

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral
Regional, Unidad Oaxaca



Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos
Naturales (Ingeniería)

Caracterización Hidrogeoquímica en el acuífero aluvial
de la microcuenca de Nazareno, Etlá con altas
concentraciones de Hierro (Fe^{2+}) y Manganeseo (Mn^{2+})

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Diana Teresita Matadamas Ibañez

Directores:

Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez

M.C. María de los Ángeles Ladrón de Guevara Torres

Santa Cruz Xoxocotlán, Oaxaca. 2018.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 12:00 horas del día 7 del mes de noviembre del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR OAXACA para examinar la tesis titulada:

Caracterización Hidrogeoquímica en el acuífero aluvial de la microcuenca de Nazareno, Etlá con altas concentraciones de Hierro (Fe²⁺) y de Manganeseo (Mn²⁺)

Presentada por el alumno:

Matadamas
Apellido paterno
Nombre(s) Diana Teresita

Ibañez
Apellido materno

Con registro:

B	1	6	0	2	1	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis


Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez


M. en C. María de los Angeles Ladrón de Guevara Torres

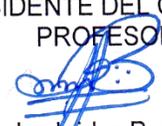

Dr. Francisco Castellanos León


Dr. Pedro Montes García


Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita


M. en C. Frank Manuel León Martínez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez


CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.P.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de Oaxaca el día 3 del mes de diciembre el año 2018, el (la) que suscribe **Matadamas Ibañez Diana Teresita** alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales con número de registro B160210, adscrito a Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional Unidad Oaxaca, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez y M. en C. María de los Ángeles Ladrón de Guevara Torres y cede los derechos del trabajo intitulado **Caracterización Hidrogeoquímica en el acuífero aluvial de la microcuenca de Nazareno, Etlá con altas concentraciones de Hierro (Fe²⁺) y de Manganeseo (Mn²⁺)**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección diana_matadamas@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Diana Teresita Matadamas Ibañez

Nombre y firma



CENTRO INTERDISCIPLINARIO
DE INVESTIGACIÓN PARA EL
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL
C.I.I.D.I.R.
UNIDAD OAXACA
I.P.N.

Dedicatoria

A Dios

Por permitirme disfrutar de estos momentos que perduraran.

A mis padres Angela y Javier

Porque es a ustedes a quienes debo parte del éxito que hoy he alcanzado, les agradezco su apoyo y confianza, soy afortunada por contar con su amor, comprensión y ejemplo.

A mis hermanos Uriel, Joel, Candy, Vianey y mi sobrina Regina

Con mucho cariño por la amistad, compañía y sueños que hemos compartido, por su apoyo moral a no abandonar la batalla ante la adversidad.

A la familia Matadamas

Por su apoyo anímico, sus oraciones y buenos deseos muchas gracias.

A mi amor bonito...

Dian

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional por aceptarme dentro de su programa de posgrado en el Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional (CIIDIR) unidad Oaxaca. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Al Honorable comité tutorial y jurado de tesis: Dr. Pedro Montes García, Dr. Francisco Castellanos León, Dr. Prisciliano Felipe de Jesús Cano Barrita y M. en C. Frank Manuel León Martínez por sus recomendaciones, sugerencias, conocimientos y experiencias compartidas para el desarrollo de este trabajo.

A mis directores de Tesis M. en C. María de los Ángeles Ladrón de Guevara Torres y al Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez por la confianza, paciencia, orientación, apoyo y amistad brindada.

A la Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España, por haberme dado la oportunidad de realizar una estancia en el grupo de Hidrología Subterránea en colaboración con el Dr. Maarten W. Saaltink. A las autoridades del municipio de Nazareno, Etna por su apoyo durante la etapa de muestreo.

A mis amigos: Roxana, Yesenia, Mary, Gladis, Estefanía, Edwin, M. Ángel, Lorenzo y en especial a Rosy, Emmanuel y la ingeniera Dulce por su colaboración en la etapa de muestreo y análisis físicoquímicos, por las experiencias increíbles que han enriquecido mi vida y haber recorrido juntos el camino para lograr nuestras metas...suerte.

Diana

Resumen

Los acuíferos en áreas pobladas e industrializadas son vulnerables a la contaminación, estos contaminantes pueden ser de origen antropogénico o geológico producto de la interacción agua-roca. El objetivo del presente trabajo es realizar una caracterización y evaluación hidrogeoquímica de la microcuenca de Nazareno Etlá, estableciendo los procesos que regulan la distribución, presencia y origen de los elementos hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}), empleando diagramas hidroquímicos y un modelo que describe las especies minerales que los generan. Se muestrearon seis pozos noria y cinco pozos profundos que proveen agua para el uso doméstico y agrícola, durante los meses de agosto del 2017 y enero del 2018 (temporada de lluvias y sequía respectivamente). Se midieron los siguientes parámetros fisicoquímicos in situ: pH, temperatura, conductividad eléctrica y sólidos disueltos totales. Se analizaron en laboratorio los cationes: calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), sodio (Na^{1+}), potasio (K^{1+}), y los aniones: bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), cloruro (Cl^-), nitrato (NO_3^-), constituyentes menores y traza, tomando en cuenta las normas mexicanas vigentes. El área de estudio se caracteriza por presentar una heterogeneidad en cuanto a sus características hidrogeológicas. Se identificaron en el diagrama de Piper dos tipos de agua: bicarbonatadas cálcicas – magnésicas (Mg-Ca-HCO_3^-) y sulfatadas cálcicas– magnésicas (Mg-Ca-SO_4^-). La calidad del agua para uso humano está restringida por el contenido de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) que sobrepasan el límite permisible (LP: 0.3 mg/L y 0.15 mg/L respectivamente) de la NOM-127-SSA-2000 “salud ambiental, agua para uso y consumo humano LP de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. El modelo de especiación mostró que los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} provienen de minerales como: hematita, magnetita, siderita, rodocrosita y pirolusita, se infiere que el alto contenido de iones es de origen geológico debido a la aportación de una formación de roca metamórfica Gneis que contiene minerales ferromagnéticos, la cual aflora al suroeste del área de estudio dentro de la cuenca a la que pertenece el municipio.

Palabras clave: Caracterización hidrogeoquímica, calidad del agua, parámetros fisicoquímicos, PHREEQC

ABSTRACT

Aquifers in populated and industrialized areas are vulnerable to pollution, these pollutants may be of anthropogenic or geological origin product of water-rock interaction. The objective of the present work is to carry out a characterization and hydrogeochemical evaluation of the Nazareno Etla microbasin, establishing the processes that regulate the distribution, presence and origin of the elements iron (Fe^{2+}) and manganese (Mn^{2+}), using hydrochemical diagrams and a model that describes the species minerals that generate them. Six wells were sampled and five deep wells that provide water for domestic and agricultural use, during the months of August 2017 and January 2018 (rainy season and drought respectively). The following physicochemical in situ parameters are detailed: pH, temperature, electrical conductivity and total dissolved solids. The cations were analyzed in the laboratory: calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sodium (Na^+), potassium (K^+), and the anions: bicarbonate (HCO_3^-), sulfate (SO_4^{2-}), chloride (Cl^-), nitrate (NO_3^-), minor constituents and trace, considering current Mexican norms. The study area is characterized by its heterogeneity in terms of its hydrogeological characteristics. Two types of water were identified in the Piper diagram: calcium-magnesium bicarbonates (Mg-Ca-HCO_3^-) and calcium-magnesium sulphates (Mg-Ca-SO_4^-). The quality of water for human use is restricted by the content of iron (Fe^{2+}) and manganese (Mn^{2+}) that exceed the permissible limit (LP: 0.3 mg / L and 0.15 mg / L respectively) of NOM-127-SSA-2000 "salud ambiental, agua para uso y consumo humano LP de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización". The speciation model showed that the Fe^{2+} and Mn^{2+} ions come from minerals such as: hematite, magnetite, siderite, rhodochrosite and pyrolusite, it is inferred that the high content of ions is of geological origin due to the contribution of a metamorphic rock formation Gneiss which contains ferromagnetic minerals, which outcrops to the southwest of the study area within the basin to which the municipality belongs.

