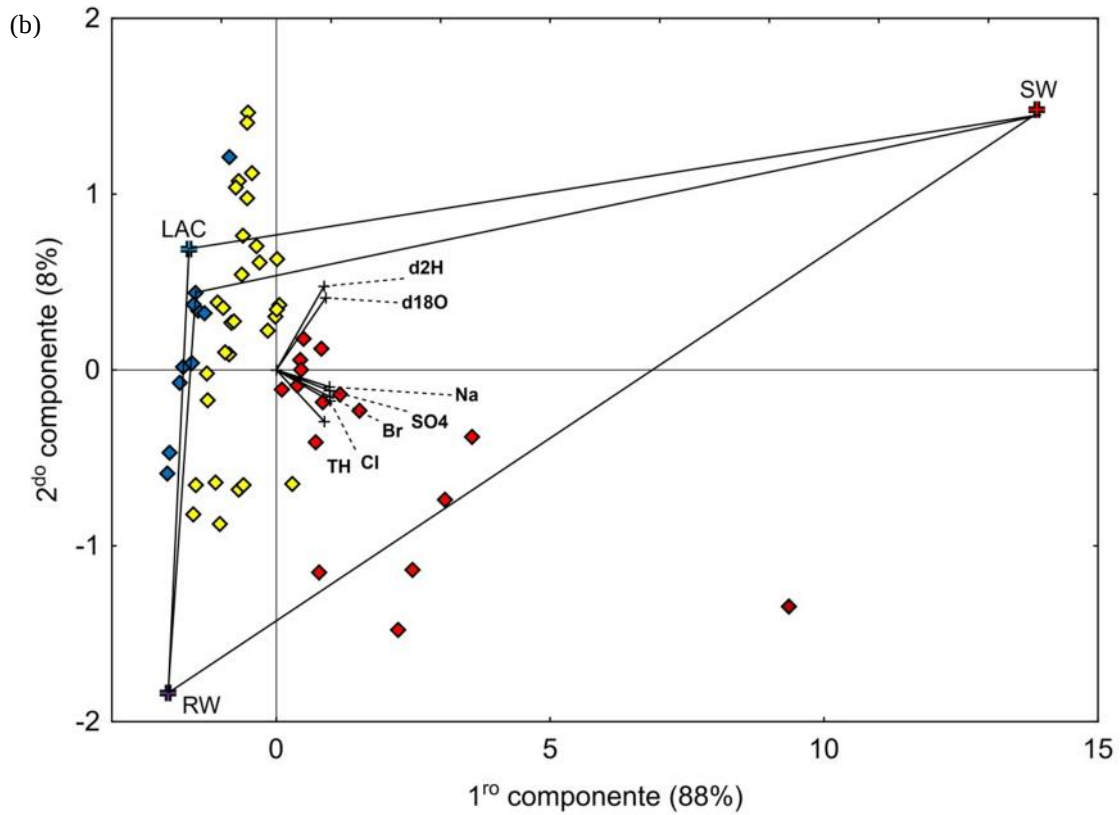


Fig. 43 Modelos de mezcla 3-EMMA con base en (a) la relación Cl^- vs. $\delta^{18}\text{O}$ y (b) el ACP para los clústeres C1 (en azul), C2 (en amarillo) y C3 (en rojo) en abril de 2016.

Las proporciones de mezcla de ART y agua de mar de los dos modelos 3-EMMA se muestran en la Tabla 24. La contribución de agua de mar de los dos modelos de mezcla y f_{SW} normalizadas para el agua de mar son similares ($\pm 0.2\%$ de diferencia); mientras que f_{RW} en aproximadamente el 80% de las muestras son comparativas entre los dos modelos de mezcla.

Tabla 24 Resultados de los modelos 3-EMMA, indicando la contribución de los end-members de agua de mar (f_{sw}) y el ART (f_{rw}) en las muestras de agua subterránea. Para los modelos de mezcla, las muestras que se sitúan dentro de la zona de mezcla se señalan en negrita. La fracción $*f_{sw}$ corresponde a la contribución de agua de mar normalizada para la mezcla agua dulce-agua marina

Trazadores EMMA	Cl ⁻	Cl ⁻ y $\delta^{18}O_{H_2O}$		ACP	
		1 st		2 nd	
Fracciones	$*f_{sw}$	f_{rw}	f_{sw}	f_{rw}	f_{sw}
3	0	0.06	0	0.24	0
87	0.01	0.17	0	0.40	0.01
16	0.01	0.10	0	0.07	0
206	0.01	0.16	0	0.70	0
249	0.01	0.13	0	0.43	0
430	0.01	0.07	0.01	0.18	0.01
89	0.02	0	0.02	0	0.02
437	0.02	0.28	0.01	0.36	0.01
473	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01
91	0.02	0	0.02	0	0.02
228	0.02	0	0.02	0.04	0.03
433	0.03	0	0.03	0	0.03
434	0.03	0	0.03	0	0.03
257	0.02	0.23	0.01	0.21	0.02
92	0.03	0	0.03	0	0.03
182R	0.03	0.28	0.01	0.28	0.02
125	0.03	0.08	0.03	0.05	0.03
121	0.04	0	0.04	0	0.04
106	0.04	0	0.04	0	0.04
436	0.04	0	0.04	0	0.06
PX1	0.05	0.02	0.05	0.36	0.05
211	0.05	0.57	0.02	0.49	0.02
443R	0.05	0	0.05	0.26	0.05
374	0.05	0	0.05	0.25	0.05
85	0.05	0.67	0.01	0.56	0.02
98	0.05	0	0.05	0.12	0.06
112	0.05	0.22	0.04	0.38	0.05
146	0.06	0	0.06	0.08	0.08
120	0.06	0	0.06	0.03	0.08
204	0.07	0.56	0.03	0.60	0.05
393	0.07	0.55	0.04	0.49	0.04
458	0.08	0	0.08	0.08	0.11

Trazadores EMMA	Cl ⁻	Cl ⁻ y $\delta^{18}O_{H_2O}$		ACP	
		1 st		2 nd	
Fracciones	$*f_{sw}$	f_{rw}	f_{sw}	f_{rw}	f_{sw}
221	0.08	0.84	0.04	0.83	0.06
114	0.08	0	0.08	0.22	0.10
99	0.09	0.09	0.09	0.19	0.11
480	0.10	0	0.10	0.16	0.11
520R	0.10	0.16	0.09	0.24	0.11
467	0.10	0.94	0.06	0.83	0.06
471	0.11	0.62	0.08	0.51	0.07
186	0.15	0.83	0.11	0.86	0.12
103	0.13	0.42	0.14	0.50	0.12
111	0.13	0.18	0.12	0.35	0.14
AL	0.14	0.28	0.12	0.41	0.14
101	0.14	0.34	0.12	0.49	0.13
155	0.15	0.34	0.13	0.37	0.13
349	0.17	0.29	0.15	0.56	0.16
104	0.18	0.46	0.16	0.68	0.16
454	0.18	0.23	0.17	0.39	0.16
122	0.21	0.42	0.19	0.50	0.18
201	0.21	0.75	0.16	0.78	0.17
152	0.21	0.30	0.20	0.57	0.21
460	0.32	0.71	0.29	0.74	0.26
187	0.33	0.55	0.30	0.66	0.32
196	0.34	0.70	0.30	0.74	0.26
170	0.37	0.57	0.34	0.66	0.34
161	0.80	0.21	0.79	0.31	0.70

4.2.6 Índice sintético de contaminación

La idoneidad del agua subterránea para uso doméstico se evalúa con base en el *SPI* utilizando los valores de la WHO (2011) y los resultados se ilustran en la Fig. 44. El 7% de las muestras de agua subterránea presentan el menor contenido de solutos disueltos, el 67% están ligeramente contaminadas y el 25% están contaminadas con todas las especies iónicas. Solo una muestra (pozo 161) está extremadamente contaminada. El agua subterránea que está relativamente limpia se distribuye cerca de la parte superior del arroyo Las Ánimas; mientras que la contaminación aumenta desde el centro hasta la costa del acuífero.

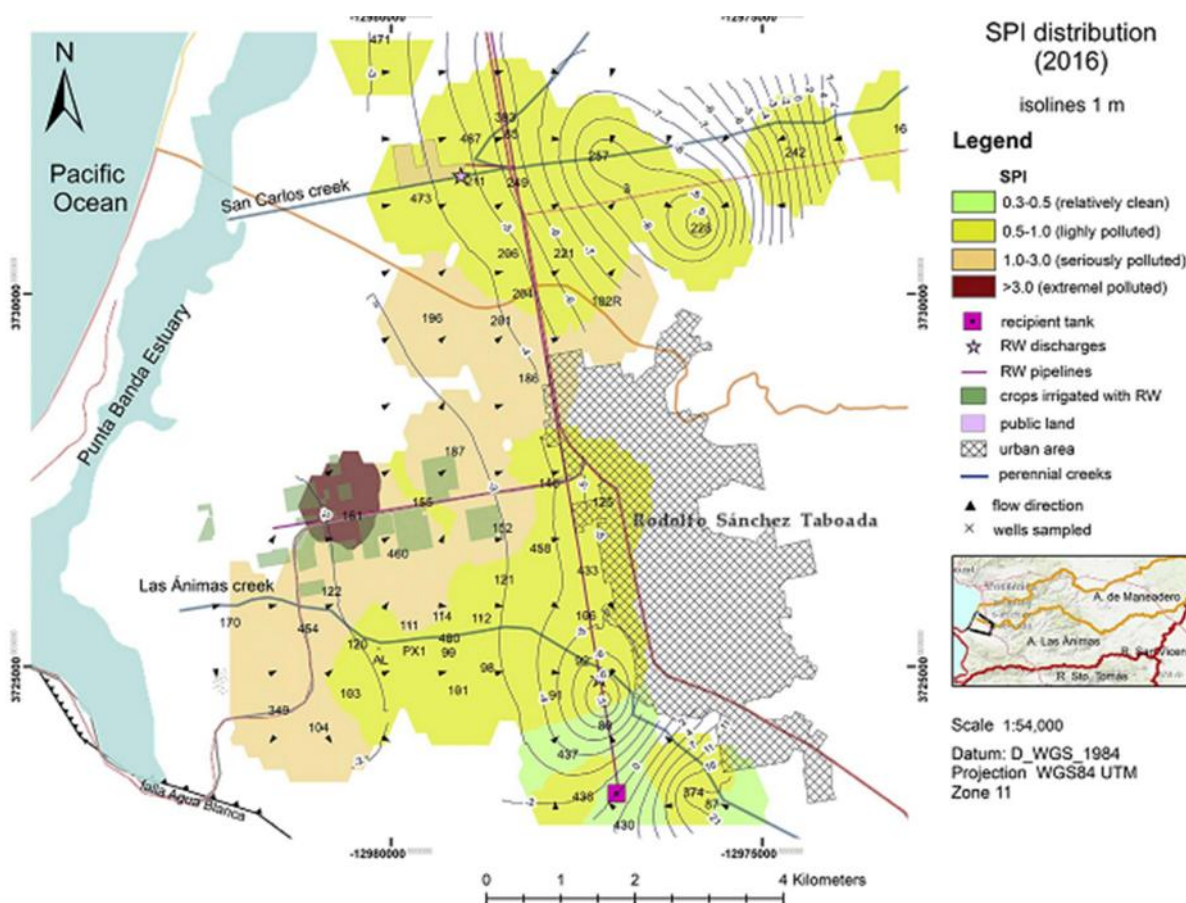


Fig. 44 Distribución regional de los valores de *SPI* en abril de 2016. Las isolíneas indican el nivel freático

4.2.7 Variaciones temporales adyacentes a los sitios de descarga

Las variaciones temporales para Cl^- , f_{sw} (como indicador de salinidad), las relaciones molares de Na/Cl y Br/Cl e isótopos estables $\delta^2H_{H_2O}$ y $\delta^{18}O_{H_2O}$ de las muestras de agua subterránea

colectadas en noviembre de 2015, abril de 2016, marzo de 2017 y agosto de 2017 se presentan en la Tabla 25. Las muestras de agua subterránea de abril de 2016 muestran mayores valores de Cl^- y f_{sw} en comparación con las colectadas en noviembre de 2015, excepto en cuatro muestras (pozos 257, 99, PX1 y 111) donde la salinidad es ligeramente menor (760-2883 mg/L de Cl^-) y en la muestra PX1 que tiene alrededor de la mitad de salinidad que en 2015. La salinidad disminuye notablemente en marzo de 2017, después de un período lluvioso, excepto en los pozos cercanos a la costa, probablemente porque la intrusión de agua de mar en esta zona del acuífero no disminuyó después de las precipitaciones. Las variaciones en la salinidad se reflejan en las relaciones Na/Cl , que disminuyen con el aumento de Cl^- o viceversa. Sin embargo, las relaciones molares en nueve muestras (pozos 92, 211, 434, 85, 98, 112, 480, 520R y 122) aumentan o permanecen constantes al aumentar la salinidad.

Con respecto en las relaciones Br/Cl , en abril de 2016 se observan valores bajos ($<1.5 \times 10^{-3}$) con una ligera tendencia a disminuir al aumentar en Cl^- en comparación que en 2015, excepto en dos muestras (pozos 480 y 211) cuyas relaciones aumentan considerablemente. Cinco muestras (pozos 211, 85, PX1, 98 y 112) ubicadas cerca de LAC presentan salinidades ($f_{\text{sw}} = 0.05$) y relaciones molares similares a las ART ($0.81\text{-}0.87 \times 10^{-3}$). En marzo de 2017, las relaciones Br/Cl aumentan (excepto en la muestra 111) independientemente de los cambios en la salinidad, acercándose al valor del agua de mar (1.5×10^{-3}). En cuanto a los isótopos estables del agua, en abril de 2016 la mayoría de las muestras presentan un aumento o disminución independientemente de la salinidad, situándose a lo largo de la línea de mezcla de la Fig. 42 en comparación con las de 2015; mientras que en marzo de 2016 la señal isotópica se desplaza en paralelo y por encima de la línea de mezcla. En este período, una muestra (pozos 89) presenta la composición isotópica más positiva; mientras que la muestra 112 resulta con valores isotópicos más negativos, incluso que de los valores atribuidos a la composición inicial del agua subterránea. Por el contrario, se observan variaciones isotópicas despreciables en la muestra PX1.

En agosto de 2017, la mayoría de las muestras tienden a una composición hidroquímica e isotópica similar a las de abril de 2016. Cabe destacar que dos muestras (pozos 112 y 111) con concentraciones menores de Cl^- y relaciones mayores de Br/Cl que las de 2016 no muestran diferencias en $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$.