Key words: Hydrogeochemical characterization, water quality, physicochemical parameters, PHREEQC

El décimo primer mandamiento

Deberás utilizar la tierra como si fueras un fiel administrador, conservando sus recursos y productividad de generación en generación. Deberás proteger sus campos contra la erosión, sus aguas contra la desecación, sus bosques contra la desolación, y sus lomas protégelas del sobrepastoreo. De esta manera tus descendientes podrán tener abundancia para siempre.

Si alguno falla en esta administración de la tierra, los campos productivos se volverán estériles, terrenos pedregosos o inútiles barrancos y tus descendientes vivirán en la miseria o desaparecerán por siempre de la Tierra.

Walter C. Lowdermilk

Contenido

Capítulo 1 Planteamiento de la investigación.....	15
1.1. Introducción	15
1.2. Problemática.....	16
1.3. Justificación	17
1.4. Antecedentes.....	18
1.5. Objetivos.....	20
1.6. Hipótesis	21
Capítulo 2 Marco teórico y conceptual	22
2.1. Hidrogeoquímica	22
2.2. Equilibrio químico	23
2.3. Actividad de un ion	24
2.4. Coeficiente de actividad	26
2.5. Sistema carbonato	28
2.6. Índice de saturación	29
2.7. Hierro y manganeso	30
2.8. Procesos de oxidación y reducción	31
2.9. Diagramas de pH y pe.....	33
2.10. Modelos hidrogeoquímicos.....	38
2.11. PHREEQC	39
Capítulo 3 Metodología.....	44
3.1. Ubicación del área de estudio.....	46
3.2. Descripción del área de estudio.....	47
3.2.1. Fisiografía.....	47
3.2.2. Clima	47
3.2.3. Hidrografía.....	47
3.2.4. Geología.....	48
3.2.5. Hidrogeoquímica	52
3.3. Parámetros fisicoquímicos	52
3.4. Población y muestra.....	54
3.5. Técnicas e instrumentos de muestreo	57

3.6.	Balance iónico	60
3.7.	Diagramas de Piper y Stiff	62
3.8.	Análisis multivariante.....	64
3.9.	Modelo geoquímico	65
Capítulo 4 Análisis y discusión de resultados		67
4.1.	Balance iónico	67
4.2.	Diagramas de Piper y Stiff	70
4.3.	Relaciones iónicas	76
4.4.	Análisis multivariado.....	77
4.5.	Modelo geoquímico	87
Capítulo 5 Conclusiones		107
Bibliografía		109
Apéndice y Anexos		117
5.1.	Apéndice 1: NOM-230-SSA1-2002 Procedimiento de muestreo.....	117
5.2.	Anexo 1: Muestreo	136
5.3.	Anexo 2 Metodología de Laboratorio.....	137
5.4.	Anexo 3 Resultados de los análisis en laboratorio.....	140

Índice de Figuras

Figura 1	Diagrama log C vs pH: Sistema abierto de carbonatos.....	29
Figura 2	Zona de óxido reducción de hierro en el acuífero (Steeffel et al, 2005).	33
Figura 3	Diagrama de estabilidad del agua.....	34
Figura 4	Diagrama pH vs pe de las especies de hierro (Fe).	36
Figura 5	Diferentes procesos hidrogeoquímicos (Zhu, Ardenson, 2002).....	39
Figura 6	Diagrama de flujo de la metodología	45
Figura 7	Localización de la zona de estudio en Nazareno Etna, Oaxaca.	46
Figura 8	Parteaguas de la subcuenca e hidrografía del municipio de Nazareno Etna (SGM,2010).....	48

Figura 9 Modelo conceptual del sistema acuífero de Nazareno Etlá (García,2014).....	49
Figura 10 Carta geológico-minera Oaxaca de Juárez Oaxaca E14- D47 escala 1: 50,000 km (SGM, 2007).....	50
Figura 11 Columna geológica de la carta geológico-minera Oaxaca de Juárez Oaxaca E14- D47 escala 1: 50,000 km (SGM, 2007).	51
Figura 12 Ubicación de los pozos para muestreo en temporada de lluvia.....	55
Figura 13 Ubicación de los pozos para muestreo en temporada de sequía.	57
Figura 14 Calibración del equipo Combo HANNA 98130 a pH 4, 7 y 10.	58
Figura 15 Preparación de muestra para el análisis de aniones.....	59
Figura 16 pantalla de input del software PHREEQC.	61
Figura 17 La base de datos utilizada phreeqc.dat.	62
Figura 18 Diagrama de Piper.....	63
Figura 19 Diagrama Stiff.	63
Figura 20 Análisis de Componentes principales.	65
Figura 21 Diagrama de operación del programa PHREEQC para calcular los IS.	66
Figura 22 El Diagrama de Piper ilustra las familias de agua: bicarbonatadas cálcicas y magnésicas en época de lluvias.....	71
Figura 23 Diagrama de Piper ilustra las familias de agua: bicarbonatadas cálcicas- magnésicas y sulfatadas cálcicas- magnésicas en temporada de sequía.....	73
Figura 24 Diagrama de Stiff en temporada de lluvia para la zona de la microcuenca Nazareno Etlá, muestra los constituyentes mayores, el anión más abundante es el bicarbonato.....	74
Figura 25 Diagrama de Stiff en temporada de sequía para la zona de la microcuenca Nazareno Etlá, muestra los constituyentes mayores, el anión más abundante es el bicarbonato.....	75
Figura 26 Diagrama de cajas con los datos fisicoquímicos en temporada de lluvias. ...	79

Figura 27 Diagrama de cajas con los datos fisicoquímicos en temporada de sequía. ..	79
Figura 28 Diagrama circular componente principal uno vs componente principal dos del muestreo en temporada de lluvias.	84
Figura 29 Diagrama circular componente principal uno vs componente principal dos del muestreo en temporada de sequía.....	86
Figura 30 Concentraciones de las 20 muestras con el límite permisible (LP) 0.3 mg/L para el Fe y 0.15 mg/L para Mn.....	89
Figura 31 Distribución de la concentración de iones de Fe^{2+} en unidades de mg/L.	90
Figura 32 Distribución de la concentración de iones de Mn^{2+} en unidades de mg/L.	90
Figura 33 Ubicación de los perfiles geoelectricos realizados por García 2014.....	91
Figura 34 Perfiles geoelectricos, las líneas rojas muestran el rango de profundidad del muestreo (García, 2014).....	92
Figura 35 Carta magnética E14- D 47 escala 1:50 000, perfil de anomalía con ubicación de la zona de estudio.....	93
Figura 36 Perfil A-A' geológico- geofísico, el basamento está formado de roca metamórfica: Metagranito (PpTRMGr) y Gneis (pTmGn); roca ígnea- plutónica: Anortosita (PTmAn).....	94
Figura 37 Ubicación del perfil A-A' en la carta geológica E14- D 47 escala 1:50 000...95	
Figura 38 Geoquímica del elemento hierro en % de las subcuencas que comprenden el parteaguas.	96
Figura 39 Geoquímica del elemento manganeso en ppm de las subcuencas que comprenden el parteaguas.	97
Figura 40 Datos de entrada de la solución 1.....	98
Figura 41 Datos de la solución calculados por PHREEQC.	98
Figura 42 Concentraciones de las de especies en disolución.	101

Figura 43 Índices de saturación de las fases químicas calculadas con los parámetros fisicoquímicos del pozo uno en la época de lluvia.	102
Figura 44 potencial de electrones vs índice de saturación de las especies minerales calculadas en PHREEQC.	103
Figura 45 Diagramas Eh-pH del sistema FeOH y Mn OH Takeno, M. (2005).	105