Tabla 25 Hidrogeoquímica de los periodos de muestreos noviembre de 2015, abril de 2016 and marzo de 2017. Los grupos se indican en paréntesis. La fracción f_{sw} corresponde a la contribución de agua de mar normalizada para la mezcla conservativa agua dulce-agua marina

ID pozo	Noviembre 2015						Abril 2016						Marzo 2017						Agosto 2017					
	Cl ⁻ (mg/L)	Na/Cl	Br/Cl (x10 ⁻³)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)	f_{sw}	Cl ⁻ (mg/L)	Na/Cl	Br/Cl (x10 ⁻³)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)	f_{sw}	Cl ⁻ (mg/L)	Na/Cl	Br/Cl (x10 ⁻³)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)	f_{sw}	Cl ⁻ (mg/L)	Na/Cl	Br/Cl (x10 ⁻³)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)	f_{sw}
3 (C1)	259	0.86	1.5	-6.7	-43.5	0	355	0.87	1.1	-6.3	-42.9	0												
87(C1)							385	0.76	1.1	-6.4	-41.4	0.01	723	0.68	1.4	-4.8	-32.3	0.03						
89 (C1)							519	0.59	1.0	-5.6	-38.6	0.02	790	0.41	1.5	-6.1	-39.3	0.03						
92 (C2)	558	0.64	1.0	-4.9	-32.8	0.02	796	0.52	0.89	-4.9	-34.5	0.03	846	0.63	1.2	-5.3	-36.0	0.03	768	0.65	0.97	-5.0	-35.7	0.03
211 (C2)	955	0.57	0.76	-6.8	-44.6	0.04	1247	0.58	0.91	-6.5	-44.4	0.05												
434 (C2)	546	0.68	0.92	-5.0	-34.6	0.02	750	0.56	0.65	-5.3	-36.3	0.03	783	0.66	1.4	-5.1	-34.3	0.03	651	0.76	0.75	-5.4	-36.8	0.01
85 (C2)	1173	0.51	1.0	-6.5	-43.3	0.05	1278	0.59	0.96	-6.6	-44.9	0.05												
257 (C2)	785	0.69	0.84	-6.3	-42.4	0.03	760	0.67	1.0	-6.0	-41.7	0.02												
112 (C2)	1,212	0.55	0.81	-5.8	-38.7	0.05	1280	0.58	0.74	-5.8	-40.7	0.05	592	0.81	1.1	-10.5	-74.0	0.02	832	0.60	0.99	-5.8	-39.9	0.03
374 (C2)							1264	0.45	1.1	-5.6	-39.4	0.05	1101	0.48	1.4	-6.0	-38.9	0.05						
PX1 (C2)	2,325	0.38	0.87	-4.8	-33.5	0.11	1237	0.58	0.96	-5.7	-40.5	0.05	1047	0.64	1.3	-5.9	-40.5	0.04	1276	0.62	1.0	-5.7	-39.9	0.05
98 (C2)							1279	0.41	0.94	-5.5	-37.4	0.05	1363	0.49	1.3	-5.3	-36.1	0.05	1740	0.48	1.0	-5.2	-35.8	0.08
120 (C2)							1451	0.45	0.88	-5.3	-36.2	0.06	2122	0.62	1.2	-5.5	-36.7	0.10						
480 (C2)	1467	0.46	0.66	-5.6	-37.6	0.06	2259	0.48	0.89	-5.2	-37.2	0.10	1822	0.46	1.1	-5.6	-38.0	0.08	2073	0.43	1.1	-5.4	-37.8	0.09
99 (C2)	2157	0.31	0.86	-5.3	-35.5	0.10	2084	0.55	1.1	-5.4	-36.9	0.09	1866	0.54	1.1	-5.7	-39.6	0.08	1105	0.62	1.0	-5.5	-38.8	0.05
114 (C2)							1845	0.57	0.92	-5.5	-37.6	0.08	2065	0.48	1.3	-5.7	-40.2	0.09	2095	0.56	0.96	-5.4	-37.2	0.10
111 (C3)	2976	0.45	0.91	-5.1	-33.7	0.14	2883	0.50	0.97	-5.3	-36.1	0.13	2184	0.57	0.47	-5.5	-38.2	0.10	1835	0.52	1.1	-5.4	-37.7	0.08
520R (C3)							2285	0.59	1.2	-5.4	-36.6	0.10	2355	0.61	1.1	-5.5	-37.7	0.11						
101 (C3)							3042	0.46	1.1	-5.4	-37.5	0.14	2827	0.51	1.2	-5.4	-37.7	0.13	3243	0.39	1.1	-5.2	-36.1	0.15
454 (C3)							3855	0.55	1.0	-5.2	-35.9	0.18	2870	0.67	1.2	-5.3	-36.4	0.13	3652	0.47	1.0	-5.2	-36.0	0.17
122 (C3)							4338	0.50	1.1	-5.2	-36.1	0.21	4631	0.65	1.2	-4.8	-33.9	0.22						

4.2.7.1 Isótopos estables de nitrato, $d^{18}O_{NO_3}$ y $d^{15}N_{NO_3}$

El NO_3^- -N de diferentes fuentes se caracteriza por distintas composiciones isotópicas de nitrógeno y oxígeno (Xue *et al.*, 2009), y por lo tanto, el $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ se han utilizado para la identificación de fuentes nitrogenadas en el acuífero de Maneadero contaminado por nitratos. La relación entre $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ de los pozos seleccionados de diciembre de 2016 y marzo de 2017 y los rangos de fuentes potenciales de nitrato (Silva *et al.*, 2002; Kendall *et al.*, 2007) se muestran en la Fig. 45. El $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ varía desde +1.2 a +16.7‰ en diciembre de 2016 y disminuye de +0.8 a +8.9‰ en marzo de 2017. Los valores de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ van desde +3.8 a +85.95‰ en diciembre de 2017 y de +4.8 a +22.8‰ en marzo de 2017. El agua superficial de LAC tiene $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ de +6.8‰ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ de +7.0‰; mientras que el ART presenta valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ de +12.5‰ y -9.1‰, respectivamente. Para los dos periodos de muestreo, la mayoría de las muestras de aguas subterráneas se encuentran en el rango de aguas residuales y desechos de estiércol, a excepción de algunas muestras pertenecientes a los clústeres C1 y C3. No obstante, la mineralización de la materia orgánica del suelo y los procesos de nitrificación no pueden descartarse para algunas de las muestras debido a los rangos de superposición de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$.

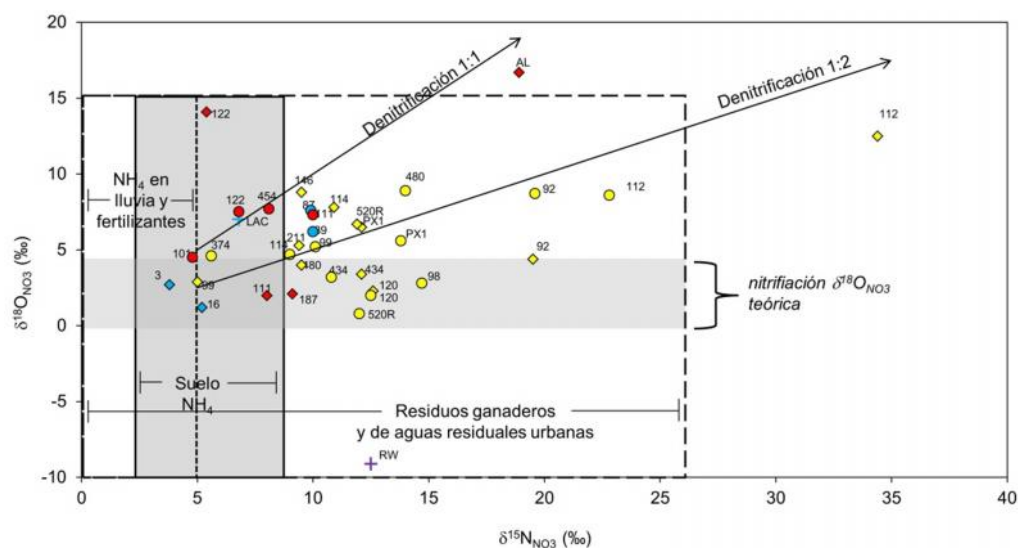


Fig. 45 Gráfica $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ vs. $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ para los clústeres C1 (en azul), C2 (en amarillo) y C3 (en rojo) del agua subterránea en Mandadero. Los símbolos *romboidales* corresponden al periodo de diciembre de 2016 y los símbolos *circulares* de marzo de 2017. Asimismo, se muestra la composición isotópica de varias fuentes de nitrato (adoptado de Kendall *et al.*, 2007)

4.2.8 Perfiles geoelectricos

Los perfiles geoelectricos en 2D muestran los valores de resistividad con base en el logaritmo de base 10. Las resistividades varían de 0.9 a 2.5 en la escala logarítmica o de 8 a 316 Ωm en una escala lineal, a una profundidad máxima de 60 m para todas las prospecciones (Fig. 46). Estos valores están separados en tres capas uniformes para cada diferencia de resistividad y se muestran en colores azul, verde-amarillo y naranja-rojo. Se observa que el punto de descarga en LAC está causando la infiltración del ART con resistividades equivalentes a una escala logarítmica entre 1.5-1.9 (amarillo-verde), que aparentemente fluye con dirección al sur hacia una capa de mayor salinidad, con resistividades de 0.9-1.5 (naranja -rojo). Este desplazamiento lateral fluctúa a lo largo de la sección paralela del arroyo principalmente hacia el sur del lecho del arroyo, y posiblemente se mezcla con el agua subterránea de resistividad similar.

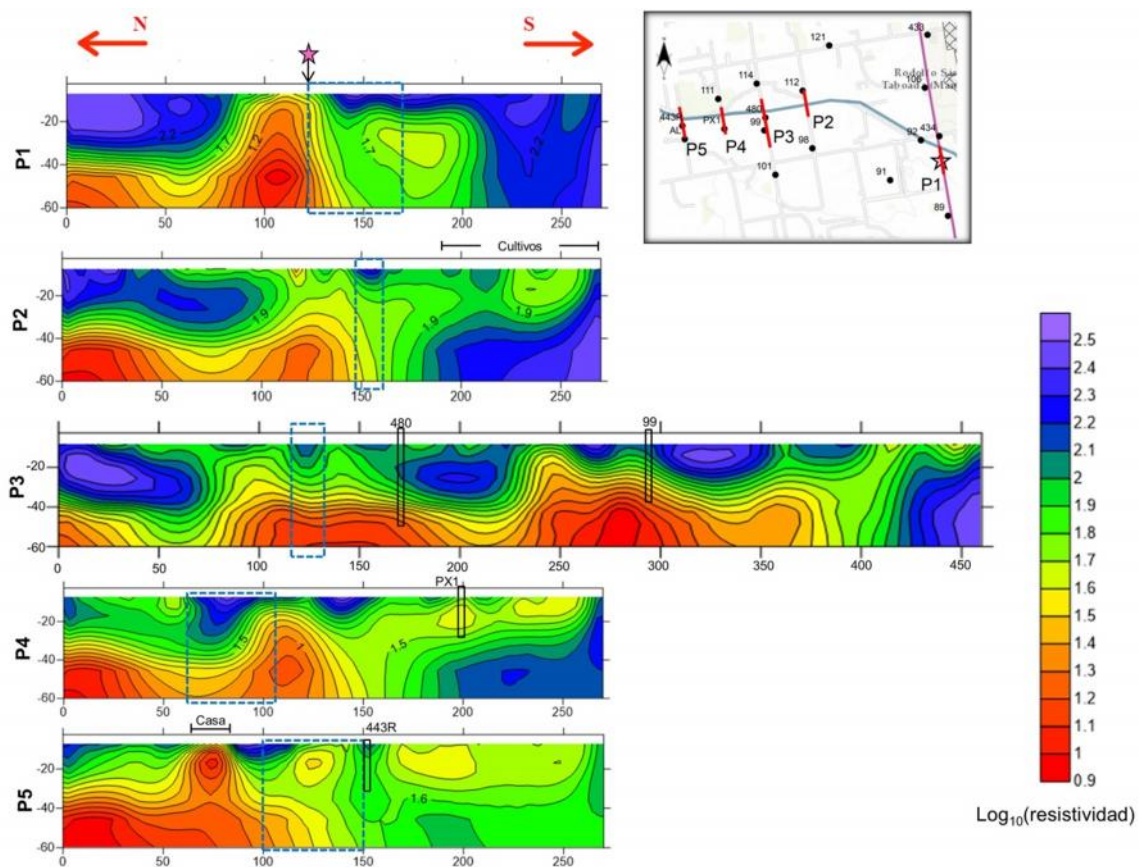


Fig. 46 Perfiles de resistividad en 2D medidos a lo largo del arroyo Las Ánimas. Los *rectángulos negros* indican la ubicación de los pozos que cruzan las secciones y los *rectángulos azules* el cauce del arroyo Las Ánimas. El *símbolo estrella* indica el punto de descarga del ART

4.3 Discusiones

4.3.1 Origen de los solutos y procesos de mineralización

En el acuífero Maneadero, la variación en la hidrogeoquímica refleja la influencia de diferentes fuentes y procesos hidrogeoquímicos. Las correlaciones significativas de Cl^- con Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} y Br^- (Tabla 21), así como entre estos iones indica que estos elementos son principalmente aportados por la mineralización (Bouzourra *et al.*, 2015) y la disolución de minerales de roca y evaporitas es el primer paso en la evolución hidrogeoquímica. La correlación negativa de estos iones con el pH sugiere que la disolución de estas sales está relacionada en cierta medida con las condiciones ácidas del agua subterránea (Manno *et al.*, 2006).

Las concentraciones de Br^- de 0.9-6.0 mg/L en la parte superior y central del acuífero están en el rango de roca volcánica (Sugiura, 1968) y evaporitas (Kabata-Pendias & Pendias, 2001), mientras que las elevadas concentraciones (hasta 54 mg/L) cercanas a la costa coinciden con los valores de salmueras naturales y aguas termales (Kikkawa & Shiga, 1966). Además, las relaciones de $\text{Cl}/\text{Br} \geq 673$ (Fig. 41a) indican la influencia de haluros (Davis *et al.*, 1998; Vengosh & Pankratov, 1998); por lo tanto, el Br^- puede resultar de sales solubles y mezcla con agua de mar.

Las escapolitas y la disolución de yeso y/o anhidrita en el acuífero son probablemente responsables de las correlaciones de SO_4^{2-} con Ca^{2+} , Na^+ y Cl^- . De forma similar, la disolución de halita de los aerosoles marinos es probable con una correlación de determinación r^2 entre Na^+ y Cl^- de 0.97. La capacidad del agua subterránea para disolver estos minerales a lo largo de los flujos se demuestra por la subsaturación con respecto a la halita (SI_H), anhidrita (SI_A) y yeso (SI_G), así como la tendencia significativa a su disminución al incrementar los SDT ($r^2 > 0.90$, Anexo 3). La relación molar $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Na})$ de 30 a 50% indica anortita típica de andesita, que es característica de la geología en la región.

El calcio y el magnesio contribuyen directamente a la dureza y su correlación significativa con Cl^- y SO_4^{2-} , y entre ellos es señal de que la dureza del agua es permanente. La disolución de los minerales de carbonato es la principal fuente de estos iones. La mayoría de las muestras de agua subterránea están sobresaturadas ($\text{SI} > 0$) con respecto a la calcita (SI_C) y la dolomita (SI_D), lo que indica que el agua es incapaz de disolver los minerales de carbonato, debido a las

condiciones fisicoquímicas locales. La correlación significativa entre el SI_C y SI_D ($r^2 = 0.93$, $p < 0.01$; Anexo 4) evidencia que el yeso y/o la disolución de anhidrita no contribuye considerablemente al calcio (Argamasilla *et al.*, 2017). Por lo tanto, la disminución de Ca^{2+} y Mg^{2+} puede ocurrir a través de otros procesos tales como reacciones de intercambio catiónico inverso. Además, la no correlación de HCO_3^- con Ca^{2+} y Mg^{2+} y de estos iones con SI_D y SI_C (Anexo 5) revela un origen distinto a la disolución de los minerales de carbonato (Bouzourra *et al.*, 2015). En cuanto a HCO_3^- , las variaciones despreciables en el agua subterránea sugieren que el bicarbonato prevalece debido a la naturaleza no confinada del acuífero y al papel importante del equilibrio de la calcita (Martínez & Bocanegra, 2002).

Las relaciones molares Na/Cl del agua subterránea de las partes superiores de la son ca. 1 y su composición de agua es de tipo Na-Cl- HCO_3 (Fig. 40) según Daesslé *et al.* (2005). Estas aguas caracterizan una zona de transición e indican la influencia de la litología (Voutsis *et al.*, 2015). El Na^+ en el acuífero se deriva de la disolución de halita si las relaciones molares Na/Cl corresponden a 1 (Meybeck, 1987; Appelo & Postma, 2005). La mayoría de las muestras de agua subterránea presentan un dominio de Cl^- sobre Na^+ , con relaciones Na/Cl < 0.86 . La disminución de Na^+ se atribuye al intercambio iónico inverso, que se evidencia de los índices de cloro-alcalinos (Custodio & Llamas, 1996). El déficit de ΔNa y el exceso de $\Delta(Ca + Mg)$ en relación con la mezcla teórica de agua dulce-agua de mar (Tabla 20) refuerzan la ocurrencia de intercambio iónico inverso. La relación inversa de $\Delta(Ca + Mg)$ con ΔNa ocurre cuando Ca^{2+} y Mg^{2+} se liberan mientras que Na^+ se agregan a la solución acuosa (Tellam & Llyod, 1986; Vengosh, 2003), resultando en concentraciones elevadas de Ca^{2+} y Mg^{2+} y disminuciones de Na^+ que las esperadas considerando únicamente la disolución de halita y/o la mezcla agua dulce-agua de mar (Argamasilla *et al.*, 2017). Las reacciones de intercambio iónico inverso se pueden considerar como el segundo paso de la evolución hidrogeoquímica responsable de Ca^{2+} y Mg^{2+} en el medio y, como consecuencia, el agua subterránea exhibe una composición tipo Ca-Na-Cl (Fig. 40) característica de la pluma de agua de mar (Vengosh & Benzvi, 1994; Jeon *et al.*, 2001). El $Ca/(HCO_3 + SO_4) \geq 1$ sugiere una fuente adicional de Ca^{2+} diferente a las reacciones de intercambio catiónico inverso y de acuerdo con Daesslé *et al.* (2014) el exceso de Ca^{2+} podría derivarse de la dolomitización de los sedimentos marinos del Cretácico Superior.

Las concentraciones de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ disuelto en el agua subterránea (0.019-0.11 mg/L) están por debajo del estándar establecido para el agua potable de 1.5 mg/L (Singh *et al.*, 2014) pero cerca y por encima de ≤ 0.025 mg/L para la prevención de la eutrofización en reservorios (USEPA, 1986). Los factores que influyen en los niveles elevados de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en las aguas subterráneas se suelen atribuir a la aplicación de fertilizantes y la filtración de aguas residuales domésticas (Sikora *et al.*, 1976; USGS, 1999; Kummar *et al.*, 2009). La concentración de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en el ART es de 5.2 mg/L, 200 veces más que la concentración promedio de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en el acuífero. El fosfato tiende a ser adsorbidos por hidróxidos de hierro y las condiciones de reducción pueden promover la disolución de óxidos de hierro, liberando también fósforo en el agua subterránea (Spiteri *et al.*, 2008). El $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ en el acuífero de Maneadero es probablemente atenuado por procesos de absorción, adsorción e intercambio iónico.

4.3.2 Clasificación del agua subterránea y factores influyentes en la hidrogeoquímica

El análisis factorial *R-mode* sustenta la agrupación del análisis jerárquico *Q-mode* y confirma los hallazgos del análisis de correlación al definir tres factores latentes independientes que influyen en la calidad del agua. La mayoría de las muestras de los clústeres C1 y C2 están ubicadas en áreas donde los niveles estáticos de agua oscilan entre -8 y -5 msnm, mientras que el clúster C3 está situado adyacente a la costa, donde los niveles estáticos de agua están entre -3 y -2 msnm. Por lo tanto, las concentraciones de Cl^- están relacionadas con la proximidad a la costa y el nivel de extracción de agua subterránea. El clúster C3 describe una composición de agua de tipo Na-Cl con una mezcla de agua de mar de 10 a cerca del 40% (Tabla 22) y su asociación a F1 refleja la mineralización principalmente por la intrusión de agua de mar. Los clústeres C1 y C2 son de composición de tipo Ca-Na-Cl, difiriendo solo en su porcentaje de bicarbonatos. El grupo C2 tiene concentraciones de SDT más elevadas que el grupo C1 y se caracteriza por las mayores concentraciones de nitratos. La mayoría de las muestras del grupo C2 y algunas del C3 se asocian al F3, que incluyen a los NO_3^- N y HCO_3^- . Este factor hace referencia al agua subterránea contaminada con nitratos y su relación con el HCO_3^- puede indicar la degradación de la materia orgánica. Finalmente, la asociación de $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ y K^+ en F2 está relacionada únicamente con el ART, con presencia limitada en la muestra 170, probablemente debido a la adsorción de estos dos iones en los minerales de arcilla.

4.3.3 Contribución del agua residual tratada y otras fuentes potenciales en el agua subterránea

Las relaciones $\text{Na/Cl} < 0.86$ disminuyen a medida que aumentan las concentraciones de Cl^- , que es un comportamiento típico de la salinización relacionada con la intrusión de agua de mar (Richter & Kreitler, 1993; Najib *et al.*, 2016). El patrón disperso de las relaciones $\text{Na/Cl} < 0.86$ independientemente de los aumentos en Cl^- sugiere contaminación con agua salina, además de la intrusión de agua de mar. La tendencia mostrada por las relaciones Cl/Br frente a Cl^- (Fig. 41a) muestra valores dentro del dominio para agua que contiene haluros disueltos relacionados con desechos humanos y animales, que es más elevada que la del agua de mar. Estas desviaciones demuestran la contribución de las actividades antropogénicas, siendo predominante en aquellos pozos ubicadas adyacentes a la zona urbana de grupo C2, que presentan una mezcla de agua de mar promedio del 6% (Tabla 22), cuyas proporciones se estimaron con base en la normalización la mezcla conservativa a partir de la concentración de Cl^- como indicador absoluto de la intrusión marina y de los modelos de mezcla 3-EMMA, lo que puede explicar las disminuciones de Na^+ relacionadas con las reacciones de intercambio de iones inversos. Las relaciones Cl/Br encontradas en el ART se superponen con los valores publicados para aguas residuales urbanas y desechos animales, por lo que se consideraron trazadores hidroquímicos adicionales para identificar la señal del ART.

La comparación entre las relaciones molares de B/Cl vs. Br/Cl (Fig. 41b) revelaron la presencia de una señal hidrotermal del agua subterránea en la parte superior de los arroyos. Las relaciones B/Cl son comparables con las reportadas para los sistemas geotérmicos San Carlos y Agua Caliente (Arango-Galván *et al.*, 2011); aunque para algunas muestras no se puede descartar la contribución del drenaje agrícola y el agua de mar. El ART también refleja la señal hidrotermal para el periodo de abril 2016. Esto es posible teniendo en cuenta que el agua subterránea se regresa como ART y que el acuífero se recarga principalmente de la escorrentía de la parte alta de los arroyos San Carlos y Las Ánimas, cuyas aguas pueden presentar elementos de sales minerales (p.ej. el boro) derivadas de los fluidos hidrotermales de San Carlos y Agua Caliente cuenca arriba del arroyo San Carlos y del sistema hidrotermal Uruapan por el lado del arroyo Las Ánimas. Sin embargo, la concentración de boro relativamente elevada en el ART ($878 \mu\text{g/L}$) es indicativa de compuestos de boro en agentes blanqueadores (Vengosh & Keren, 1996). Las

concentraciones de B^- en el agua subterránea son menores que en el ART y aún por debajo de las concentraciones reportadas en las fuentes hidrotérmicas que rodean el área de estudio (7900-9700 $\mu\text{g/L}$, Arango-Galván *et al.*, 2011). Esto indica la capacidad de adsorción del boro en el medio, que se confirma por la disminución de la relación B/Cl con el incremento de Cl^- . Notablemente, dos muestras (pozos 112 y 85) ubicadas cerca de los sitios de descarga de ART tienen concentraciones de boro y relaciones B/Cl similares al ART, lo que sugiere que los minerales de arcilla podrían haber alcanzado un estado estable con respecto a B^- . Las relaciones Na/Cl en el ART son inferiores a las publicadas en ART en Israel (Vengosh & Keren, 1996; Vengosh, 2014) y comparables con algunas muestras de aguas subterráneas cercanas al sitio de descarga en LAC y cerca del área urbana (Fig. 41c); por lo tanto, esta relación por sí sola resulta ineficaz para rastrear el ART. Sin embargo, las variaciones de Na/Cl a lo largo del tiempo sugieren que las reacciones de intercambio catiónico inverso ocurren por la mezcla con ART u otro efluente de composición similar y, una vez que los sitios intercambiables se saturan, el sodio no es adsorbido y se refleja en el acuífero (Vengosh & Keren, 1996). Estos hallazgos también observados para B^- y podrían indicar la capacidad limitada de los minerales de arcilla para retener estos elementos.

La contribución del agua de mar estimada del modelo 3-EMMA es congruente con las fracciones de agua de mar normalizadas para la mezcla conservativa agua dulce-agua de mar (Tabla 24) y con la variación espacial de los SDT (Fig. 38) y el análisis jerárquico *Q-mode* (Fig. 39). La contribución del agua de mar en la mayor parte del acuífero es casi del 40% y, con base en la sistemática de $Na-Cl-Br-B$ (Fig. 41), el agua subterránea está influenciada por procesos derivados de fuentes antropogénicas. Esta hipótesis es coherente con la relación observada entre las concentraciones de Cl^- y $\delta^{18}O_{H_2O}$ (Fig. 43a). El supuesto de que el ART está contribuyendo a la química del agua subterránea parece estar respaldada por el análisis de mezcla entre Cl^- y $\delta^{18}O_{H_2O}$ (Fig. 43a) y el modelo de mezcla construido a partir del APC (Fig. 43b). A pesar de que ambos modelos 3-EMMA revelan proporciones de mezcla con ART comparables, las fracciones f_{RW} no pueden explicar satisfactoriamente la hidrogeoquímica en el acuífero; por ejemplo, las muestras cercanas a los sitios de descarga tienen señales hidrogeoquímicas similares al ART, pero porcentajes de mezcla con ART <50%. Por el contrario, las muestras con tendencia a la señal de agua de mar ($f_{SW} > 8\%$) tienen porcentajes de hasta 80% de mezcla con ART (Tabla 24).

La selección de los tres end-members explican casi toda la variabilidad, con base en los criterios del ACP para el modelo de mezcla, pero la proyección de las muestras dentro y fuera del área de mezcla (Figs. 43a-b) indica la contribución de end-members adicionales a la química del agua subterránea. Con respecto al tercer criterio, los isótopos estables del agua y el Cl^- presentan el menor sesgo y están por debajo del umbral del 15% para todos los end-members. Esto muestra el comportamiento conservador de estos trazadores. En el caso de las otras variables, el sesgo $>15\%$ en LAC y Na^+ y la dureza en el ART sugieren que no se adhieren en la mezcla o no con las mismas proporciones (James & Roulet, 2006). Además, el agua dulce derivada de LAC puede no interactuar directamente en muchos sitios. Dado que el agua superficial en LAC y el agua de mar tienen auténticas señales hidrogeoquímica e isotópica, fue posible estimar su contribución en el acuífero. Por el contrario, las sobreestimaciones y subestimaciones de la contribución del ART sugieren la ausencia de end-members, probablemente con señales hidrogeoquímicas similares al ART. Esto es posible considerando que el origen del ART se deriva principalmente de las aguas residuales urbanas y que algunas variables como los SDT, B^- y Br^- no se eliminan del ART.

El uso de isótopos para estimar la contribución de aguas cloacales se ha aplicado con éxito en áreas de captación relativamente pequeñas, con aguas subterráneas de hidrogeoquímica relativamente homogénea donde el agua no es bombeada y posteriormente incorporada al sistema acuífero como ART (Schilperoort *et al.*, 2007). La integración de otros posibles end-members y trazadores (p. ej. isótopos de boro) podría proporcionar más información sobre su contribución en las aguas subterráneas. El ART consiste en una mezcla de agua de mar y diferentes fuentes de agua que han experimentado varias transiciones, lo que ha llevado a cambios en sus señales hidrogeoquímicas e isotópicas. Por lo tanto, un análisis estacional o multianual que incluya datos adicionales, tales como componentes de paisaje y patrones espaciales mejorará el modelo *EMMA* con el ART como uno de los end-members.

En general, el ART tiene una composición hidrogeoquímica e isotópica similar a la del agua subterránea con concentraciones de Cl^- entre 1080 y 1400 mg/L (f_{SW} de 4-5%). Con base en las variaciones hidrogeoquímicas e isotópicas (Tabla 25), es posible que el ART haya alcanzado la zona saturada en seis pozos (PX1, 211, 443R, 85, 98 y 112) durante abril de 2016 y agosto de 2017, que coincide con su ubicación cercana a la descarga en LAC. Las concentraciones de NO_3^-

-N y B⁻ en el ART son similares en dos muestras (pozos 112 y 85). Esto lleva a la hipótesis anterior de que la mezcla con ART produce efectos sobre el intercambio catiónico y reacciones de adsorción y una vez que los minerales de arcilla alcanzan un estado estable con respecto a los iones, Na⁺, Br⁻ y B⁻, por ejemplo, permanecen disueltos en el agua subterránea.

4.3.4 Evaluación de la recarga del acuífero

Los isótopos $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ del agua subterránea en Maneadero se encuentran dentro de la *GMWL* y la línea de mezcla con agua de mar (Fig. 42), que denota tanto el origen meteórico como el efecto de la intrusión de agua de mar. Sin embargo, las variaciones en $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ con respecto a las concentraciones de Cl⁻ (Fig. 43a) reflejan que el lixiviado de evaporitas y rocas volcánicas es responsable de la salinización, además del agua de mar. La composición isotópica de las fuentes hidrotermales también se encuentra dentro del rango de la línea de mezcla y la señal isotópica de la intersección es similar a la de la fuente termal de Agua Caliente, lo que sugiere la contribución geotérmica.

Los valores de exceso de d de +0.9 a +9.7‰ (Tabla 20) es indicativo de recargas recientes. Los valores menores de d (hasta +3.1‰) se encuentran en dos pozos próximos de la costa; mientras que en la mayoría de los pozos ubicados en las partes superiores de los arroyos se observan valores elevados cercanos al LAC de +10‰. El exceso d de 10‰ es el promedio típico de *GMWL* derivado de la humedad del océano (IAEA, 2006) y es resultado de la precipitación de los sitios de recarga en esta área. En marzo de 2017, durante el evento de lluvia, los isótopos estables en agua en las muestras 89, 374 y 112 (Tabla 25) ubicados a lo largo del arroyo Las Ánimas fueron negativos y el exceso de d coincidió con LAC. La muestra 112 tuvo la composición isotópica más negativa (-10.5‰ para $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y -74.0‰ para $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$). Estos hallazgos para isótopos de agua sugieren dos fuentes de recargas: (1) lluvia local, con composición isotópica de LAC de -6.04‰ para $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ y -38.2‰ para $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ y (2) flujo lateral desde la cuenca cuesta arriba, con composición isotópica negativa a la de muestra 112. El exceso d entre 5 y 6‰ es similar a la del ART y se extiende en la parte central del acuífero y en lugares cercanos al arroyo Las Ánimas. Sin embargo, estos valores pueden sugerir una recarga local de diferentes composiciones isotópicas. En la ausencia de precipitaciones parece que el acuífero está limitado para la recarga local, que puede derivarse de desechos sólidos, aguas residuales urbanas y desechos animales identificados por los regímenes de salinidad de las relaciones Cl/Br,

incluido el ART (Fig. 41a). La contribución de estas fuentes puede ser favorecida por la permeabilidad en esta área, que se observa en las variaciones temporales de la hidrogeoquímica y los isótopos estables en agua. Sin embargo, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ no proporcionó información sobre el flujo preferencial. El área de estudio está limitada por la falla de Agua Blanca y otras fallas tectónicas (Arango-Galván *et al.*, 2015) y probablemente sea atravesada por fallas menores en diferentes direcciones que pueden formar conductos por donde fluye el agua. Además, los cambios en las direcciones del flujo pueden verse afectados por la sobreexplotación (Horton *et al.*, 1999). Por lo tanto, las direcciones de flujo deben estudiarse en la región y cualquier intento de evaluar el balance hídrico debe considerar que un componente importante de la recarga puede derivarse de las fuentes antropogénicas, además de la recarga natural del acuífero vía precipitación.

4.3.5 Fuentes de nitratos

El análisis isotópicos $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ distingue como fuentes responsables de las concentraciones de NO_3^- -N a fertilizantes amoniacales, N orgánico, aguas residuales y lixiviados de estiércol (Fig. 45). El N orgánico del suelo natural se refleja en las aguas superficiales de LAC. El ART tiene señales isotópicas similares a los publicados por Archana *et al.* (2016), derivado de tratamientos secundarios y químicamente mejorados, y se asemeja el componente de aguas residuales. La contaminación del agua subterránea derivada de las aguas residuales es probable debido al uso histórico de letrinas (Daesslé *et al.*, 2014) y a la falta de instalaciones adecuadas de eliminación de desechos domésticos que continúan hasta el presente. Las elevadas concentraciones de nitrato también se encuentran en áreas agrícolas y ganaderas; por lo que es posible que los nitratos se deriven de fertilizantes amoniacales y desechos. Los procesos de nitrificación de los fertilizantes amoniacales parece ser insignificante, que se indica por los valores medidos de $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$, los cuales son elevados comparados con la señal isotópica de los fertilizantes minerales. Además, las fuentes de los nitratos son coherentes con las identificadas mediante las relaciones Cl/Br. Se desconoce el enriquecimiento excesivo $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ de +86‰ en el pozo 87 desde diciembre de 2016.

La nitrificación se considera como proceso potencial en contribuir en el enriquecimiento de nitratos del subsuelo. Este proceso se puede identificar estimando los valores de $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ sustituyendo en la Eq (36) la señal isotópica del oxígeno disuelto, que es aproximadamente +23.5‰ (Kendall, 1998) y los valores isotópicos $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ medida del agua, que varía de -10.5 a -

4.8‰ (solo se muestra para el periodo de marzo de 2017, Tabla 25). Como resultado, el $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ esperado derivado de la nitrificación debe estar en el rango de +0.8 a +4.6‰, que es el caso para la mitad de las muestras. Sin embargo, dependiendo de la composición isotópica de la comunidad microbiana nitrificante, se puede introducir una incertidumbre de unas partes por mil en la Eq. (36) debido al efecto isotópico cinético durante la oxidación de nitrito (Buchwald & Casciotti, 2010). En el proceso nitrificante, el N orgánico se oxida a $\text{NO}_3^- \text{N}$ y se enriquece en isótopos livianos en comparación con el sustrato (Kendall, 1998) como se observa en las variaciones temporales de cinco muestras (pozos 434, 112, 120, 114 y 520R). El $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}$ y $\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ en dos muestras (pozos 480 y 114) ubicadas a adyacente del arroyo Las Ánimas se enriquecieron con una relación $\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3}/\delta^{18}\text{O}_{\text{NO}_3}$ que varía de 1 a 2, que es señal del proceso de desnitrificación (Böttcher *et al.* 1990; Fukada *et al.*, 2003). Con respecto al ART, las muestras de agua subterránea no reflejaron la señal isotópica del efluente, incluyendo el pozo 112 que presenta composiciones hidrogeoquímicas y concentraciones de nitrato comparables con el ART. Toze *et al.* (2004) encontraron que el $\text{NO}_3^- \text{N}$ en el agua tratada era elevado que el ART infiltrado en el medio, pero siempre con concentraciones ≤ 6 mg/L. Los autores atribuyeron el aumento en $\text{NO}_3^- \text{N}$ a la nitrificación. Por el contrario, Schmidt *et al.* (2011) encontraron que concentraciones de $\text{NO}_3^- \text{N} < 6$ mg/L en el ART artificialmente infiltrado disminuyó al metro de profundidad debido a la desnitrificación seguida de diluciones con la profundidad. Estos procesos podrían explicar la despreciable señal isotópica del nitrato en el ART y, de ser así, queda determinar si estos procesos pueden ocurrir en otros sitios del área de estudio. Además, una caracterización de los minerales podría elucidar estos y otros procesos.