Índice de Tablas

Tabla 1 Resumen de las ecuaciones del coeficiente de actividad.	28
Tabla 2 Hidrografía del municipio de Nazareno Etlá (SGM,2010).....	47
Tabla 3 Estratigrafía del municipio de Nazareno Etlá (García, 2013).	48
Tabla 4 Parámetros fisicoquímicos para el análisis hidrogeoquímico.....	52
Tabla 5 Principales elementos presentes en aguas subterráneas.	53
Tabla 6 Pozos profundos y noria seleccionados para el muestreo.	56
Tabla 7 Variables de entrada del sistema acuífero.....	64
Tabla 8 Resultados del Balance iónico con alcalinidad medida y balance iónico con calculada en PHREEQC.....	69
Tabla 9 Porcentajes de aniones y cationes muestreo en temporada de lluvias.	70
Tabla 10 Porcentaje de aniones y cationes muestreo en temporada de sequía.	72
Tabla 11 Concentraciones de Fe ²⁺ y Mn ²⁺ en unidades de miliequivalentes por litro.	75
Tabla 12 Relaciones iónicas calculadas en ESY_QUIM	77
Tabla 13 Media de las variables fisicoquímicas medidas en campo y laboratorio.....	78
Tabla 14 Correlaciones de las variables fisicoquímicas medidas en temporada de lluvias.	81
Tabla 15 Correlaciones de las variables fisicoquímicas medidas en temporada de sequía.	82

Tabla 16 Resumen del ACP de los datos en temporada de lluvia.	84
Tabla 17 Cargas factoriales para muestras de agua subterránea en temporada de lluvias	85
Tabla 18 Resumen del ACP de los datos en temporada de sequía.....	86
Tabla 19 Cargas factoriales para muestras de agua subterránea en el área de estudio.	87
Tabla 20 Concentración de Fe ²⁺ y Mn ²⁺ en unidades de mg/L.....	88
Tabla 21 Silicatos comunes.....	94
Tabla 22 Tabla de pe calculado.....	104
Tabla 23 Porcentaje de error del modelo de especiación.....	106

Índice de abreviaturas

ACP. – Análisis de componentes principales	OD. – Oxígeno Disuelto
EC.- conductividad eléctrica	P.- pozo
Eh. -potencial de oxidación	pH. – concentración de ion hidrogeno
IS.- índice de saturación SI	redox. – reacciones óxido reducción
Keq. – constante de equilibrio	T. – Temperatura
m.s.n.m. – metros sobre el nivel del mar	TDS. – sólidos disueltos totales
mS/cm.-miliSiemens/ centímetro	ΔGr.- energía libre de reacción de Gibbs
LP. - límite permisible	

Capítulo 1 Planteamiento de la investigación

1.1. Introducción

La disponibilidad de agua se enfrenta a las presiones del crecimiento demográfico, contaminación y el deterioro de su calidad. Las aguas subterráneas son más propensas a contaminantes químicos y otros, ya sea por fuentes naturales o por actividades antropogénicas (EPA, 1993). Desde el punto de vista hidrogeoquímico, la calidad de las aguas está gobernada por los procesos de evaporación y evapotranspiración, captura selectiva de los iones por la vegetación, la generación de dióxido de carbono (CO₂) mediante los procesos de respiración y descomposición de la materia orgánica, el intemperismo y disolución de los silicatos y minerales evaporíticos (rocas salinas, sulfatos y carbonatos), procesos de adsorción e intercambio iónico, procesos de óxido-reducción, mezcla de aguas, y la contaminación (Appelo y Postma, 1993).

El hierro (Fe) es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre y generalmente se presenta junto con el manganeso (Mn). Por encima de niveles específicos, Fe y Mn puede suponer un impacto desfavorable para el medio ambiente y el ser humano. Ambos iones se encuentran en aguas superficiales y subterráneas en niveles de concentración fluctuantes (B. Gage, 2001). Las fuentes generales de estos iones en los recursos hídricos son: aguas residuales industriales, incluidas las fuentes de la minería, pesticidas, productos químicos orgánicos, caucho y plásticos, madera, procesamiento de metales, tenerías y productos farmacéuticos (Y. Anu, 2015). La presencia de iones hierro (Fe) en las aguas subterráneas generalmente se atribuye a disolución de rocas y minerales que lo contienen, que son principalmente óxidos (hematita, magnetita y limonita), sulfuros, carbonatos y silicatos en condiciones anaeróbicas en presencia de agentes reductores como la materia orgánica y el sulfuro de hidrógeno (C. Dalai, 2015).

La Norma Oficial Mexicana 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”, considera que la concentración permisible de hierro (Fe) debe ser de 0.3 mg/L y de manganeso de 0.15 mg/L. El último estudio fisicoquímico

realizado en el acuífero de Valles Centrales de Oaxaca clasificó el agua como sódica-bicarbonatada, susceptible de ser aprovechada para consumo humano. Con una dureza total de 140 ppm a 460 ppm. También se tiene conocimiento de altos contenidos de hierro y manganeso en algunos pozos, particularmente en los que suministran agua para el servicio potable a la ciudad de Oaxaca, detectable por la turbidez y color que adquiere el agua al clorarse como parte de su potabilización (CONAGUA 2015).

En un estudio previo (Munguía, 2014) en el municipio de Nazareno Etla, Oaxaca se encontró que, de 38 pozos muestreados el 50% presentaba concentraciones altas de Manganeso y el 25% concentraciones altas de hierro, este último superaba hasta por 10 veces el límite permisible por la norma. En encuestas realizadas a la población afirman que el agua de sus pozos es de mala calidad por sus color, olor y sabor. De esta información parte la siguiente sección, exponiendo la problemática del lugar con mayor detalle.

1.2. Problemática

El agua subterránea fluye a través del acuífero, metales como el hierro y el manganeso se disuelven y se concentran en el agua. Las actividades urbanas, la agricultura, el bombeo de agua subterránea, los pesticidas y fertilizantes aplicados a los cultivos afectan su calidad, se pueden acumular y migrar a la capa freática. Las fugas de los tanques sépticos o en los sitios de eliminación de residuos también pueden introducir bacterias en el agua y con el tiempo puede terminar en el agua extraída de un pozo. Cuando esta agua subterránea rica en hierro es bombeada a la superficie, se forma un precipitado de hidróxido de hierro que da al agua un color rojizo, una condición que es causada por la interacción del agua subterránea rica Fe^{2+} con el oxígeno atmosférico (Vance, 1994). La precipitación de hidróxido de hierro en el agua se debe al hecho de que un ion ferroso divalente soluble reducido (Fe^{2+}) se oxida a un ion férrico trivalente insoluble (Fe^{3+}) (Appelo y Postma, 1993, Deutsch, 1997). Este proceso de oxidación del Fe^{2+} forma compuestos rojos corrosivos que tiñen y provocan el bloqueo de bombas y tuberías, problemas de manchas y olor desagradable del agua bombeada.

Las altas concentraciones de hierro en el agua pueden conducir acumulación de hierro en el cuerpo resultando en hemocromatosis, están vinculadas a enfermedades como la diabetes, enfermedades del corazón, cáncer y problemas renales (Water Stewardship

Protection, 2007). Las altas concentraciones de manganeso afectan las vías respiratorias, riñones y el sistema nervioso (ASTRE, 2016). En las plantas demasiado hierro interfiere en el proceso de fotosíntesis, dificultando las reacciones químicas necesarias para la producción de clorofila, provoca que la planta deje de fabricar los azúcares importantes que necesita para sobrevivir (Kampfenkel, 2005).