4.3.6 Perfiles de tomografía eléctrica

La interpretación de los perfiles geoeléctricos (Fig. 46) sugiere que las resistividades $\log_{10} > 2$ (en azul) representan el agua subterránea con SDT < 1500 mg/L y probablemente mezclas de grava y arena durante condiciones secas; mientras que las resistividades < 1.5 (en naranja-rojo) probablemente indican la influencia del agua salobre con SDT ≥ 5000 mg/L. El ART se identifica en el rango de 1.6-1.9 (en verde) y su pluma parece desplazarse lateralmente y descender a través de la zona de alta permeabilidad. Es probable que el flujo del ART sea impulsada entre el agua de menor y mayor salinidad por diferencias de densidad. El bombeo excesivo contribuye al flujo ascendente de agua marina, como se muestra en el perfil P3, donde el flujo cruza la ubicación de

los pozos 99 y 480. Sin embargo, el bombeo del agua subterránea también puede estar impulsando el movimiento del ART infiltrado como lo sugieren los pozos PX1 y 443R, que se ubican en los perfiles P4 y P5, respectivamente, y que también se identificaron con la hidrogeoquímica como sitios de mezcla con ART.

4.4 Conclusiones

Los análisis hidroquímicos e isotópicos muestran que el acuífero Maneadero contiene mezclas de sales disueltas atribuidas a evaporitas y rocas volcánicas, de fuentes antropogénicas e intrusión de agua de mar. La disolución de evaporitas y el intercambio iónico inverso son los principales procesos que influyen en la hidrogeoquímica del agua subterránea. Las principales fuentes antropogénicas que afectan el acuífero incluyen lixiviados de desechos sólidos urbanos, las aguas residuales y desechos animales. El agua subterránea parece recibir recargas modernas, tiene origen meteórico y la intrusión marina es responsable de las variaciones en las señales isotópicas junto con el componente hidrotermal. Las variables iónicas en el agua subterránea y el ART son elevados comparado con los deseados para uso doméstico, con base en índice de contaminación sintética (SPI). Sin embargo, el ART es utilizado para el riego agrícola y se considera aceptable en la región.

La hidrogeoquímica sugiere que la recarga con ART produce reacciones de intercambio catiónico y adsorción y una vez que los sitios de intercambio se saturan, Na^+ , Br^- y B^- , por ejemplo, permanecen disueltos en el agua subterránea. Con respecto a los nitratos, queda por determinar si las concentraciones en el ART durante la infiltración son atenuadas por procesos de desnitrificación y/o la conversión de NH_4^+ a NO_3^- -N y/o por dilución.

Los resultados geofísicos junto con los resultados hidrogeoquímicos aluden la mezcla con ART en pozos ubicados a >1 km río abajo del sitio de descarga, lo que indica condiciones de alta permeabilidad. Como parte de un proyecto de recarga artificial, la calidad del ART puede mejorarse eventualmente aprovechando la capacidad de retención del suelo. En este sentido, los resultados de este estudio muestran que se alcanza dicha capacidad de adsorción para el PO_4^{3-} -P y K^+ . Sin embargo, la recarga con ART a largo plazo podría conducir a un estado estable con respecto a estos elementos y reflejarse en la composición química del acuífero. Es esencial monitorear estos y otros compuestos, como residuos médicos emergentes y plaguicidas, para

pronosticar la contaminación del agua subterránea. El acuífero se encontraba contaminado por sales derivadas de la intrusión de agua de mar y aguas residuales urbanas previa a las descargas y riego con ART, por lo que es importante distinguir el origen de estas fuentes de contaminación del ART empleando el análisis de otros constituyentes químicos, como isótopos de boro y compuestos orgánicos.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES GENERALES

El acuífero de Maneadero presenta un grado avanzado de salinización derivado especialmente de sales de rocas evaporíticas y volcánicas, así como por actividades antropogénicas e intrusión marina. Como resultado, los procesos que influyen en la hidrogeoquímica del agua subterránea son la mineralización e intercambio iónico inverso. Las principales fuentes de contaminación antropogénica incluyen lixiviados de desechos sólidos urbanos, las aguas residuales y desechos animales. El agua subterránea tiene un origen meteórico e influencia hidrotermal y, con base en las variaciones espaciotemporales de las señales hidrogeoquímicas e isotópicas, el acuífero recibe recargas modernas de aguas residuales urbanas y lixiviados de desechos sólidos urbanos y animales, incluyendo a la intrusión de agua de mar.

La infiltración del ART produce reacciones de intercambio iónico y adsorción, como se observó para el $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ y K^+ , pero una vez que los sitios de intercambio se saturan, el Na^+ , Br^- y B^- , por ejemplo, permanecen disueltos en el agua subterránea. Esto implica que la recarga con ART a largo plazo podría conducir a un estado estable con respecto a estos elementos y reflejarse en la composición química del acuífero. Con respecto a los nitratos, las concentraciones en el ART resultaron ser atenuadas durante la infiltración y queda por determinar si dicha atenuación se debe a procesos biológicos, químicos o de dilución. En relación al flujo del ART, los resultados aluden la mezcla con ART en pozos ubicados a >1 km río abajo del sitio de descarga, lo que indica condiciones de alta permeabilidad.

La decisión de utilizar las ART para fines de riego agrícola e infiltración en el valle de Maneadero fue resultado de la ausencia de un enfoque integrador, con limitada participación de los diferentes sectores. El saneamiento de las aguas residuales y su aprovechamiento forman parte de los servicios de agua en México, por lo que se debió incorporar una planificación del ART, con base en apego a todos los términos del marco legal, a los principios de la GIRH y los estudios de diagnóstico sobre los posibles efectos del ART en la salud pública y ambiente en general, como lo recomendaron los expertos académicos.

Considerando las condiciones favorables para una recarga en el acuífero de Maneadero, la recarga con ART debe implementarse mediante el enfoque sistémico de la GIRH y considerar los criterios internacionales, que se ajusten a las realidades agroeconómicas locales, con un control

de la calidad del agua, evaluación de riesgos y un tratamiento adicional; por ejemplo técnicas de membrana para la disminución de los SDT y eliminación de boro. Para ello, es esencial realizar pruebas de recarga piloto que incluyan estudios exhaustivos sobre la composición y comportamiento de otros compuestos que pueden estar presentes en el ART, tales como los fármacos y plaguicidas; las variaciones de la calidad del ART en relación a diferentes tiempos de residencia en el acuífero, las proporciones de mezcla con las aguas subterráneas y las trayectorias de flujo preferencial. Debido a que el acuífero se encontraba ya contaminado por intrusión de agua de mar y nitratos previa a las descargas y riego con ART, es importante distinguir el origen de los solutos del ART.

El marco legal mexicano debe ser aplicado tanto para el control del manejo de las ART como para la contaminación de origen distinto al ART, para evitar la lixiviación de contaminantes derivados de desechos sólidos urbanos, aguas residuales y desechos animales. Estos factores deben considerarse en la gestión del ART, principalmente para ubicar los sitios potenciales de recarga, así como los riesgos de infiltración a la zona saturada de fertilizantes y sales disueltas de las áreas agrícolas. No obstante, su aplicabilidad y eficiencia en el valle de Maneadero, así como en otras localidades de la región y del país dependerá de la participación de las autoridades locales con los distintos sectores y de la alineación de las metas de desarrollo agrícolas con la disponibilidad de aguas subterráneas.

CAPÍTULO 6: RECOMENDACIONES

De acuerdo a la información obtenida en la presente tesis, se considera efectuar las siguientes recomendaciones en estudios futuros:

- Monitorear el riego e infiltraciones con ART, que incluya el análisis de la calidad del efluente de forma periódica, por ejemplo, cada quince días.
- Implementar medidas regulatorias en las prácticas cultivo que garanticen la seguridad alimentaria y ambiental, la salud pública y en producción
- Integrar en los análisis del ART otros compuestos, tales como los fármacos, metales y plaguicidas y evaluar su comportamiento en tiempo y espacio.
- Incorporar estudios sobre las trayectorias de flujos preferenciales para determinar los sitios susceptibles a mezcla para el aprovechamiento de las ART y/o pronosticar fotos de contaminación.
- Considerando las condiciones favorables del suelo, la recarga resulta viable para la mejora adicional del ART y, para ello, es importante realizar pruebas piloto en los sitios potenciales previo a su implementación.
- Independientemente del tipo de uso de las ART, su operatividad debe incorporar el enfoque sistémico de la GIRH que incluya una evaluación de riesgos, con base en el estricto apego al marco legal y ajustándose a las realidades agroeconómicas del sitio.
- Aplicar los instrumentos legales competentes para prevenir las infiltraciones de origen distinto a las ART, como las aguas residuales y lixiviados de basura urbana y desechos animales.
- Incorporar en los instrumentos de gestión el manejo de las ART, que incluya la alineación de las metas de desarrollo agrícolas con la disponibilidad de las aguas subterráneas a través de la coordinación y participación formal de las autoridades locales competentes con los distintos sectores.

Referencias

- Adams, G.A., Corns, P.S., Croke, B.F.W., Hart, M.R., Hughes, C.E. & Jakeman, A.J. (2009). A new look at uncertainty in end member mixing models for streamflow partitioning. 18th World IMACS/MODSIM Congress, Cairns, Australia 13-17, pp. 1-7.
- Alcalá, F.J. & Custodio E. (2008). Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359 (1-2): 189-207.
- Álvarez, M. J. (1949). Unidades tectónicas de la República Mexicana. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 14: 1-22.
- Anati, D.A. & Gat, J.R. (1989). Restricted marine basins and marginal sea environments. En: Fritz, P. & Fontes, J.Ch. (eds.) Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 3, The marine environment A. Elsevier, Amsterdam: 29-73.
- Anderson, J. (2003). The environmental benefits of water recycling and reuse. *Water Science and Technology Water Supply*, 3 (4): 1-10.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater, and pollution. 2^{da} edn. CRC Press, pp. 683.
- AQUAVEO (2016). Arc Hydro Groundwater software. <https://www.aquaveo.com/> (acceso en enero de 2017).
- Arango-Galván, C., Prol-Ledesma, R.M. & Torres-Vera, M.A. (2015). Geothermal prospects in the Baja California Peninsula. *Geothermics*, 55: 39-57.
- Aravena, R. & Mayer, B. (2009). Isotopes and processes in the nitrogen and sulfur cycles. En: C. M. Aelion, C.M., Höhener, P., Hunkeler, D. & Aravena, R. (eds.) Environmental isotopes in biodegradation and bioremediation, Boca Raton, CRC Press: 203–246.
- Archana, A., Li, L., Shuh-Ji, K., Thibodeau, B. & Baker, D.M. (2016). Variations in nitrate isotopes composition of wastewater effluents by treatment type in Hong Kong. *Marine Pollution Bulletin*, 111 (1-2): 143-152.

- Argamasilla, M., Barberá, J.A. & Andreo, B. (2017). Factors controlling groundwater salinization and hydrogeochemical processes in coastal aquifers from southern Spain. *Science of The Total Environment*, 580: 50-68.
- Asano, T., Burton, F.L., Leverenz, H.L. Tsuchihashi, R. y Tschobanoglous, G. (2006). Water reuse: issues, technologies and applications. McGraw-Hill Education, New York, pp. 1570.
- Auge, M. P. (2008). Hidrogeología ambiental [monografía]. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Buenos Aires, pp. 289.
- Barthold, F.K., Tyralla, C., Schneider, K., Vaché, K.B., Hans-Georg, F. & Breuer, L. (2011). How many tracers do we need for end member mixing analysis (EMMA)? A sensitivity analysis. *Water Resources Research*, 47 (8), 1-14.
- Bear, J., Cheng, A.H.-D., Sorek, S., Ouazar, D. & Herrera, I. (1999). Seawater intrusion in coastal aquifers-concepts, methods and practices. Springer Science & Business Media, EUA, pp. 632.
- Bhuiyan C., Singh R.P. & Flügel, W.A. (2009). Modeling of groundwater recharge-potential in the hard-rock Aravalli terrain, India: a GIS approach. *Environmental Earth Sciences*, 59: 929-938.
- Böhlke, J.K. (2002). Groundwater recharge and agricultural contamination. *Hydrogeology Journal*, 10: 153-179.
- Bosch, P. & Vallejos-Izquierdo, A. (2003). Gestión y contaminación de recursos hídricos. Universidad Almería, España, pp. 292.
- Bosch, P.A. (2007). Nociones de hidrogeología para ambientólogos. Editorial Universidad de Almería, pp. 500.
- Bosch-Pulido, A. (2001). Sobreexplotación de acuíferos y desarrollo sostenible. Colaboraciones en obras colectivas, ISBN 84-8108-240-6, pp. 115-132.

- Böttcher, J., Strebel, O., Voerkelius, S. & Schmidt, H.L. (1990). Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer. *Journal of Hydrology*, 114 (3-4): 413-424.
- Bouzourra, H., Bouhlila, R., Elango, L., Slama, F. & Ouslati, N. (2015). Characterization of mechanisms and processes of groundwater salinization in irrigated coastal area using statistics, GIS, and hydrogeochemical investigations. *Enviromental Science Pollution Research*, 22 (4), 2643-2660.
- Bravo, H., Castro, J.C. & Gutiérrez, M.A. (2011). Evaluación de una política fiscal para determinar el nivel óptimo de la inversión en los servicios de agua potable, alcantarillado y saneamiento. *Gestión y Política Pública*, XX (1): 63-95.
- Broder, J. M. & Planer-Friedrich, B. (2008). Groundwater Geochemistry: a practical guide to modeling of natural and contaminated aquatic systems. 2^{da} edn. Springer Science & Business Media, EUA, pp. 230.
- Buchwald, C. & Casciotti, K.L. (2010). Oxygen isotopic fractionation and exchange during bacterial nitrite oxidation. *Limnology and Oceanography*, 55 (3): 1064-1074.
- Bureau Reclamation (2018). Water Facts –Worldwide Water Supply. <https://www.usbr.gov/mp/arwec/water-facts-ww-water-sup.html> (acceso en noviembre de 2017).
- Carabías, J. & Landa, R. (2005). Agua, Medio Ambiente y Sociedad: hacia la gestión integral de los recursos hídricos en México 1^{ra} edn. Universidad Nacional Autónoma de México: El Colegio de México, Ciudad de México, México.
- Casciotti, K.L., Sigman, D.M., Hastings, M.G., Böhlke, J.K. & Hilkert, A. (2002). Measurement of the oxygen isotopic composition of nitrate in seawater and freshwater using the denitrifier method. *Analytical Chemistry*, 74 (19): 4905–4912.
- CDPH, California Department of Public Health (2014). Regulations related to recycled water
- | | | | | |
|--------|----|-----|----|------|
| §Title | 17 | and | 22 | CCR. |
|--------|----|-----|----|------|

- http://revistatyc.org.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=259 (acceso en noviembre 2017).
- Cerny, C.A. & Kaiser, H.F. (1977). A study of a measure of sampling adequacy for factor-analytic correlation matrices. *Multivariate Behavioral Research*, 12 (1): 43-47.
- CESPE, Comisión Estatal de Servicios Públicos de Ensenada (2017). Antecedentes. <http://www.cespe.gob.mx/?id=antecedentes> (acceso en octubre de 2017).
- Chadha, D.K. (1998). A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. *Hydrogeology Journal*, 7 (5): 431–439.
- Chermack, T. & Walton, J.S. (2006). Scenario planning as a development and change. *International Journal of Agile Systems and Management*, 1 (1): 46-59.
- Christophersen, N. & Hooper, R.P. (1992). Multivariate analysis of stream water chemical data: the use of principal component analysis for the end-member mixing problem. *Water Resources Research*, 28 (1): 99-107.
- Clark, I.D. & Fritz, P. (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. CRC Press, pp. 328.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R. & Savard, M.M. (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353(3-4): 294-313.
- Cómer-Barragán, E. & Cortez-Acereto, R. (2016). Extensión de la regla de Sarrus para calcular la inversa de una matriz de orden 3 x 3. *Revista Electrónica de Matemáticas, Departamento de Matemáticas, Universidad de Sonora*, 1 (1): 56-67.
- Comrey, A.L. (1973). A first course in factor analysis. Academic Press, EUA, pp. 316.
- CONAGUA, Comisión Nacional del Agua. (1991). Estudio de actualización piezométrica y geoquímica del Valle de Maneadero, Municipio de Ensenada, Baja California. Departamento Gerencia Estatal en Baja California, México.

- CONAGUA, Comisión Nacional del Agua (2010). Datos de precipitación de la Estación Climatológica No. 16 de la Presa Ing. Emilio López Zamora, Ensenada, B. C. Información proporcionada por S.A. Higareda Cervera, Laboratorio de Pronóstico Meteorológico, CICESE, Ensenada, B. C., México.
- CONAGUA, Comisión Nacional del Agua (2016). Estadísticas del agua en México edición 2016. www.gob.mx/conagua (acceso en abril 2018).
- Corbella, M., Cardellach, E. & Ayora, C. (2007). Disolución y precipitación de carbonatos en sistemas hidrotermales. Implicaciones en la génesis de depósitos tipo MVT. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. Tomo LIX, i: 83-99.
- Corwin, D.L. & Wagenet, R.J. (1996). Applications of GIS to the modeling of nonpoint source pollutants in the vadose zone: a conference overview. *Journal of Environmental Quality*, 25 (3): 403-411
- Costello, A.B. & Osborne, J.W. (2005). Best practice in exploratory factor analysis: four recommendations for getting the most from your analysis. *Practical assessment, research and evaluation*, 10 (7): 1-9.
- Craig, H. & Gordon, L.I. (1965). Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere. En: Tongiorgi, E. (eds.). *Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures*. Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare-Pisa: 9-130.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702-1703.
- Cravotta, C.A. (1997). Use of stable isotopes of carbon, nitrogen, and sulfur to identify sources of nitrogen in surface waters in the lower Susquehanna River Basin, Pennsylvania. U.S. Geological Survey Water-Supply paper No. 2497, pp. 104.
- Cruz Falcón, A. & Vázquez-González, R. (1989) Gravimetría del valle de Maneadero-Chapultepec, Ensenada, B.C., con aplicación a la geohidrología. *Ciencias Marinas*, 15 (4): 21-38.

- Custodio, E. & Bruggeman, G. A. (1987). Groundwater problems in coastal areas. Studies and Report in Hydrology no. 45, UNESCO, Paris, France, pp. 596.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. (1983). Hidrología subterránea I/II. Omega, Barcelona, España, pp. 2350.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. (1996). Hidrología subterránea. 2^{da} edn. Omega, Barcelona, España, pp. 1194.
- Custodio, E. & Llamas, M.R. (2001). Hidrología subterránea I/II. 1^{ra} edn. Omega, Barcelona, España, pp. 1224.
- Custodio, E. (1991). La interpretación hidrogeoquímica como herramienta de estudio y valoración de sistemas acuíferos: aspectos metodológicos generales. En: Anguita *et al.* (eds.) Hidrogeología. Estado actual y prospectiva. CIHS, pp. 121-162.
- Custodio, E. (1995). Consideraciones sobre el concepto de vulnerabilidad de los acuíferos a la polución. II Seminario Hispano-Argentino sobre temas actuales de hidrología subterránea. Serie Correlación Geológica no. 11, pp. 99-122.
- Daesslé, L.W., Pérez-Flores M.A, Serrano-Ortiz, J., Mendoza-Espinosa, L., Manjarrez, E., Lugo-Ibarra, K.C. & Gómez-Treviño, E. (2014). A geochemical and 3D-geometry geophysical survey to assess artificial groundwater recharge potential in the Pacific coast of Baja California, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 71 (8): 3477-3490.
- Daesslé, L.W., Ruiz-Montoya, L., Chandrajith, R., Tobschall, H.J., Camacho-Ibar, V.F., Mendoza-Espinosa, L.G., Quintanilla-Montoya, A.L. & Lugo-Ibarra, K.C. (2009) Fluoride, nitrate and water hardness in groundwater supplied to the rural communities of Ensenada County, Baja California, Mexico. *Environmental Geology*, 58:419-429.
- Daesslé-Heuser L.W., Sánchez E.C., Camacho-Ibar V.F., Mendoza-Espinosa L.G. & Carriquiry J.D (2005). Geochemical evolution of groundwater in the Maneadero coastal aquifer during a dry year in Baja California, Mexico. *Hydrogeology Journal*, 13: 584–595.
- Dansgaard, W. (1953). The ¹⁸O abundance of freshwater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6 (5-6): 241-260.

- Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16: 436-468.
- Davis, J.C., Davis, P. K. & Davis, H. (2002). Statistics and data analysis in geology. 3^{ra} edn. John Wiley & Sons, New York, EUA, pp. 656.
- Davis, N., Whittemore, D.O. & Fabryka-Martin, J., (1998). Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Groundwater*, 36 (2): 338-350.
- de la Fuente, F. S. (2011). Análisis factorial. <http://www.fuenterrebollo.com/Economicas/ECONOMETRIA/MULTIVARIANTE/FACTORIAL/analisis-factorial.pdf> (acceso en mayo de 2017).
- de la Peña, M.E., Ducci, J. & Zamora, V. (2013). Tratamiento de aguas residuales en México. Nota técnica no. DBO-TN-521. Banco Interamericano de Desarrollo, México, pp. 42.
- Deutsch, W.J. (1997). Groundwater Geochemistry. Boca Ratón, CRC Press.
- Dillon, P. (2005). Future management of aquifer recharge. *Hydrogeology Journal*, 13: 313-316.
- Dimitrov, D.M. (2012). Statistical methods for validation assessment scale data in counseling and related field. American Counseling Association.
- Dixon, W. & Chiswell, B. (1992). The use of hydrochemical sections to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland, Australia. *Journal of Hydrology*, 135 (1-4): 259-274.
- DOF, Diario Oficial de la Federación (2018). Por el que se actualiza la disponibilidad media anual de agua subterránea de los 653 acuíferos de los Estados Unidos Mexicanos, mismos que forman parte de las regiones hidrológico-administrativas que se indican.
- Edmunds, W.M. (2004). Calidad del agua subterránea. www.lgt.it/geoin/files/07_Calidad_del_agua_subterranea.doc (acceso en octubre de 2017).
- Epstein, S. & Mayeda, T. (1953). Variations of O18 content of waters from natural sources. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 4: 213-224.

- ERSI (2017). Arc GIS Map (version 10.2). <http://www.ersi.com/en-us/home> (acceso en marzo de 2017).
- European Union Water Framework Directive (2000). Drinking water directive. http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/index_en.html (acceso en abril 2018).
- Evangelista, M.I. & Hernández, F. (2000). El agua en Castellón: un reto para el siglo XXI. Publicaciones de la Universidad Jaume I, pp. 538.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations (1992). *Wastewater treatment and use in agriculture*. <http://www.fao.org/docrep/t0551e/t0551e00.htm#Contents> (acceso en abril de 2018).
- Feigin A., Shearer G., Kohl D.H. & Commoner B. (1974). The amount and nitrogen-15 content of nitrate in soil profiles from two central Illinois fields in a corn-soybean rotation. *Soil Science Society of America*, 38 (3): 465-471.
- Fernández, J. (2018). Manual abreviado de análisis estadístico multivariante. Universidad de Extremadura, pp. 96.
- Ferreira, L. & Hitchcock, D.B. (2009). A comparison of hierarchical methods for clustering functional data. *Communications in Statistics- Simulation and Computation*, 38 (9): 1925-1949.
- Ferronski, V.I. & Brezgunov, V.S. (1989). En: Fritz, P. & Fontes, J.Ch. (eds.) Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 3, The marine environment A. Elsevier, Amsterdam: 1-27.
- Fetter, C.W. (2001). Applied Hydrogeology. 4^{ta} edn. Prentice-Hall, pp. 598.
- Fewtrell, L. (2004). Drinking-water nitrate, methemoglobinemia, and Global Burden of Disease: a discussion. *Environmental Health Perspectives*, 112 (14): 1371-1374.
- Fidelibus, M.D., Giménez, E., Morell, I. & Tulipano, L. (1993). Salinization process in the Castellon Plan aquifer (Spain). In: Custodio, E. & Galofré, A. (eds.) Study and modeling

- of saltwater intrusion into aquifers. Centro Internacional de métodos numéricos en ingeniería, Barcelona, España, pp. 267-283.
- Fitts, C.R. (2002). Groundwater Science. Elsevier, pp. 450.
- Flipse, W.J., Katz, B.G., Lindner, J.B. & Markel, R. (1984). Sources of nitrate in ground water in a sewerred housing development, Central Long Island, New York. *Ground Water*, 22 (4): 418-426.
- Foster, S., Garduño, H., Tuinhof, A., Kemper, K., & Nanni, M. (2003). Recarga del agua subterránea con aguas residuales urbanas: evaluación y manejo de los riesgos y beneficios. GW Mate briefing note series no. 12, Washington, DC: World Bank.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979). Groundwater. 1^{ra} edn. Prentice Hall, EUA, pp. 604.
- Fricke, H.C. & O'Neil, J.R.O. (1999). The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature, its use in investigating terrestrial climate change over geological time. *Earth and Planetary Science Letters*, 170 (3): 181-196.
- Friedman, I. (1953). Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 4 (1-2): 89-103.
- Fukada, T., Hiscock, K.M., Dennis, P.F. & Grischek, T. (2003). A dual isotope approach to identify denitrification in groundwater at a river-bank infiltration site. *Water Research*, 37 (13): 3070–3078.
- Gastil, R.G., Phillips, R.P. & E.C. Allison, E.C. (1975). Reconnaissance Geologic Map of the State of Baja California: Geological Society of America, USA, pp. 170.
- Gat, J. & Gonfiantini, R. (1981). Stable isotope hydrology. deuterium and oxygen-18 in the water cycle. Technical Reports Series No 210, IAEA, Vienna, pp. 337.
- Gat, J.R. (1996). Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. *Annual Reviews Earth Plane. Science*, 24: 225-262.

- Gautam, K.S., Maharana, C., Sharma, D., Singh, A.K., Tripathi, J.K. & Singh, S.K. (2015). Evaluation of groundwater quality in the Chotanagpur plateau region of the Subarnarekha river basin, Jharkand State, India. *Sustainability Water Quality Ecology*, 6: 57-74
- Genereux, D. (1998). Quantifying uncertainty in tracer-based-hydrograph separations. *Water Resources Research*, 34 (4): 915-919.
- Gibbs, R.J. (1970). Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 170 (3962): 795-840.
- Giménez, E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis doctoral. Universidad de Granada, pp. 442.
- Gonfiantini, R. & Araguas, L.A. (1988). Los isótopos ambientales en el estudio de la intrusión marina. TIAC, Granda, España, pp. 57.
- Gonfiantini, R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. En: Fritz, P & Fontes, J.Ch. (eds.) Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 2, The terrestrial environment B. Elsevier, Amsterdam: 113-163.
- Gonfiantini, R., Roche, M.A., Olivry, J.C. Y Zuppi, G.M. (2001). The altitude effect on the isotopic composition of tropical rains. *Chemical Geology*, 181 (1-4): 147-167.
- González-Villarreal, F.J., Mendoza-Mata, A. & Arriaga-Medina, J.A. (2017). Recarga artificial del acuífero de valle de México [monografía]. Instituto de Ingeniería, UNAM, México, pp.26.
- Gorsuch, R.L. (1983). Factor analysis. 2^{da} edn. Lawrence Erlbaum Associates, EUA, pp. 425.
- Graniel, C.E. (2010). El Estado. Contexto Físico. En: Durán, G.R. y Méndez, M. (eds.) Biodiversidad y Desarrollo Humano en Yucatán. CYCY, PPD-FMAM, CONABIO, SEDUMA. Mérida, Yucatán, México, pp 4-27. <http://www.cicy.mx/sitios/biodiversidad-y-desarrollo-humano-en-yucatan> (acceso en marzo de 2018).

- Greenacre, M. & Primicerio, R. (2013). Multivariate analysis of ecological data. 1ra edn. Rubes, España, pp. 337.
- GWP, Global Water Partnership (2000). Integrated Water Resources Management. Tack Background papers no. 4 (ISBN: 91-630-9229-8). Stockholm, Sweden.
- Hair J., Anderson, R.E., Tatham, R.L. & Black, W.C. (1995). Multivariate data analysis. 4ta edn. Prentice-Hall Inc., New Jersey, EUA, pp. 745.
- Hair, J.F., Black, W.C., Babin, B.J. & Anderson, R.E. (2010). Multivariate data analysis. 7^{ta} edn. Prentice Hall.
- Han, D., Kohfahl, C., Song, X., Xiao, G. & Yang, J. (2011). Geochemical and isotopic evidence for paleo-seawater intrusion into the south coast aquifer of Laizhou Bay, China. *Applied Geochemistry*, 26 (5): 863-883.
- Hem, J. D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. 3^{ra} edn. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, Virginia, EUA, pp. 272.
- Hiscock, H. (2005). Hydrogeology. Principles and practice. Blackwell, pp. 389.
- Holdsworth, G., Fogarasi, S. & Krouse, H. (1991). Variation of the stable isotopes of water with altitude in the Saint Elias Mountains of Canada. *Journal of Geophysical Research*, 96: 7483-7494.
- Hooper, R.P. (2003). Diagnostic tools for mixing models of stream water chemistry. *Water Resources Research*, 39 (3): 2-1 – 2-13.
- Horton, T.W., Chamberlain, C.P., Fantle, M. & Blum, J.D. (1999). Chemical weathering and lithologic controls of water chemistry in a high-elevation river system: Clark's Fork of the Yellowstone River, Wyoming and Montana. *Water Resources Research*, 35(5): 1643-1655.
- Houndslow, A.W. (1995). Water quality data: analysis and interpretation. CRC Press, pp. 416.
- IAEA, International Atomic Energy Agency (2000). Environmental isotopes in the hydrological cycle, principles and applications. UNESCO & IAEA, pp. 488.

- IAEA, International Atomic Energy Agency (2006). Global Network of isotopes in precipitation. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Isaaks, E. & Srivastava, R.M. (1989). An introduction to applied geostatistics. Oxford University Press.
- James, A.L. & Roulet, N.T. (2006). Investigating the applicability of end-member mixing analysis (EMMA) across scale: a study of eight small, nested catchments in a temperate forested watershed. *Water Resources Research*, 42 (8): 1-17.
- Jasa, P.J., Skipton, S., Varner, D.L. & DeLynn, H. (1996). Drinking water: nitrate-nitrogen. *Historical Materials from University of Nebraska-Lincoln-Extension*, pp. 1-8.
- Jeen, S.W., Kim, J.M., Ko, K.S., Yum, B. & Chang, H.W. (2001). Hydrogeochemical characteristics of groundwater in a mid-western coastal aquifer system. Korea. *Geosciences Journal*, 5 (4): 339-348.
- Jha, M.K, Chowdhury, A., Chowdary, V.M. & Peiffer S. (2007). Groundwater management and development by integrated remote sensing and geographic information systems: prospects and constraints. *Water Resource Management*, 21: 427-467.
- Jiménez-Cisneros, B., Armentia, M.L. & Aboites-Aguilar, L. (2010). El agua en México: causas y encauces. SIBN 978-6074-95166-1-1. Academia Mexicana de Ciencias, México, pp. 702.
- Joerin, C., Beven, K.J., Iorgulescu, I. & Musy, A. (2002). Uncertainty in hydrograph separations based on geochemical mixing models. *Journal Hydrology*, 255: 90–106.
- Joreskog, K.G., Klován, J.E. & Reymont, R.A. (1976). Geological factor analysis: methods in geomathematics, vol I. 1^{ra} edn. Elsevier Science Ltd, New York, EUA, pp. 190.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. (2001). Trace element in soils and plants, 3^{ra} edn. CRC Press.
- Kaiser, F.H. (1958). The varimax criterion for analytical rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23 (3): 187-200.

- Kaiser, H.F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis. *Education and Psychological Measurement*, 20 (1): 141-151.
- Karr, j.D., Showers, W.J., Gilliam, J.W. & Andres A.S. (2001). Tracing nitrate transport and environmental impact from intensive swine farming using delta nitrogen-15. *Journal of Environmental Quality*, 30 (4): 1163-1175.
- Kattan, Z. (1997). Chemical and environmental isotope study of precipitation in Syria. *Journal of Arid Environments*, 35 (4): 601-615.
- Kehew, A.E. (2001). Applied chemical hydrogeology. 1^{ra} edn. Perntince Hall, EUA, pp. 368.
- Kendall, C. & Aravena, R. (2000). Nitrate isotopes in groundwater systems. En: Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (eds.) Environmental tracers in subsurface hydrology, 1^{ra} edn. Springer, US, pp. 261-297.
- Kendall, C. (1998). Tracing nitrogen sources and cycling in catchments En: Kendall, C. & McDonnell, J.J., (eds) Isotope Tracers in Catchment Hydrology. Elsevier, pp. 519-576.
- Kendall, C., Elliott, E.M. & Scott, D.W. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. En: Michener, R., Lajtha K., (eds) Stable isotopes in ecology and environmental science, 2^{da} edn. Blackwell Publishing, Oxford, pp. 375-49.
- Kikkawa, K. & Shiga, S. (1966). Relation between halogen contents of hot spring water. *Special Contribution of the Geophysical Institute, Kyoto University*, 6: 173-185.
- Kitanidias, P.K. (1997). Introduction to geostatistics: applications in hydrogeology. Cambridge University Press.
- Kline, S.J. (1985). The purposes of Uncertainty Analysis. *Journal of Fluids Engineering*, 107 (2): 153-160.
- Kroopnick, P.M. & Craig, H. (1972) Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation. *Science*, 175: 54-55.