La presencia de hierro y manganeso constituyen un problema que se puede observar a primera vista en el agua para consumo humano del municipio de Nazareno Etla. En estudios previos se encontró que algunos parámetros superan 10 veces el valor máximo permisible por la NOM-127 SSA1-1994. La calidad del agua que abastece a los habitantes de esta zona está deteriorada y puede afectar la salud de la comunidad por lo cual es importante localizar la presencia, distribución y la fuente de hierro y manganeso del sistema acuífero evaluando las propiedades hidrogeológicas e hidrogeoquímicas en distintos periodos de tiempo para posteriormente proponer algunas alternativas que ayuden a la remoción de los iones de hierro y manganeso.

1.3. Justificación

En el municipio de Nazareno Etla no se han realizado investigaciones de carácter hidrogeoquímico que evalúen el origen de las altas concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} . Es conveniente realizar un modelo hidrogeoquímico de especiación para conocer la distribución y la fuente geológica o antropogénica que aporta los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} a las aguas subterráneas, que explique la interacción roca-agua y se utilice como apoyo en la perforación y explotación de nuevos pozos profundos para evitar las zonas con alta concentración de estos iones y evaluar las variables que indican la extracción de agua de mejor calidad. También permitirá proponer al municipio un tratamiento de remoción de Fe^{2+} y Mn^{2+} de acuerdo con el tipo de agua y seleccionar un equipo eficiente de abastecimiento reduciendo costos en compra de equipo nuevo, evitando el deterioro temprano.

Es importante conocer las características hidrogeoquímicas del acuífero porque es la fuente principal de suministro de agua potable y es vital para la gestión de los recursos hídricos.

1.4. Antecedentes

Las aguas subterráneas representan alrededor del 30% del agua dulce y ha sido explotada para el uso doméstico, el ganado y el riego durante siglos (Kemper, 2004). La presencia de metales y metaloides en aguas subterráneas está asociada a la contaminación por actividades mineras o de yacimientos hidrotermales (Ortega 2009). El hierro y el manganeso son contaminantes inorgánicos comunes en las aguas subterráneas (A.G. Tekerlekopoulou, 2013). La presencia de manganeso (Mn^{2+}) en el agua hace que las tuberías se obstruyan debido a la oxidación de Mn^{2+} que forma un precipitado (MnO_2) de color negro (A.G. Tekerlekopoulou 2007). La precipitación de hidróxido de hierro en el agua se debe al hecho de que el ion ferroso divalente soluble reducido (Fe^{2+}) se oxida a un ion férrico trivalente insoluble (Fe^{3+}) (Appelo y Postma, 1993, Deutsch, 1997). El alto contenido residual de hierro en el agua potable también es responsable de la naturaleza inestética del agua, como el sabor metálico, la decoloración y el olor desagradable del agua (Demlie, 2014).

En Zululand Sudáfrica se llevó a cabo una investigación para identificar la principal fuente de hierro en aguas subterráneas de las zonas costeras del noreste de Sudáfrica, las implicaciones para la salud y las opciones de tratamiento asequibles con el fin de dar un tratamiento adecuado al agua para su uso. Se concluyó que las condiciones de las aguas subterráneas anaeróbicas y el rango de pH observado durante la investigación junto con la presencia de capas ferricretas y ricas en pirita son responsables de las altas concentraciones de hierro (Fe^{2+}) (Demlie, 2014). Estas concentraciones se vincularon a enfermedades como la diabetes, enfermedades del corazón, cáncer y problemas renales (Water Stewardship Protection, 2007).

En Nubia Egipto se llevó a cabo una investigación de los efectos de las altas concentraciones de hierro como resultado de la sobreexplotación del agua subterránea. La concentración anormal de elemento hierro que oscila entre 2 y 10 mg/L producen depósitos de color óxido y un limo marrón que se acumula en las pantallas de pozos, tuberías y accesorios de plomería. Cuando se absorben altas concentraciones de hierro (agua con concentraciones de hierro por encima de 0.3 ppm.) se almacena en el páncreas, el hígado, el bazo y el corazón, produciendo enfermedades como la hemocromatosis. Compuestos binarios de hierro solubles en agua, como $FeCl_2$ y $FeSO_4$,

pueden causar efectos tóxicos en concentraciones superiores a 200 mg y son letales para adultos a dosis de 10-50 g (Gad 2016).

Según estudios científicos realizados por K. Kampfenkel, M. Van Montagu y D. Inze en Bélgica (2005), los suelos se vuelven peligrosos debido al alto contenido de hierro a niveles de 100 mg o más. A estos niveles, las plantas se verán afectadas dentro de las 12-24 horas. Las tasas más bajas de contenido de hierro también pueden ser peligrosas, pero puede tomar más tiempo para que los efectos se noten.

En la cuenca de Lerma-Chapala, México se realizó un estudio sobre la presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea. La distribución de especies acuosas y el estado de saturación de la fase acuosa con respecto a fases minerales especificadas y a reacciones geoquímicas, basado en el modelo acuoso de pares de iones o asociación de iones, se establecieron por medio del modelo hidrogeoquímico PHREEQEC (Ortega, 2009).

En el municipio de Nazareno Etla existen problemas de contaminación de aguas subterráneas por iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} . En un estudio previo se encontraron de 38 muestras, 19 muestras con concentraciones altas de Mn^{2+} y 9 muestras con concentraciones de Fe^{2+} superiores al límite permisible en la NOM-127-SSA-1994 y en encuestas realizadas a la población afirman que el agua de sus pozos es de mala calidad por sus color, olor y sabor (Munguía, 2014).

En la zona de estudio se realizó un modelado computacional del sistema acuífero, en el que se desarrolló la caracterización hidrogeológica y el modelado en tres dimensiones, recolectando información sobre las siguientes variables: carga hidráulica, conductividad hidráulica, geometría del acuífero, almacenamiento específico y porosidad. Se construyó un modelo en Visual MODFLOW4.2 tomando una superficie de 4.8 km² en celdas de 100x 100 distribuidas en 15 filas y 32 columnas representando adecuadamente la dinámica del sistema acuífero de Nazareno Etla y puede usarse como herramienta para el manejo del agua subterránea (García, 2014).

Los estudios anteriores aportaron información sobre la geometría del acuífero y un panorama general de la calidad del agua en el acuífero de la microcuenca de Nazareno, Etla, no obstante, se identificó la necesidad de realizar una investigación sobre la

caracterización hidrogeoquímica del área de estudio complementada con un modelo de especiación la cual tiene por objetivos los mencionados en la siguiente sección.

1.5. Objetivos

Objetivo General

- Realizar una caracterización y evaluación hidrogeoquímica de la microcuenca de Nazareno Etlá, estableciendo los procesos que regulan la distribución, presencia y origen de los elementos hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}), empleando diagramas hidroquímicos y un modelo que describa las especies minerales que los generan.

Objetivos Específicos

- Identificar las características hidrogeológicas del acuífero en el área de estudio.
- Seleccionar la red de monitoreo (puntos de muestreo), la frecuencia y la técnica de muestreo.
- Obtener los datos de la concentración de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) y de las variables hidrogeoquímicas seleccionadas: pH, CE, T, SDT, iones menores, mayores y elementos traza.
- Análisis de los resultados con técnicas hidrogeoquímicas para interpretar las variables medidas en el municipio de Nazareno Etlá, a partir de la concentración de iones mayores utilizando los diagramas de Piper, Stiff y las relaciones iónicas.
- Realizar un análisis multivariado de los datos hidrogeoquímicos para encontrar asociaciones entre las muestras y las variables investigadas, generando modelos descriptivos del comportamiento del Fe^{2+} y Mn^{2+} del área de estudio.
- Definir las áreas del acuífero que presentan altas concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} que sobrepasen los límites permisibles de la normatividad mexicana para agua de uso y consumo humano (NOM-127-SSA-2001).
- Conocer las especies de las que provienen los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} por medio del cálculo de los índices de saturación en el software PHREEQC utilizando las variables hidrogeoquímicas medidas.

1.6. Hipótesis

El origen geológico de las concentraciones de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) presentes en la microcuenca de Nazareno, Etna, puede ser explicado por las variables hidroquímicas medidas, que contribuyen a la elaboración de un modelo de especiación del sistema acuífero, que permite conocer la influencia de la litología en la composición química de las aguas subterráneas.

Capítulo 2 Marco teórico y conceptual

En este capítulo se describen las propiedades geoquímicas y los principios que controlan el comportamiento de los constituyentes disueltos de las aguas subterráneas, aquellos mecanismos de mayor importancia en un sistema abierto o cerrado que está asociados como la disolución, precipitación, reacciones de intercambio catiónico y de óxido-reducción.

2.1. Hidrogeoquímica

Se entiende por agua natural un sistema de cierta complejidad, no homogéneo, que puede estar constituido por una fase acuosa, una gaseosa y una o más fases sólidas. La misma adquiere su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores de tipo fisicoquímicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, climáticos, antrópicos, microbiológicos y otros (Fagundo, 1990).

La hidrogeoquímica es la compilación de varias ciencias, tales como la química del agua, que concierne al estudio de los procesos y reacciones químicas que afectan la distribución y circulación de especies disueltas en aguas naturales, combinada con la geología y la biología, debido a que durante el ciclo hidrológico el agua interactúa directamente con la biosfera (Carrillo, 2002). La química de las aguas subterránea depende de estos factores como también de la interacción con los distintos medios con los que el agua tiene contacto.

Normalmente se miden características físicas tales como: temperatura, turbiedad, color, olor y sabor, y características químicas como: dureza, conductividad eléctrica (CE), concentración de ion hidrogeno (pH), sólidos disueltos totales (SDT), constituyentes mayores, constituyentes menores, elementos traza. Cada una de estas características permite analizar la calidad de las aguas subterráneas.

2.2. Equilibrio químico

El estado de equilibrio en termodinámica es un estado de estabilidad máxima a través del cual un sistema fisicoquímico cerrado procede por un proceso irreversible (Stumm y Morgan, 1970).

En un sistema químico cerrado, bajo temperatura y presión constante, la respuesta del cambio puede ser descrita en términos de una función particular de energía conocida como Energía Libre de Gibbs (Freeze & Cherry, 1979). La fuerza dominante en una reacción química es comúnmente representada por la energía libre de reacción de Gibbs, dada por el parámetro ΔG_r , este parámetro, según Hem (1985) ha sido definido como una medida de la fuerza dominante termodinámica disponible para una reacción dada de izquierda a derecha. Una reacción química reversible es aquella que se puede producir en ambas direcciones. Cuando una reacción química reversible se está produciendo con la misma intensidad en ambas direcciones, se dice que está en equilibrio.

La ley de acción de masas, cuyo principio fue establecido por Guldberg y Waage a mediados del siglo XIX (Hem, 1985), establece el estado en el cual la tasa de una reacción química es proporcional a la actividad de masas de las sustancias participantes, todo esto en equilibrio. A dicha relación se la denomina constante de equilibrio, y se simboliza como K_{eq} . Si se considera la siguiente reacción reversible (ecuación 2.1):



reactantes \leftrightarrow *productos*

Donde b , c , d y e representan el número de moles (coeficientes estequiométricos) de los constituyentes químicos de B , C , D y E respectivamente. Dado que la reacción anterior se produce en equilibrio, se puede definir un coeficiente que establece la relación entre los reactantes y los productos, conocida como constante de equilibrio termodinámico, definida por la siguiente expresión:

$$k_{eq} = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (2.2)$$

Dónde a es la actividad (véase capítulo 2.3 y 2.4).

Esta expresión es la denominada ley de acción de masas (ecuación 2.2). Así, la ley de acción de masas indica que, en un proceso elemental, el producto de las concentraciones de los productos en el equilibrio, elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, dividido por el producto de las concentraciones de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos, es un valor constante para cada temperatura.

Aunque el valor de la constante de equilibrio K_{eq} está asociado a concentraciones molares, por convenido se suele expresar como una magnitud adimensional.

Es importante destacar que la ley de acción de masas no tiene parámetros que expresen la tasa a la cual se produce la reacción ni tampoco expresa nada sobre la cinética de la reacción, solo es la expresión de un estado de equilibrio. Al aplicar la ley de acción de masas, no se incluye las sustancias sólidas ni el agua (H_2O), su actividad es uno. La implicancia de la ley de acción de masas para las aguas subterráneas se relaciona con la descripción del comportamiento de un determinado mineral, si la reacción se produce hacia la derecha, entonces se tendrá una disolución del mineral, en cambio si se produce hacia la izquierda, el mineral tenderá a precipitar.

2.3. Actividad de un ion

Existen varias fórmulas para calcular el coeficiente de actividad. La actividad de un ion individual se puede calcular por la fórmula de Debye -Huckel que se basa en la teoría electrostática (Bockris y Reddy, 1973). Estas son una serie de simplificaciones que solo son válidas para soluciones muy diluidas ($I < 0.01$). Se asume que un ion es una carga puntual (no tiene radio), el resto de los iones se consideran una nube esférica de carga opuesta, el agua es un medio dieléctrico continuo no influido por el ion y las interacciones son solo electrostáticas (ecuación 2.10).

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (2.3)$$

Donde $\log \gamma_i$ es el logaritmo del coeficiente de actividad y z es la carga del elemento, I la fuerza iónica y A se calcula con la siguiente ecuación:

$$A = \frac{(8\pi)^{0.5} N_A^2 e_0^3}{2 * 2.303 (RT_\epsilon)^{1.5}} = 0.5092 \text{ a } 25^\circ C \quad (2.4)$$

La ley ampliada de Debye-Hückel se incorpora la carga no puntual, esto se debe a que para la fuerza iónica $I > 0.01$: Un ion no puede considerarse una carga puntual, sino que tiene un radio a_i (valor de ajuste de datos experimentales).

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} \quad (2.5)$$

$$B = \left[\frac{8\pi N_A^2 e_0^3}{(RT_\epsilon)} \right]^{0.5} = 0.3283 \text{ a } 25^\circ C \quad (2.6)$$

En la fórmula de Trues dell- Jones se agrega una variable b , que es un parámetro experimental, la b está calibrada para una solución de cloruro de sodio, para usar otras sales hay que obtener nuevos parámetros b de forma experimental

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + bI \quad (2.7)$$

Donde a es el radio iónico y b es un parámetro experimental, z_i es la carga iónica de la especie acuosa i , I es la fuerza iónica y A y B son constantes que dependen solo de la temperatura.

Comparaciones entre la solubilidad de los minerales en agua pura contra agua con alto contenido de sales demuestra que un aumento en la salinidad incrementa la solubilidad del mineral. Este fenómeno se conoce como el efecto de fuerza iónica debido a que la baja en la fuerza iónica genera una baja en el coeficiente de actividad, lo que conlleva a un aumento en la solubilidad (Freeze & Cherry, 1979).

2.4. Coeficiente de actividad

En la ley de acción de masas, las concentraciones de soluto están expresadas como actividades. La actividad y la molaridad (moles/masa de agua) están relacionadas por la siguiente expresión (ecuación 2.3):

$$a_i = m_i \gamma_i \quad (2.8)$$

Donde a_i es la actividad de soluto de la especie i , m_i la molaridad y γ_i el coeficiente de actividad. El objetivo de realizar esta transformación es para determinar la fracción de moles que es termodinámicamente efectiva, es decir, permite determinar que fracción participa en la reacción, razón por la cual el coeficiente de actividad resulta ser solo un factor de ajuste que puede ser usado para convertir concentraciones a una forma más adecuada para ser usada en la mayoría de las ecuaciones basadas termodinámicamente (Freeze & Cherry, 1979).