- Kumar, M., Kumari, K., Kumar Singh, U. & Ramanathan, A.L. (2009). Hydrogeochemical processes in the groundwater environment of Muktsar, Punjab: conventional graphical and multivariate statistical approach. *Environmental Geology*, 57 (4): 873-884.
- Kummar, M., Ramanathan, A. & Keshari, A.K. (2009). Understanding the extent of interactions between groundwater and surface water through major ion chemistry and multivariate statistical techniques. *Hydrology Processes*, 23 (2), 297-310.
- Laaksoharju, M., Tullborg, E., Wikberg, P., Wallin, B. & Smellie, J. (1999). Hydrogeochemical conditions and evolution at the Äspö HRL, Sweden. *Applied Geochemistry*, 14: 835-859.
- Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon (2017). Diagrammes software (version 6.5). <http://www.lha.univ-avignon.fr/LHA-Logiciels.htm> (acceso en marzo de 2017).
- Lam, D.C.L & Swayne, D.A. (1991). Integrating database, spreadsheet, graphics, GIS, statistics, simulation models and expert systems: Experiences with the raison system on microcomputers. En: Loucks, D.P. & da Costa, J.R. (eds.) Decision support systems- Water resources planning. Nato ASI subseries G., 26 (1): 429-459.
- Lara-Valenzuela, K.M. (2011). Evaluación de intrusión marina utilizando isótopos de estroncio: un ejemplo de Ensenada, B.C., México. Tesis de maestría. CICESE. México, pp. 101.
- Lasserre, F., Razack, M. & Banton, O. (1999). A GIS-linked model for the assessment of nitrate contamination in groundwater. *Journal of Hydrology*, 224 (3-4): 81-90.
- Ledesma-Ruiz, R., Pastén-Zapata, E., Parra, R., Harter, T. & Mahlknecht, J. (2015). Investigation of the geochemical evolution of groundwater under agricultural land: a case in northeastern Mexico. *Journal of Hydrology*, 521: 410-423.
- León-Ardón, R.V. & Sánchez-Guerrero, G. (2017). Caracterización de los escenarios como herramienta para la planeación pública del agua: El caso mexicano. *Gestión y Política Pública*, 26 (1): 53-103.
- Létolle, R. (1980). Nitrogen-15 in the natural environment. En: P. Fritz, P. & Fontes, J. Ch. (eds.) Handbook of Environmental Geochemistry 1A, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 407-434.

- Licona-García, A. (2011). Sistema de información integral del acuífero de Maneadero, B.C., México con fines de manejo. Tesis de maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Programa de Posgrado en Maestría de Ecosistema en Zonas Áridas, pp. 119.
- Llamas, M. R. & Ramón, M. (1991). Consideraciones iniciales sobre el pasado, presente y futuro de las aguas subterráneas en España. *Rev. Obras Públicas*, 3308: 7-12.
- Lloyd, W.J. & Heathcote, J.A. (1985). Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater, an introduction. Clarendon Press, Oxford, pp. 296.
- López-Fernández, C.M. (2009). Reactivación y actualización de la red de monitoreo piezométrica del acuífero de Maneadero, municipio de Ensenada B. C. Comité Técnico De Aguas Subterráneas De Maneadero A.C. Ensenada, B. C., México.
- López-Geta, J.A. (2003). Costal aquifers intrusión technology, Mediterranean countries II. IGME, Madrid, España, pp. 1135.
- Luján, V. & Romo, J.M. (2010) Audiomagnetotelluric investigation of seawater intrusion using 2-D inversion of invariant impedances. *Geologica Acta*, 8:51–66
- Ma, Z., Yang, Y., Lian, X., Jiang, Y., Xi B., Peng, X. & Yan, K. (2016). Identification of nitrate sources in groundwater using a stable isotope and 3DEEM in a landfill in Northeast China. *Science of the Total Environment*, 563-564: 593-599.
- Machiwal, D. & Madan, K.J. (2015). Identifying sources of groundwater contamination in a hard-rock aquifer system using multivariate statistical analysis and GIS-based geostatistical modeling techniques. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4(A): 80-110.
- MADS, Ministro de Ambiente y Desarrollo Sostenible (2014). Guía para formular plan de manejo de acuíferos. ISBN: 978-958-8491-83-7. Bogotá, D.C., Colombia, pp.88.
- Majoube, M. (1971). Fractionnement en oxygene 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *Journal de Chimie Physique*, 10: 1423-1436.

- Manno, E., Vassallo, M., Varrica, D., Dongarrà, G. & Hauser, S. (2006). Hydrogeochemistry and water balance in the coastal wetland: area of “Biviere di Gela”, Sicily, Italy. *Water, Air, and Soil Pollution*, 178 (1-4): 179-193.
- Mariotti, A., Landreau, A. & Simon, B. (1988). ^{15}N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: application to the chalk aquifer of northern France. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 (7): 1869–1878.
- Martínez, D.E. & Bocanegra, E.M. (2002). Hydrogeochemistry and cation-exchange processes in the coastal aquifer of Mar Del Plata, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 10 (3): 393-408.
- Mathieu, R. & Bariac, T. (1996). An isotopic study of water movements in clayey soils under a semiarid climate. *Water Resources Research*, 32: 779-789.
- Mazor, E. (2004). Chemical and isotopic groundwater hydrology. 3rd edn. Marcel Dekker, Inc., New York, EUA, pp. 352.
- McArthur, J.M., Sikdar, P.K., Hoque, M.A. & Ghosal, U. (2012). Waste-water impacts on groundwater: Cl/Br ratios and implications for arsenic pollution of groundwater in the Bengal Basin and Red River Basin, Vietnam. *Science of The Total Environment*, 437: 390-402.
- Melander, L. (1960). Isotope: effects on reaction rates. 1st edn. The Ronald Press, New York, pp. 181.
- Mendoza-Espinosa, L. G., Orozco-Borbón, M. V. & Silva-Nava, P. (2004). Quality assessment of reclaimed water for its possible use for crop irrigation and aquifer recharge in Ensenada, Baja California, Mexico. *Water Science Technology*, 50 (2): 285–291.
- Mendoza-Espinosa, L.G., Cabello-Pasini, A., Marcías-Carranza, V., Daesslé-Heuser, W., Orozco-Borbón, M.V. & Quintanilla-Montoya, A.L. (2008). The effect of reclaimed wastewater on the quality and growth of grapevines. *Water Sciences & Technology*, 57 (9): 1445-1450.
- Merlivat, L. & Jourzel, J. (1979). Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 84: 5029-5033.

- Meybeck, M. (1987). Global chemical weathering of surficial rock estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287 (5): 401-428.
- Mirzaei, R. & Sakizadeh, N. (2016). Comparison of interpolation methods for the estimation of groundwater contamination in Andimeshk-Shush Plain, Southwest of Iran. *Environmental Science Pollution Research*, 23: 2758-2769.
- Mook, W.G. (2002). Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico, principios y aplicaciones. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España. Serie: guías y manuales. No.1, Madrid, España, pp. 607.
- Murray, R. (2008). Artificial recharge: the intentional banking and treating of water in aquifers. <http://www.artificialrecharge.co.za/coursenotes/lecturenotes.pdf> (acceso en noviembre de 2017)
- Najib, S., Fadili, A., Mehdi, K., Riss, J., Makan, A. & Guessir, H. (2016). Salinization process and coastal groundwater quality in Chaouia, Morocco. *Journal of African Earth Sciences*, 115: 17-31.
- Naldi, M. & Viaroli, P. (2002). Nitrate uptake and storage in the seaweed *Ulva rigida* C. Ahardh in relation to nitrate availability and thallus nitrate content in a eutrophic coastal lagoon (Sacca di Goto Po River Delta, Italy). *Journal of Experimental Marina Biology and Ecology*, 269 (1): 65-83.
- OCDE, Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (2013). Hacer posible la reforma de la gestión del agua en México. <http://dx.doi.org/10.1787/9789264188075-es> (acceso en febrero de 2018).
- Olmsted, J. & Williams, G.M. (1997). Chemistry: the molecular science. 2^{da} edn. Ilustrada, pp. 1189.
- Otero, N., Torrentó, C., Soler, A., Menció, A. & Mas-Pla, J. (2009). Monitoring groundwater nitrate attenuation in a regional system coupling hydrogeology with multi-isotopic methods: The case of Plana de Vic (Osona, Spain). *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 133: 103-113.

- Pahl-Wostl, C., Sendzimir, J., Jeffrey, P., Aerts, J., Berkamp, G. & Cross, K. (2007). Managing Change toward Adaptive Water Management through Social Learning. *Ecology and Society*, 12 (2): 30.
- Pakhurst, D.L & Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, reaction-path, ID-transport, and inverse geochemical calculations. Water Resources Investigations Reports 99-4259.
- Palma-Nava, A., Mendoza-Mata, A., Cruickshank-Villanueva, C., González-Villareal, F., Salas-Salinas, M.A. & Val-Segura, R. (2014). Inventario de la recarga artificial en México. XXIII Congreso Nacional de Hidráulica, Puerto Vallarta, Jalisco, México.
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Hwang, H.H., Greenberg, S.E., Krapac, I.G., Landsberger, S. & O'Kelly, D.J. (2006). Characterization and identification of Na-Cl sources in groundwater. *Groundwater*, 44 (2): 176-187.
- Parnell, A. & Jackson, A. (2008). SIAR: Stable isotope analysis in R Available from: <http://cran.r-project.org/web/packages/siar/index.html> (acceso en febrero de 2018).
- Pérez-Flores, M, Suárez-Vidal, F., Gallardo-Delgado, L.A., González-Fernández, A. & Vázquez, R. (2004). Structural pattern of the Todos Santos coastal plain, based on geophysical data. *Ciencias Marinas*, 30: 349–364.
- Pérez-Flores, M.A., Méndez-Delgado, S. & Gómez-Treviño, E. (2001). Imaging of low-frequency and DC electromagnetic fields using a simple linear approximation. *Geophysics*, 66 (4): 1067-1081.
- Pett, M.A., Lackey, N.R. & Sullivan, J.J. (2003). Making sense of factor analysis: the use of factor analysis for instrument in health care research. Sagen Publications Inc., EUA, pp. 348.
- Phillips, D.L. & Gregg, J.W. (2003). Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources. *Oecologia*, 136 (2): 261-269.
- Piper, A.M. (1944). A graphical procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Transactions, American Geophysical Union*, 25 (6): 914-928.

- Ramos, J.M. (2002). Gestión intergubernamental y capacidad estratégica en el desarrollo local y regional fronterizo. *Región y Sociedad*, 14 (25): 153-196.
- Rayleigh, J.W.S. (1986). Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Philosophical Magazine*, 42 (259): 493-498.
- Redfield, V.H. & Friedman, I. (1965). Factors affecting the distribution of deuterium in ocean. En: Symposium on Marine Geochemistry, University Rhode Isl. Occas. Publ. 3: 149-168.
- Revelle, R. (1941). Criteria for recognition of the sea water in ground-waters. *Eos, Transactions, American Geophysical Union*, 22: 593-597.
- Richter, C. & Kreitler, C. (1993). Geochemical techniques for identifying sources of groundwater salinization. CRC Press.
- Rivest, M., Marcotte, D. & Pasquier, P. (2012). Sparse data integration for the interpolation of concentration measurements using kriging in natural coordinates. *Journal of Hydrology*, 416-417: 72-82.
- Ruppe, L.M. & Ginn, T. R. (2008). Groundwater: quality. En: Trimble, S.W. (eds.). Encyclopedia of Water Science. 2^{da} edn (vol I-II). Taylor & Francis Group, LLC, EUA, pp. 484-487.
- Salgado-Menéndez, S.O. (2015). Riego con agua residual tratada en el Valle de Maneadero B.C: efecto sobre la salinidad y sodicidad del suelo. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Baja California. Programa de Posgrado en Maestría en Ciencias en Manejo de Ecosistemas en Zonas Áridas, pp. 88.
- Samper, J. & (1993). Hidrogeología. Estado Actual y Prospectiva. CIHS, pp. 79-100.
- Sapnas, K.G. & Zeller, R.A. (20029). Minimizing sample size when using exploratory factor analysis for measurement. *Journal of Nursing Measurement*, 10 (2): 135-153.
- Sappa, G., Ergul, S., Ferranti, F., Sweya, L.N. & Luciani, G. (2015). Effects of seasonal change and seawater intrusion on water quality for drinking and irrigation purposes, in coastal aquifers of Dar es Salaam, Tanzania. *Journal of African Earth Science*, 105: 64-84.

- Sawyer, C.N. & McCarty, P.L (1967). Chemistry for sanitary engineers. En: Chemistry for Sanitary Engineers. 2^{da} edn. McGraw-Hill, New York, EUA, pp. 518.
- Schilperoort, R.P.S., Meijer, H.A.J., Flamink, C.M.L., Clemens & F.H.L.R. (2007). Changes in isotope ratios during domestic wastewater production. *Water Science Technology*, 55 (4): 93-101.
- Schmidt, C.M., Fisher, A.T., Racz, A., Wheat, C.G., Los Huertos, M. & Lockwood, B. (2011). Rapid nutrient load reduction during infiltration of managed aquifer recharge in an agricultural groundwater basin: Parajo Valley, California. *Hydrology Process*, 26 (15): 2235-2247.
- Scholler, H. (1959). Arid-Zone hydrology: recent developments. UNESCO, EUA, pp. 125.
- Schwartz, F.W. Y Zhang, H. (2003). Fundamentals of Groundwater. Wiley, pp. 592.
- Sheng, Z. (2005). An aquifer storage and recovery system with reclaimed wastewater to preserve native groundwater resources in El Paso, Texas. *Journal of Environmental Management*, 75: 367-377.
- Sigman, D.M., Casciotti, K.L., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M. & Böhlke, J.K. (2001). A bacterial method for the nitrogen isotopic analysis of nitrate in seawater and freshwater. *Analytical Chemistry*, 73 (17): 4145-4153.
- Sikora, L.G., Bent, M.G., Corey, R.B. & Keeney, D.R. (1976). Septic nitrogen and phosphorus removal test system. *Groundwater*, 14 (5): 309-314.
- Silva, S.R., Ging, P.B., Lee, R.W., Ebbert, J.C., Tesoriero, A.J. & Inkpen, E.L. (2002). Forensic applications of nitrogen and oxygen isotopes in tracing nitrate sources in urban environments. *Environmental Forensics*, 3 (2): 125-130.
- Singh, K.P., Malik, A., Mohan, D. & Sinha, S. (2004). Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)-a case study. *Water Research*, 38 (18): 3980-3992.

- Singh, K.P., Srivastava, P.K., Singh, D., Han, D., Gautam, S.K. & Pandey, A.C. (2014). Modeling groundwater quality over humid subtropical region using numerical indices, earth observation datasets, and X-ray diffraction technique: a case study of Allahabad district, India. *Environmental Geochemical and Health*, 37 (1): 157-180.
- Smolders, A. J. P., Lucassen, E.C.H.E.T., Bobbink, R., Roelofs, J.G.M. & Lamers, L.P.M. (2010). Hoe nitrate leaching from agriculture lands provokes phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry*, 98 (1-3): 1-7.
- Snider, D.M., Spoelstra, J., Schiff, S.L. & Venkiteswaran, J.J. (2010). Stable oxygen isotope ratios of nitrate produced from nitrification: ^{18}O -Labeled water incubations of agricultural and temperate forest soils. *Environmental Science and Technology*, 44 (14): 5358-5364.
- Sol-Uribe, J.A., Reyes-López, J.A., Ramírez-Hernández, J., Hernández-Aguilar, H., Lara-Guerrero, F., Valenzuela-Vásquez, L. & Lázaro-Mancilla, O. (2008). Estudio experimental para evaluar la calidad del agua residual infiltrada del proyecto de recarga artificial en San Luis Río Colorado, Sonora, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, XXIII (1): 89-101.
- Sonntag, C., Rozanski, K., Münnich, K.O. & Jacob, H. (1983). Variation of deuterium and oxygen-18 in continental precipitation and groundwater and their causes. En: Street-Perrot, F.A., Beran, M. & Ratcliff, R. (eds.). *Variation in the Global water Budget*, 1^{ra} edn. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 107-124.
- Sonntag, C., Thoma, G., Münnich, K.O., Dincer, T. & Klitzsch, E. (1980). Environmental isotopes in North African groundwaters and the Dahna sand-dune study, Saudi Arabia. En: IAEA (eds.) *Arid-zone hydrology: investigations with isotopes techniques*, Vienna, pp. 77-84.
- Spiteri, C., Van Cappellen, P., Regnier, P., Meile, C. & Slomp, C.P. (2008). Phosphate mobilization in coastal aquifers due to seawater intrusion: a model assessment, En: GQ07 IAHS Red Book, pp. 396-403.
- SRH, Secretaría de Recursos Hidráulicos (1974). Estudio Geohidrológico del Valle de Maneadero, Baja California Norte. Dirección de Geohidrología y Zonas Áridas, México.