El coeficiente de actividad depende de: el radio y la carga del ion (los divalentes tienen menor actividad que los monovalentes; en cambio, en los elementos sin carga, como la sílice la actividad es igual a la concentración), la temperatura de la disolución y la salinidad del agua (mayor salinidad menor proporción del elemento es activa). La salinidad del agua se expresa mediante la llamada fuerza iónica I (ecuación 2.4):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (2.9)$$

Donde m es la concentración del elemento i (moles/L) y z es la carga del elemento.

La fuerza iónica estará dada por la molaridad de cada uno de los componentes principales del soluto, es decir a mayor concentración molar de los elementos, mayor fuerza iónica presentará el soluto.

Una solución ideal es aquella en la que no hay interacción entre las partículas, el coeficiente de actividad γ_i es igual a uno, por lo tanto (ecuación 2.5):

$$a_i = \text{concentración del componente } i \quad (2.10)$$

En las soluciones sólidas y líquidas la concentración de cada componente i se expresa en fracción molar (ecuación 2.6):

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} \quad (2.11)$$

Dónde n_i son los moles del componente i y n_t es el total de moles de la disolución

En el caso de las soluciones gaseosas, la concentración de un gas en estado estándar (temperatura y presión de la mezcla) i se expresa como la presión parcial p_i (ecuación 2.7):

$$p_i = X_i p \quad (2.12)$$

En las soluciones acuosas se tiene un soluto (sólido) y un disolvente (líquido). El estado estándar del disolvente es el agua pura y su concentración se mide en fracción molar x_i . El estado estándar de un soluto no puede ser la sustancia pura, porque tendría un estado físico diferente a la solución acuosa, es una solución hipotética ideal con una concentración de soluto de 1 mol a la presión y temperatura de la solución.

La concentración de cada soluto se mide en molalidad m_i (mol/kg).

La actividad del soluto en las soluciones acuosas es (ecuación 2.8 y 2.9):

$$a_i = \gamma_i m_i = m_i \quad (2.13)$$

$$\text{solución ideal } \gamma_i = 1 \quad (2.14)$$

Solución no ideal es aquella en la que hay interacción entre las partículas. La interacción entre las partículas hace que no todas las moléculas de la concentración medida de una sustancia participen en la reacción o sean activas, por ello la actividad corresponde a una corrección de la concentración.

Tabla 1 Resumen de las ecuaciones del coeficiente de actividad.

	Soluciones sólidas y líquidas	Soluciones gaseosas	Soluciones acuosas
Soluciones ideales	$a_i = x_i$	$a_i = p_i$	$a_i = m_i$
Soluciones no ideales	$a_i = \gamma_i x_i$	$a_i = \gamma_i p_i$	$a_i = \gamma_i m_i$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad o la corrección de la concentración debida a interacciones entre las partículas o comportamiento no ideal.

2.5. Sistema carbonato

Es importante destacar que las constantes de equilibrio de las reacciones entre el agua y los minerales de carbonato dependen de la temperatura y de la presión existente en el medio, como también del tipo de sistema en el cual se genere la reacción. De las variables mencionadas anteriormente, la presión de dióxido de carbono y el tipo de sistema son las más relevantes desde el punto de vista de la disolución de minerales carbonatados. La siguiente ecuación representa el caso típico de una reacción de disolución de calcita bajo condiciones de abundancia de dióxido de carbono, lo que se ve acompañado de una estabilidad en la presión del dióxido de carbono debido a la abundancia de este elemento (ecuación 2.15).



En estas condiciones, el dióxido de carbono disuelto, conocido como ácido carbónico (H_2CO_3) permanece constante, generando las condiciones adecuadas para la disolución de calcita. Si se incrementa la presión de dióxido de carbono (CO_2), mayor será la disponibilidad de ácido carbónico, lo que a su vez incrementa la disolución de minerales carbonatados, en particular de la calcita. La disponibilidad de CO_2 condicionará la capacidad disolutiva de los minerales carbonatados y en función de la disponibilidad de CO_2 disuelto el sistema se puede clasificar en abierto (CO_2 disuelto y presión constante) o cerrado.

El pH puede controlar el comportamiento de la reacción, si el ambiente es ácido, la especie predominante será el ácido carbónico, aumentando la disolución de minerales carbonatados, en particular para condiciones de pH menores a 6.5 en cambio en

ambientes con pH mayores a 6.5 predominan otras especies, por lo que la disolución de minerales de carbonato disminuye, aumentando la cantidad de CO_3^{2-} (Freeze & Cherry, 1979).

El logaritmo de la concentración de protones disminuye mientras el pH aumenta (Long H^+), el logaritmo de la concentración de hidroxilos ($\log \text{OH}^-$) aumenta con la disminución de la concentración de protones, la concentración del ácido carbónico está representado con una línea constante porque no está en función del pH debido a que el sistema es abierto y es alimentado por CO_2 constantemente, el logaritmo de la concentración de bicarbonatos y carbonatos se incrementa cuando aumenta el pH, se pueden apreciar las regiones de pH de las especies dominantes (Figura 1).

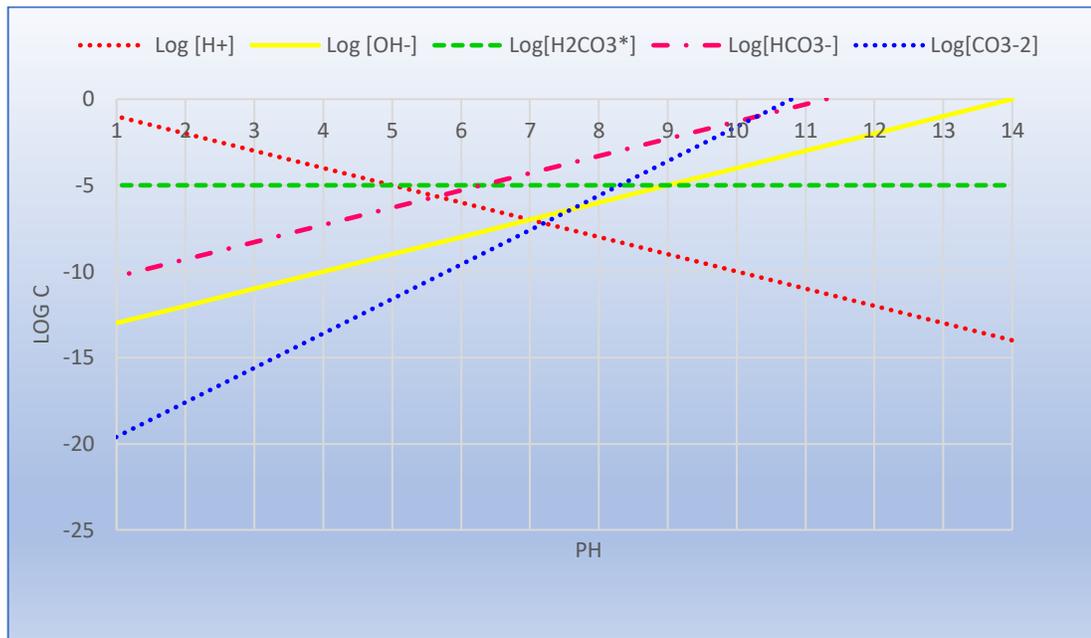


Figura 1 Diagrama log C vs pH: Sistema abierto de carbonatos.

2.6. Índice de saturación

Una de las formas más utilizadas para analizar las modificaciones que se producen en un ambiente hidroquímico natural es determinar la variación de los índices de saturación (IS) correspondientes a los minerales que pudieran generarse a partir de la disolución.