- SRH, Secretaría de Recursos Hidráulicos (1978). Estudio de factibilidad hidrológica en San Quintín y Maneadero B. C. N.; Diagnóstico del Valle de Maneadero. Subdirección de Promoción y Programas, Diagnóstico del Valle de Maneadero, México.
- Statsoft Inc. (2013). STATISTICA Data Analysis software system (version 12). <http://statistica.io/> (acceso en enero de 2017).
- Stefan, C. & Ansems, N. (2017). Web-based global inventory of managed aquifer recharge applications. *Sustainable Water Resources Management*. <https://doi.org/10.1007/s40899-017-0212-6> (acceso en marzo de 2016).
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1981). Aquatic chemistry. 3^{ra} edn. Wiley Interscience, New York, pp. 140
- Stumpp, C., Ekdal, A., Gönenc, E. & Maloszewski, P. (2014). Hydrological dynamics of water sources in a Mediterranean lagoon. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18: 4825-4837.
- Suárez, M.O. (2007). Aplicación del análisis factorial a la investigación de mercados. Caso de estudio. *Scientia et Technica* Año XIII, no. 35, Universidad Tecnológica de Pereira, ISSN 0122-1701, pp. 6.
- Sugiura, T. (1968). Bromine to chlorine ratios in igneous rocks. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41 (5): 1133-1139.
- Tabachnick, B.G. & Fidell, L.S. (2012). Using multivariate statistics. 6^{ta} edn. Pearson College, Div., EUA, pp. 983.
- Taheri, M., Gharaie, M.H.M., Mehrzad, J., Afshari, R. & Datta, S. (2017). Hydrogeochemical and isotopic evaluation of arsenic contaminated waters in an argillic alteration zone. *Journal of Geochemical Exploration*, 175: 1-10.
- Tellam, J.H. & Llyod, J.W. (1986). Problems in the recognition of seawater intrusion by chemical means: an example of apparent chemical equivalence. *Quarterly Journal of Engineering Geology, London*, 19 (4): 389-398.

- Templ, M., Filzmoser, P. & Reimann, C. (2006). Cluster analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. Vienna University of Technology, Austria, pp. 40.
- Todd, D.K. (1980). Groundwater hydrology. 2^{da} edn. Wiley
- Toth, J. (1980). A cross-formation gravity-flow of groundwater: a mechanism of the transport and accumulation of petroleum (the generalized hydraulic theory of petroleum migration). En: Roberts, W.H. & Cordell, R.J. (eds.) Problems of petroleum migration. The American Association of Petroleum Geologist Studies in Geology, 10: 121-167.
- Toze, S., Hanna, J., Smith, T., Edmonds, L. & McCrow, A. (2004). Determination of water quality improvements due to the artificial recharge of treated effluent. En: Steenvoorden, J., Endreny, T. (eds.), International Symposium on Wastewater Re-Use and Groundwater Quality. Int. Assoc. Hydrological Sciences, Wallingford, UK, 28, pp. 53-60.
- UGR, Universidad de Granada (2018). Ampliación de análisis de datos multivariantes. <http://www.ugr.es/~gallardo/> (acceso en marzo de 2017).
- USEPA, United States Environmental Protection Agency (1986). Quality Criteria for Water, U.S. Environ. Protection Agency Rep. 86 (1) EPA 440/5.
- USGS, United States Geological Survey. (1999). The quality of our nation's waters, nutrients and pesticides, <https://pubs.usgs.gov/circ/1999/1225/report.pdf> (acceso en agosto de 2017).
- van Everdingen, R.O. & Krouse, H.R. (1985). The isotopic composition of sulphate generated by bacterial and abiological oxidation. *Nature*, 315: 395-396.
- Vengosh, A. & Benzvi, A. (1994). Formation of a salt plume in the coastal-plain aquifer of Israel: the Be'er-Toviyya region. *Journal of Hydrology*, 160(1-4): 21-52.
- Vengosh, A. & Keren, R. (1996). Chemical modifications of groundwater contaminated by recharge of treated sewage effluent. *Journal of Contaminant Hydrology*, 23 (4): 347-360.
- Vengosh, A. & Pankratov, I. (1998). Chloride/bromide and chloride/fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated groundwater. *Groundwater*, 3 (5): 815-824.

- Vengosh, A. (2003). Salinization and saline environments. *Treatise on Geochemistry*, 9: 1-35.
- Vengosh, A. (2014). Salinization and saline environments. *Treatise on Geochemistry*, 11: 325-378.
- Vengosh, A., Gill, J., Davisson, M.L. & Bryant-Hudson, G. (2002). A multi-isotope (B, Sr, O, H, and C) and age dating (^3H - ^3He and ^{14}C) study of groundwater from Salinas Valley, California: hydrochemistry, dynamics, and contamination processes. *Water Resources Research*, 38 (1): 1-17.
- Vidal-Lorandi, V.M.V. & Vidal-Lorandi, F.V. (2003). Geothermometry of the coastal submarine hydrothermal system off Punta Banda, Baja California. En: Soto, L.A. (eds.) Agustín Ayala-Castañares: universitario, impulsor de la investigación científica, UNAM, México, pp. 111-121.
- Vissers, M., Frapporti, G., Vriend, S. & Hoogendoorn, J.H. (1999). The dynamics of groundwater chemistry in unconsolidated aquifers: The Salland section. *Physics and Chemistry of the Earth Part B Hydrology Oceans and Atmosphere*, 24 (6): 529-534.
- Vissers, M.J.M. (2005). Patterns of groundwater quality. Monografía. Faculteit Geowerentschappen Universiteit Utrecht. SIBN-10: 90-6809-375-4.
- Vitòria, L., Soler, A. & Canals, A. (2003). Uso de los isótopos ambientales (N, S, C, O) en la valoración de procesos de remediación natural de aguas contaminadas por nitratos, ejemplo de Osona (NE España). En: Junta Directiva AIH-GE (eds.) El agua y la ciudad sostenible: Hidrogeología urbana. Publicaciones del Instituto Geológico y Minero de España, Serie: Hidrogeología y aguas subterráneas, España, pp. 335-341.
- Voudouris, K. (2011). Artificial recharge via boreholes using treated wastewater: possibilities and prospects. *Water*, 3: 964-974.
- Voutsis, N., Kelepertzis, E., Tziritis, E. & Kelepertzis, A. (2015). Assessing the hydrogeochemistry of groundwater in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods. *Journal of Geochemical Exploration*, 159: 79-92.

- Wang, S., Shao, J., Song, X., Zhang, Y., Huo, Z. & Zhou X. (2008). Application of MODFLOW and geographic information system to groundwater flow simulation in North China Plain, China. *Environmental Geology*, 55 (7): 1449-1462.
- Ward, J.H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American Statistical Association*, 58 (301): 236-244.
- Wassenaar, L. (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: 391-405.
- WHO, World Health Organization (2006). Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater-Volume 2. Wastewater use in agriculture. .
http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gsuweg2/en/ (acceso en 27 abril de 2018).
- WHO, World Health Organization. (2011). Guidelines for drinking-water quality, fourth ed. http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/dwq_guidelines/en/ (acceso en marzo de 2017).
- Winpenny, J., Heinz, J., Koo-Oshima, S., Salgot, M., Collado, J., Hernández F. & Torricelli, R. (2013). Reutilización del agua en la agricultura: ¿beneficios para todos? ISBN 978-92-5-306578-3. FAO, Roma.
- Wolfsberg, M., Van Kook, W.A., Paneth, P. & Rebelo, L.P.N. (2009). Isotope effects: in the chemical, geological, and bio sciences. Springer Science & Business Media.
- Xue, D., Botte, J., De Beats, B., Accoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M. & Boeckx, P. (2009). Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater. *Water Research*, 43: 1159-1170.
- Yidana, S.M., Banoen-Yakubo, B. & Akabyaa, T.M. (2010). Analysis of groundwater quality using multivariate and spatial analyses in the Keta basin, Ghana. *Journal of African Earth Science*, 58: 220-234.

- Yong, A.G. & Pearce, S. (2013). A beginner's guide to factor analysis: focusing on exploratory factor analysis. *Tutorials on quantitative methods for psychology*, 9 (2): 79-94.
- Yurtsever, Y. (1975). Worldwide survey of isotopes in precipitation. IAEA report, Vienna, pp. 40.
- Zhang, Y., Li, F., Zhang, Q., Li J. & Liu Q. (2014). Tracing nitrate pollution sources and transformation in surface- and groundwater using environmental isotopes. *Science of The Total Environment*, 490: 213-222.

ANEXOS

Anexo 1: Contexto histórico del acuífero de Maneadero

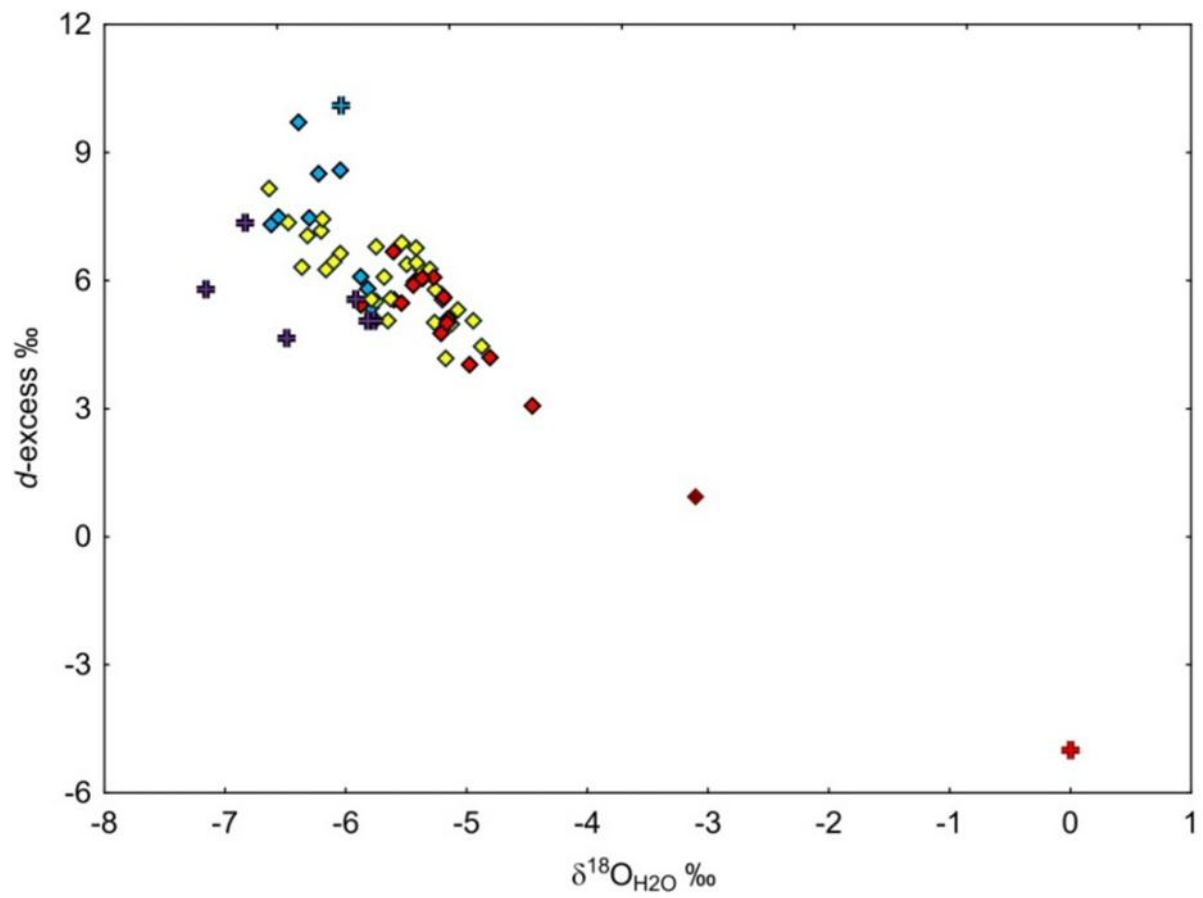
Año	Descripción del suceso
Finales del siglo XIX	Inicio de la actividad agrícola en el Valle de Maneadero (López-Fernández, 2009).
1910	Aprovechamiento del recurso hídrico en el Valle de Maneadero (Lara-Valenzuela, 2011).
1959-1962	Construcción del pozo #1 del acueducto de Ejido Sánchez Taboada y tres tanques reguladores. Comienza la explotación del recurso para el sur de Ensenada, B.C. (CESPE, 2018).
1971	Primer estudio en un total de 213 obras, donde se censaron aprovechamientos, hidrometría, piezometría y calidad de agua. El estudio concluye que la totalidad del acuífero se encuentra con niveles estáticos inferiores al nivel del mar con concentraciones de SDT de 1,000 a 2,500 ppm (Ingeniería y Geotécnia, S.A., 1971).*
1974	Estudio en 305 aprovechamientos, con 17 hm ³ para uso agrícola y 3 hm ³ para uso público. Desde 1971 hasta 1974, los SDT casi se duplicaron. Ss=0.11, y una sobreexplotación de 1 hm ³ /año (20 de extracción por 19 hm ³ de recarga). Se presenta el primer informe geofísico, describiendo los espesores aluviales en diferentes secciones (Técnicas Modernas de Ingeniería S.A., 1974).*
Finales del siglo XIX	Inicio de la actividad agrícola en el Valle de Maneadero (López-Fernández, 2009).
1910	Aprovechamiento del recurso hídrico en el Valle de Maneadero (Lara-Valenzuela, 2011).
1959-1962	Construcción del pozo #1 del acueducto de Ejido Sánchez Taboada y tres tanques reguladores. Comienza la explotación del recurso para el sur de Ensenada, B.C. (CESPE, 2018).
1971	Primer estudio en un total de 213 obras, donde se censaron aprovechamientos, hidrometría, piezometría y calidad de agua. El estudio concluye que la totalidad del acuífero se encuentra con niveles estáticos inferiores al nivel del mar con concentraciones de SDT de 1,000 a 2,500 ppm (Ingeniería y Geotécnia, S.A., 1971).*
1974	Estudio en 305 aprovechamientos, con 17 hm ³ para uso agrícola y 3 hm ³ para uso público. Desde 1971 hasta 1974, los SDT casi se duplicaron. Ss=0.11, y una sobreexplotación de 1 hm ³ /año (20 de extracción por 19 hm ³ de recarga). Se presenta el primer informe geofísico, describiendo los espesores aluviales en diferentes secciones (Técnicas Modernas de Ingeniería S.A., 1974).*
1976	Actualización del estudio de 1974 y de las configuraciones del nivel estático. El agua destinaba 19 hm ³ para riego y 5 hm ³ para agua potable, con una sobreexplotación de 1.5 hm ³ /año (24 de extracción por 22.5 hm ³ de recarga). Niveles estáticos inferior a la cota del mar (Ingenieros Civiles y Geólogos Asociados S.A., 1976).*
1976	Actualización del estudio de 1974 y de las configuraciones del nivel estático. El agua destinaba 19 hm ³ para riego y 5 hm ³ para agua potable, con una sobreexplotación de 1.5 hm ³ /año (24 de extracción por 22.5 hm ³ de recarga). Niveles estáticos inferior a la cota del mar (Ingenieros Civiles y Geólogos Asociados S.A., 1976).*
1977	Realización de sondeos para proponer la relocalización de pozos. Para ello, se realizan 15 exploraciones geo-verticales por el método resistivo en cuatro secciones (Técnicas Modernas de Ingeniería S.A., 1977).*
	Se presentó una alta precipitación (514.5mm.) (PIAE, 2008)
1978	Estudio de factibilidad hidrológica, el cual incluyó un diagnóstico del acuífero, censo de 249 obras, 139 muestras y nivelación. Detección de sobreexplotación de 15.1 hm ³ (20.6 de extracción por 5.5 hm ³ de recarga) (SRH, 1978).*