Para comparar el estado de la reacción disolución-precipitación de un determinado mineral se utiliza el índice de saturación el cual permite, en un momento particular del tiempo y del espacio, saber si la reacción se encuentra en equilibrio o no. La expresión que define el índice de saturación es la siguiente (ecuación 2.16):

$$IS = \frac{Q}{K_{eq}}, Q = \frac{[B]^b[C]^c}{[D]^d[E]^e} \quad (2.16)$$

Donde b, c, d y e representan el número de moles de los constituyentes químicos B, C, D y E respectivamente. Si el índice de saturación (IS) > 1, el agua contiene un exceso de iones constituyentes por lo que la reacción tendería a equilibrarse hacia la izquierda, generando precipitación mineral, en cambio si el IS < 1, la reacción tendería hacia la derecha, generando disolución mineral; si IS= 1, la reacción está en equilibrio, lo que significa que el agua se encuentra saturada con respecto al mineral.

2.7. Hierro y manganeso

El hierro (Fe) existe en dos formas, que son hierro ferroso soluble [Fe (II)] y hierro férrico insoluble [Fe (III)]. Fe en el agua generalmente está presente en el estado ferroso. Es un metal brillante, dúctil, maleable, gris plateado (grupo VIII de la tabla periódica). Se sabe que tiene ebullición y puntos de fusión de 1535 y 2750 °C, respectivamente, y una gravedad específica de 7.87 con una masa molecular de 55.845 g/mol (Lenntech, 2017). Los estados de valencia más comunes del Fe son +2, +3, +4 y +6. Fe es soluble en agua fría y caliente, y en éter dietílico (Iron Metal MSDS, 2017). La presencia de iones Fe en el agua natural puede atribuirse a la disolución de rocas y minerales, drenaje ácido de la mina, aguas residuales del lixiviado del vertedero o efluentes de industrias.

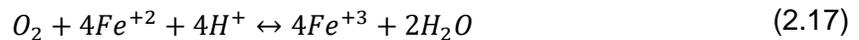
El manganeso (Mn) es un elemento gris-rosado y químicamente activo. Tiene puntos de ebullición y fusión de 2095 y 1244 °C, respectivamente, y una gravedad específica de 7,44 con una masa molecular de 54,94 g/mol (Manganese MSDS, 2017). Es un metal duro y muy quebradizo que es difícil de fundir, pero se oxida fácilmente. Mn es soluble en agua caliente y fría. Es reactivo cuando es puro, y como polvo, inflamable en oxígeno; también reacciona con agua y se disuelve en ácidos diluidos (Lenntech, 2017).

Los estados de oxidación más comunes de Mn son +2, +3, +4, +6 y +7, aunque todos los estados de oxidación posibles de -3 a +7 han sido observados. Los compuestos

bivalentes de manganeso (Mn^{2+}) son usualmente solubles en agua, mientras que el manganeso con estados de alta valencia generalmente no es soluble en agua (M.M. Ghazi y M.H. Qomi, 2015). El estado de oxidación más estable para el manganeso es +2, que se presenta con un color rosa pálido, como sulfato de manganeso (II) ($MnSO_4$) y cloruro de manganeso (II) ($MnCl_2$) (I.A. Katsoyiannis y A. I. Zouboulis, 2004).

2.8. Procesos de oxidación y reducción

Estado de oxidación o número de oxidación representa la carga hipotética que un átomo pudiese tener si el ion o molécula estuviese dissociada. En las reacciones de óxido-reducción, más conocidas como redox, no existe electrones libres, ya que el proceso de oxidación genera una pérdida de electrones y la reducción una ganancia de electrones, por lo que el balance iónico siempre se mantiene. La expresión que define la reacción redox se presenta en el siguiente ejemplo (ecuación 2.17):



La reacción redox anterior también puede ser descrita de la siguiente forma (ecuación 2.18 y 2.19):



Estas expresiones corresponden a un sistema de semi reacciones. Es importante destacar que la mayoría de las reacciones que ocurren en aguas subterráneas involucran tanto al oxígeno como al hidrógeno (Freeze & Cherry, 1979). Las condiciones redox pueden variar a lo largo del sistema de flujo, lo cual puede verificarse mediante mediciones cuidadosas de pH, Eh, Oxígeno Disuelto (OD) y la concentración total de sulfuro (S^{-2}).

Ríos no contaminados y lagos tienen, generalmente, condiciones oxidadas debido a la mezcla de oxígeno desde la atmósfera. Sin embargo, en las aguas subterráneas se tienen condiciones de agotamiento de oxígeno y condiciones de reducción, debido al asilamiento de ésta con respecto a la atmósfera, por lo que el oxígeno consumido por reacciones hidro o bioquímicas no es restituido.

Las zonas de oxidación-reducción que pueden desarrollarse en un acuífero con presencia de materia orgánica pueden ser zonas de metanogénesis, en seguida por zonas de reducción de sulfatos, de reducción de hierro, desnitrificación y respiración aeróbica que se desarrollan a medida que la materia se oxida progresivamente a través de la afluencia de agua oxigenada.

La materia orgánica, la cual es oxidada por medio de reacciones catalizadas por bacterias y enzimas aisladas que derivan en energía para facilitar los procesos de transferencia de electrones.

Una vez que el oxígeno disuelto de las aguas subterráneas es completamente consumido, los factores oxidantes de materia orgánica pasan a ser NO_3^- , MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, SO_4^{2-} entre otros. Debido al consumo de estos agentes oxidantes, el ambiente se vuelve cada vez más reducido, por lo que la degradación de materia orgánica se realiza bajo condiciones anaeróbicas, generándose metano y otros productos derivados de la degradación anaeróbica, y a su vez se ve acompañado de una reducción de sulfato (SO_4^{2-}).

En la zona de reducción de hierro se muestra una imagen de escala de poro, la afluencia de compuestos orgánicos disueltos proporcione electrones para la reducción mediada por una biopelícula (Fig. 2).

La disolución de esta fase conduce a la liberación de Fe^{2+} , HCO_3^- y OH^- , en el agua potencialmente provocando la precipitación de siderita o calcita aguas abajo y reduciendo así la porosidad y permeabilidad del material. La sorción del hierro también ocurre en las arcillas, desplazando otros cationes presentes originalmente en la superficie del mineral (Steefel et al, 2005).

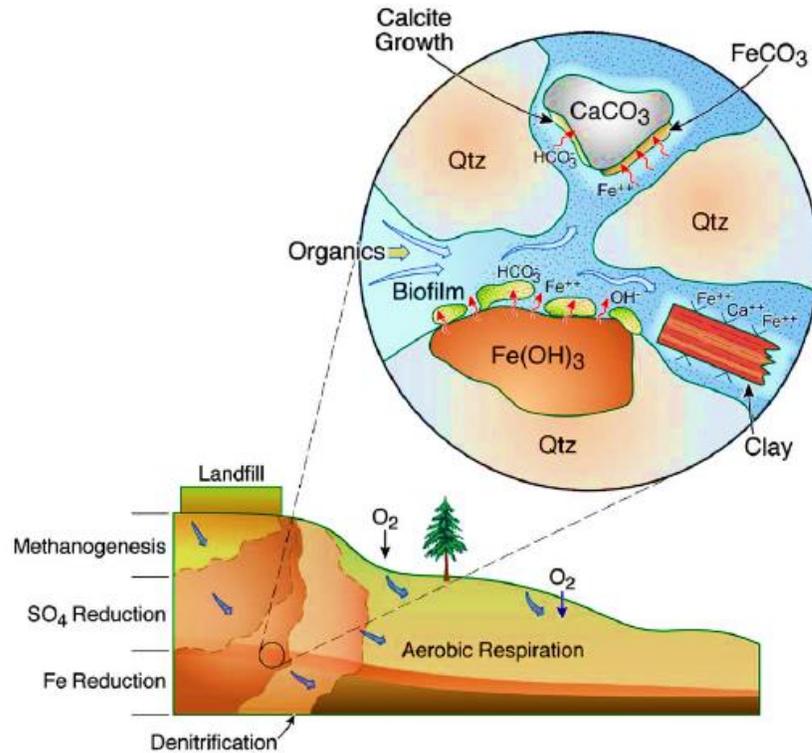


Figura 2 Zona de óxido reducción de hierro en el acuífero (Steeffel et al, 2005).