1979	Altas precipitaciones y se incitó al gobierno a perforar nuevos pozos.
1980	La demanda del recurso hídrico por parte de Maneadero y el sur de Ensenada reducen de manera significativa la disponibilidad de agua para fines agrícolas. Vázquez-González, con la tesis de maestría sobre geofísica e hidrología en el acuífero.
1982	Fabriol et al., con la publicación sobre mediciones gravimétricas en el Valle.
1984	Extracción máxima aproximada de $28 \times 10^6 \text{ m}^3$.*
1986	Cruz-Falcón, con la tesis de maestría sobre estudio gravimétrico en el Valle.
1987	Velasco-Nova, con la tesis de maestría sobre estudio geoquímico del Valle.
1988	Actualización piezométrica y geoquímica, donde se conforma un atlas geohidrológico, niveles en 267 obras y 99 muestras de agua. Concluye que el nivel estático es superior al nivel del mar y que, después de la recuperación ocurrida de 1980 a 1984, el gradiente vuelve a la intrusión marina (SRH, 1988).*
1989	Cruz-Falcón y Vázquez-González, con la publicación sobre gravimetría en el Valle. Vega-Aguilar, con la tesis de maestría sobre estudio geofísico en el Valle.
1991	Actualización piezométrica y geoquímica (análisis de calidad agua) en 406 obras. El estudio sugirió reducir en un 50% las extracciones, principalmente en los pozos costeros. La extracción fue de 25.6 por 20.79 hm ³ de recarga del acuífero (CONAGUA, 1991)
1995	Construcción de la planta de tratamiento de aguas residuales y negras "El Naranjo", con una capacidad actual de 0.5 m ³ /s cuyo proceso consiste en zanjas de oxidación (CESPE, 2016).
1996	Sarmiento-López, con la tesis de maestría sobre modelo matemático del flujo. Córdova-Bojórquez, con la tesis de maestría sobre riesgo de contaminación del acuífero. Olmos-Mares, con la tesis de doctorado sobre una propuesta del manejo del acuífero.
1998	Actualización geohidrológica en 522 obras, en las que se censaron y se determinaron piezometrías, descripción general, balance e hidrogeoquímica. Se recomiendan proyectos para rehabilitar el acuífero mediante la inyección de agua tratada y se exhorta a evitar el bombeo cerca del litoral. La extracción fue de 25.6 por 20.79 hm ³ de recarga.*
1999	Estudio del Modelo de Simulación Hidrodinámica del Acuífero del Valle de Maneadero en 522 obras. Se consideró como base para el análisis geológico superficial y del subsuelo, se definieron características hidráulicas y se realizó modelo conceptual, modelo de flujo hidrodinámico y un diseño de red de monitoreo. El estudio concluye en reducir las extracciones hasta un promedio de 19.4 hm ³ /año, con la finalidad de evitar el deterioro de la calidad del agua y, así, evitar el incremento de las extracciones de agua potable para la ciudad de Ensenada. De no llevarse a cabo, se especifica una reducción de las extracciones para uso agropecuario-industrial para equilibrar el balance, por lo que se considera el uso de agua residual tratada.*
2000	Convenio entre UABC y CESPE en relación a un Programa permanente de seguimiento de la Calidad Sanitaria de las Aguas Residuales Tratadas, en la ciudad de Ensenada.
2001	Beltrán-Abaunza y Quintanilla-Montoya, con la publicación sobre el flujo de calor.
2002	Informe sobre la disponibilidad de agua en el acuífero (CONAGUA, 1991)
2003	Elaboración del Plan de Manejo Integral (PMI) del Acuífero de Maneadero, B.C. por la CONAGUA. El objetivo general es la de diseñar un PMI que adecue el desarrollo sustentable de la región a la disponibilidad del agua, enmarcado en un contexto de la actual política hidráulica nacional. Se trazan cinco objetivos: (i) integrar las características básicas de la disponibilidad, uso y sobreexplotación del agua subterránea; (ii) estimar la relación beneficio-costos de la sobreexplotación; (iii) definir acciones concretas de reducción de las demandas y de manejo de la disponibilidad; (iv) realizar un análisis de costos-beneficios de la alternativa óptima de manejo; y (v) formular la propuesta del Plan.
2004	Mendoza-Espinosa et al., con la publicación sobre el uso del ART de El Naranjo. Sánchez-Rentería, con la tesis de licenciatura sobre hidrogeoquímica del acuífero.
2005	Publicación del estudio geoquímico por Daesslé et al. (2005) donde se detectaron altas concentraciones de sólidos totales disueltos, así como de nitratos, en el centro y sur del acuífero, repercutiendo significativamente en la calidad de los sitios de bombeo para la

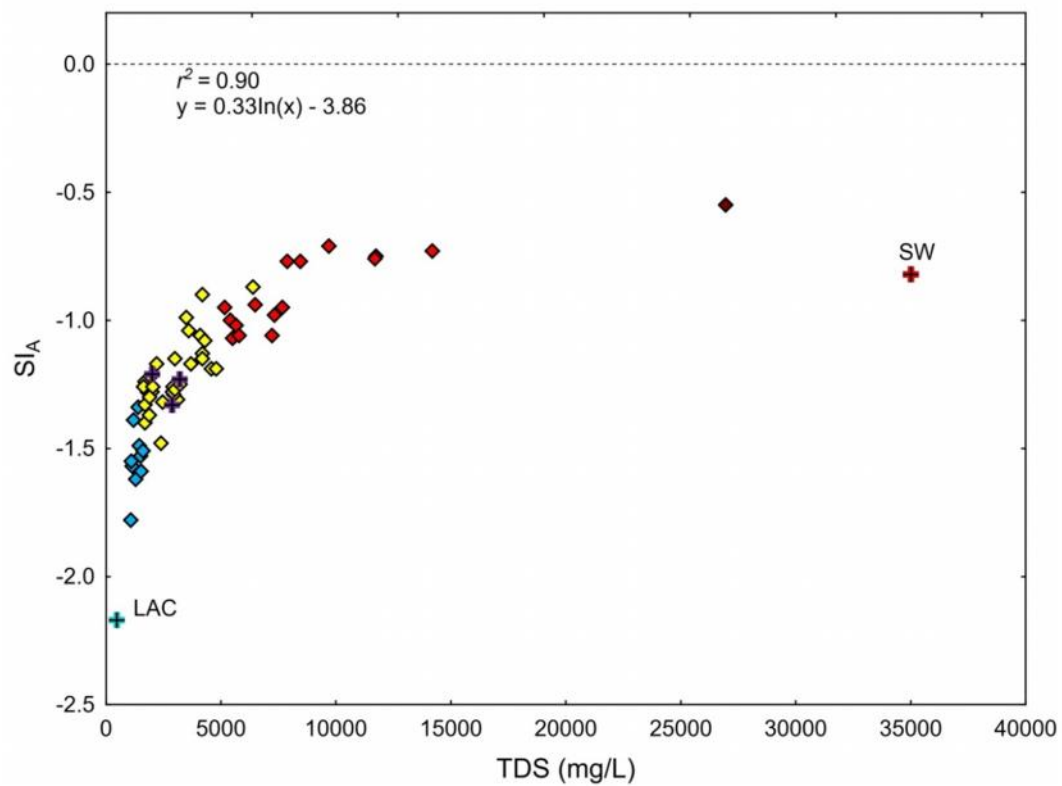
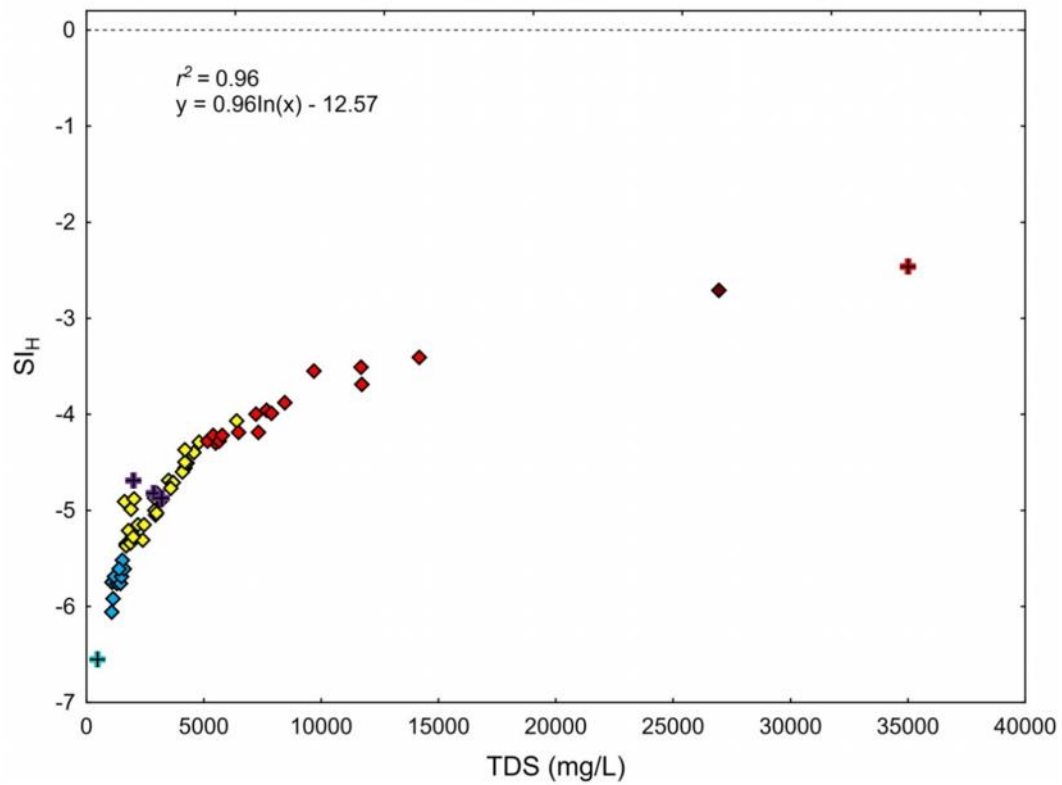
	ciudad de Ensenada.
2006	Luján-Flores, con la tesis de doctorado sobre geofísica del acuífero. Rivera-Cárdenas, con la tesis de licenciatura sobre análisis químico del ART.
2008	Publicación del Programa Integral de Manejo del Agua (PIAE) con actividades que promueven la colaboración entre actores para solucionar la problemática del agua. Dentro del apartado de diagnóstico del acuífero del Valle de Maneadero, refiere los estudios recomendados en el PMI (2003). En el apartado del uso de ART, menciona la posibilidad del uso de las ART provenientes de la planta de tratamiento El Naranjo, con fines de abastecimiento. Para ello, ya se contaba con una tubería de PVC de 30 pulgadas desde la cercanía de la calle Westman hasta parte baja de la zona de Maneadero. En el apartado de economía del agua, menciona el desarrollar un proyecto de la construcción del Emisor de Aguas Residuales Tratadas “El Naranjo-Maneadero” con fines de irrigación y, así, disminuir un 60% del consumo de agua de pozos.
2009	El Gobierno del Estado de B.C. construye una tubería de 20 Km de longitud, la cual conecta la planta de tratamiento El Naranjo a un tanque de 2000 m ³ , en el sur del valle. Waller-Barrera y Mendoza-Espinosa, con la publicación sobre el reúso del agua. Daesslé et al., con la publicación sobre hidrogeoquímica del acuífero.
2010	Publicación del Programa Integral del Agua del Municipio de Ensenada (PIAME), que procede del PIAE (2008). En relación al acuífero, menciona un cono de abatimiento de 1,800 mg l ⁻¹ y en el apartado de uso de ART solamente refiere el promover un proceso conocido como <i>Membrane Biological Reactor</i> , para producir agua de alta calidad, con fines de irrigación. Respecto a la recarga del acuífero, se consideró el fomento agrícola, la tecnificación y rehabilitación de sistemas de riego, almacenamiento de agua, medición de medidores volumétricos en pozos agrícolas y apoyo al COTAS para el ordenamiento de las aguas subterráneas (con la adquisición de un equipo barrenador para ayudar a la investigación hidrogeológica) y su fortalecimiento mediante la integración de un Plan de Manejo. CESPE, en colaboración con la empresa Sistema Producto Flor y el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP), emprendieron un proyecto piloto denominado “Impacto del uso de aguas residuales tratadas sobre los rendimientos y sanidad de cultivos de flor en la planta El Naranjo”, cuyos resultados mostraron que los parámetros del agua tratada cumplieron con los mismos de la calidad comercial. Gil-Venegas, con la tesis de maestría sobre un modelo numérico del acuífero.
2011	Lara-Valenzuela, con la tesis de maestría sobre intrusión marina en el acuífero. Ortiz-Serrano, con la tesis de maestría sobre estudio geofísico y geoquímico. Licona-García, con la tesis de maestría sobre sistema de información geográfica
2012	Mendoza-Espinosa y Daesslé-Heuser, con la publicación sobre el acuífero de Maneadero
2014	El ejido y el Gobierno implementan el uso de las aguas tratadas para riego de parcelas limitadas a la producción de flores y forraje, así como descarga por inundación sobre los arroyos de San Carlos y Las Ánimas. Daesslé et al., con la publicación sobre el más reciente estudio geoquímico y geofísico. Autoridades de la CESPE, CEA, COTAS, CONAGUA, SEDAGRO, SEMARNAT, SEDESOL, la Fundación Produce, el Comisariado Ejidal y la UABC firmaron convenios de colaboración para realizar un estudio sobre el riego con agua tratada en Maneadero. El interés de esta alianza va orientado a demostrar la viabilidad del agua del agua residual tratada para irrigación en la producción agrícola.
2015	Saúl-Salgado, con la tesis de maestría sobre efecto sobre la salinidad del suelo con ART.

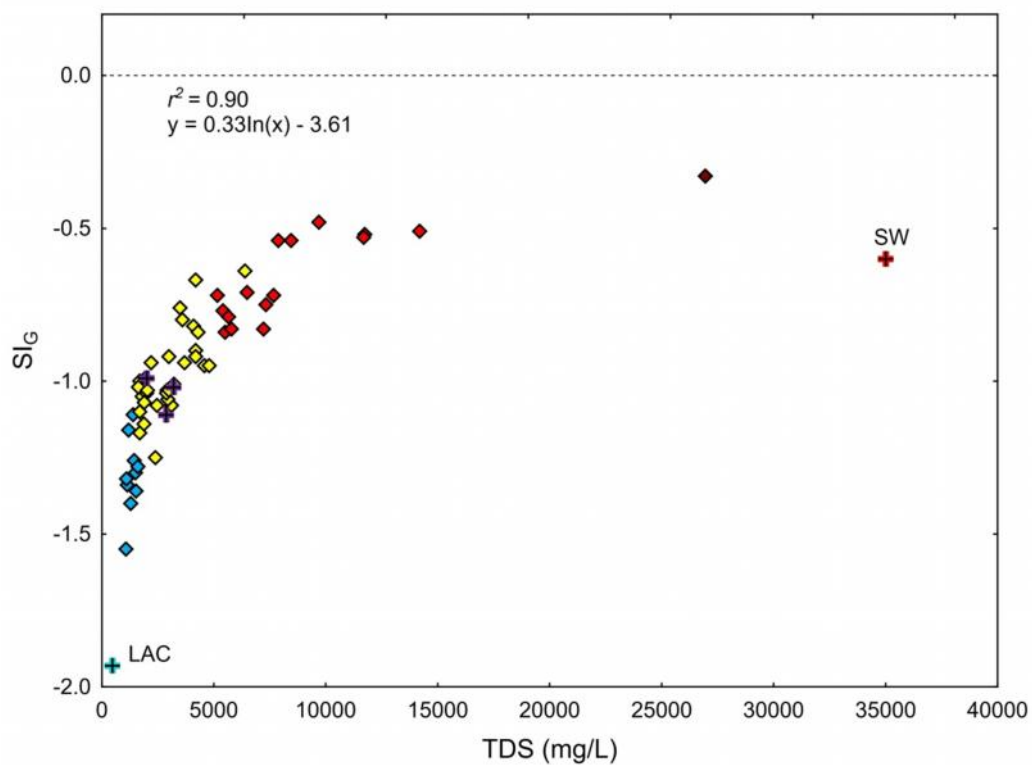
*Información extraída del PMI (2003).

Anexo 2: Correlación entre el exceso de deuterio, d , y $d^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$

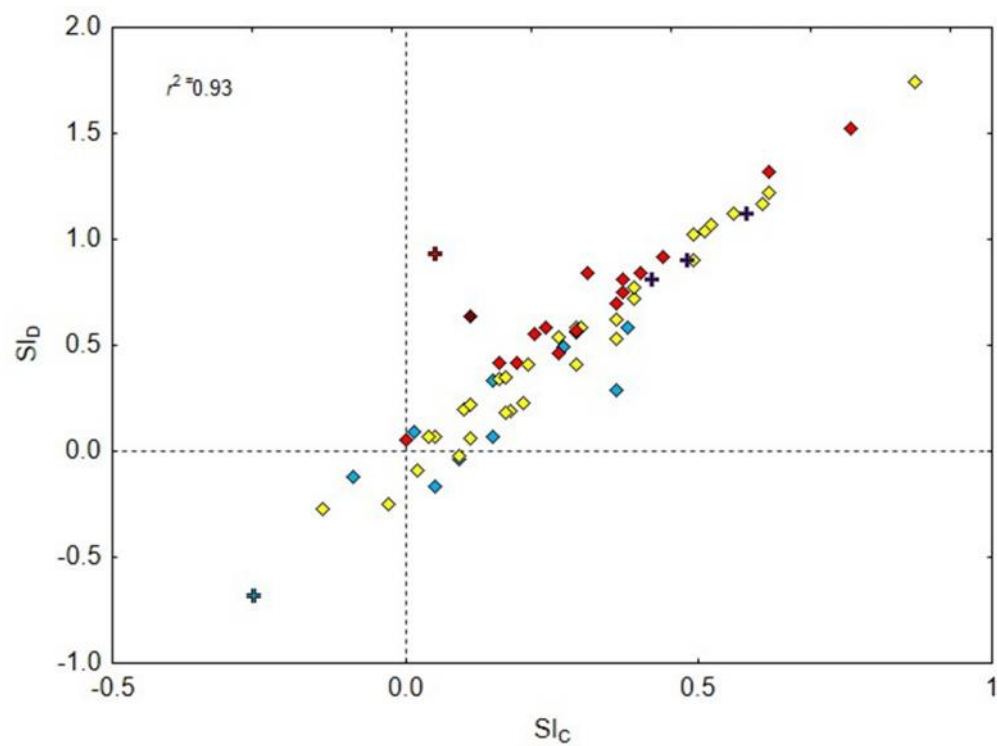


Anexo 3: Correlación entre los índices de saturación (SI_H , SI_A , SI_G) y SDT





Anexo 4: Correlación entre el índice de saturación de la calcita (SI_C) y de dolomita (SI_D)



Anexo 5: Correlación entre los iones HCO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} y los índices de saturación SI_C y SI_D