2.9. Diagramas de pH y pe

Existen procesos químicos de gran interés en las aguas subterráneas, que se producen por cambios de la acidez del agua, de su estado de oxidación o de ambos simultáneamente. Para observar ambas variables, se utilizan los diagramas de Eh-pH o pe-pH. Son diagramas de estabilidad con estas variables en ambos ejes.

En la figura 3 las líneas punteadas delimitan el campo de estabilidad el agua. La línea superior indica el contacto con la atmósfera y la inferior considera que está aislada de la atmósfera. Lo que está fuera de esas dos paralelas, no existe como disolución en el agua. Generalmente, en los diagramas pe-pH no se dibuja nada fuera de estos límites.

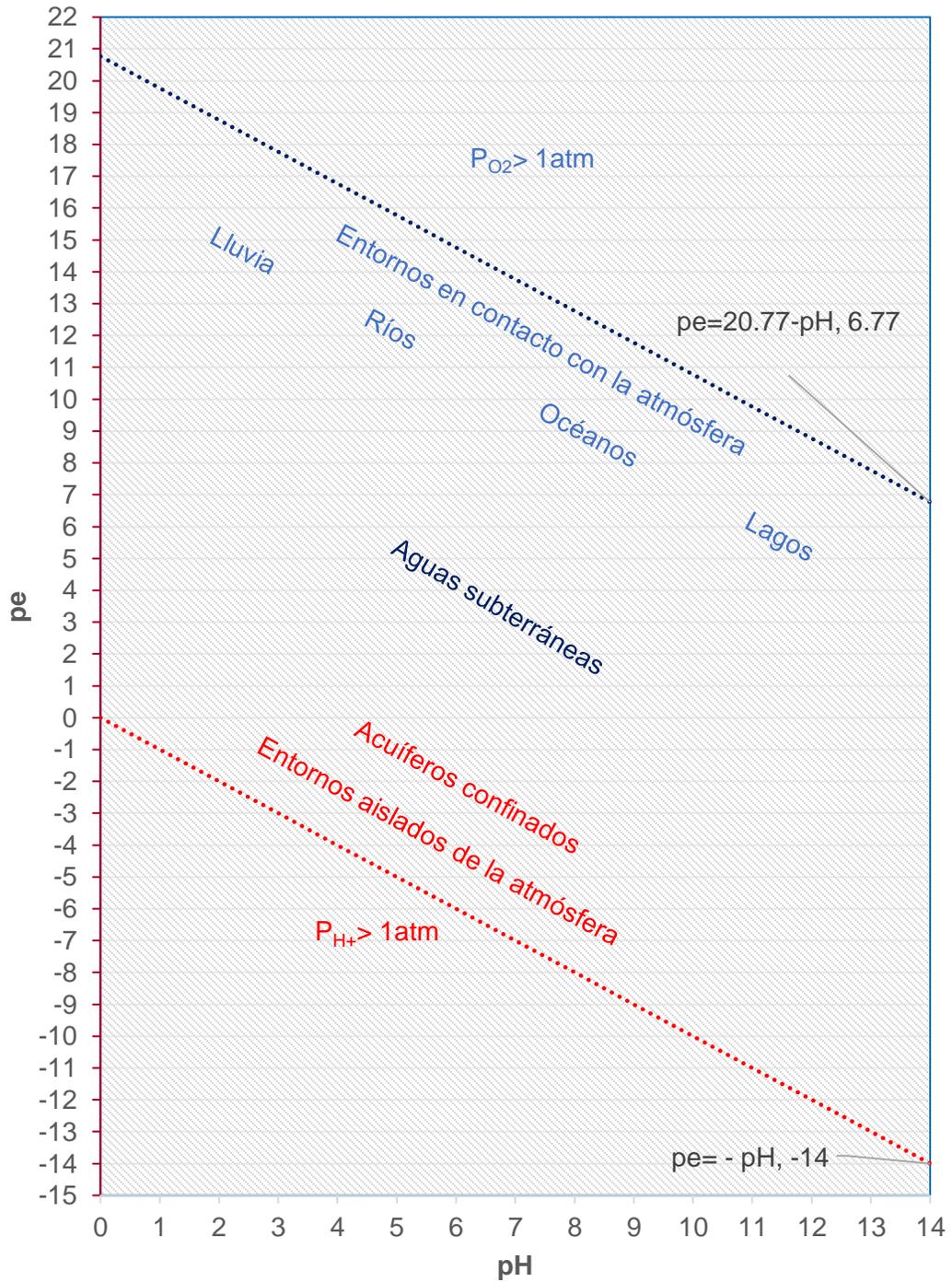
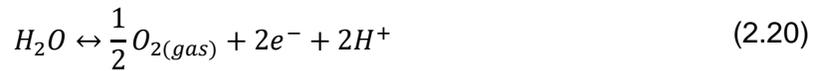


Figura 3 Diagrama de estabilidad del agua.

En el límite superior si el medio fuera muy oxidante, el oxígeno del agua perdería electrones y el agua se descompondría de acuerdo con la reacción (ecuación 2.20-2.22):



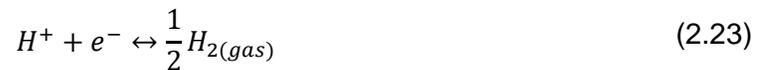
Aplicando la ley de masas

$$-41.53 = \frac{1}{2}P_{O_2} - 2pe - 2pH \quad (2.21)$$

Considerando $p_{O_2} = 1 atm$

$$pe = 20.77 - pH \quad (2.22)$$

En el límite inferior si el medio fuera muy reductor, el H^+ del agua se reduciría de acuerdo con la reacción (ecuaciones: 2.23-2.25):



Aplicando la ley de masas

$$0 = \frac{1}{2}p_{H_2} + pH + pe \quad (2.24)$$

Considerando $p_{H_2} = 1 atm$

$$pe = -pH \quad (2.25)$$

Las áreas marcadas no son las únicas zonas en las que existe una determinada especie, sino donde predomina. Las líneas divisorias se establecen donde la actividad de las dos especies se iguala. La presencia de cada especie se extiende a las zonas vecinas, disminuyendo muy rápidamente. En un diagrama pe - pH lo que se representa es el cociente entre las actividades de dos o más especies.

La especie hierro III (Fe^{3+}) viene delimitada por dos procesos: su reacción de hidrólisis para obtener el producto hidróxido de hierro II ($Fe(OH)_2$) y su reducción a hierro II (Fe^{2+}). Para la reacción de hidrólisis, la línea que marca la condición de igualdad de actividades de las dos especies implicadas tiene lugar a un $pH=2.2$ y no depende del valor de pe

puesto que no hay ningún proceso redox implicado. Esta es la línea vertical azul de la figura 4.

De la misma manera pueden delimitarse las áreas de predominancia entre las especies que comparten procesos redox. Para esto es sólo necesario conocer las respectivas constantes de los equilibrios de hidrólisis.

Para establecer la línea divisoria entre las zonas de predominancia de las especies Fe^{3+} y Fe^{2+} se igualan las actividades de ambas especies para un valor de $\text{pe}=13$ que no depende del pH, ya que esta variable no participa en el equilibrio (línea roja diagrama 2.2). La línea verde se determina por la reacción de equilibrio redox entre las especies $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Fe^{2+} se puede obtener como una suma algebraica de dos procesos ya considerados: la reducción de Fe^{3+} y su reacción de hidrólisis, en sentido inverso.

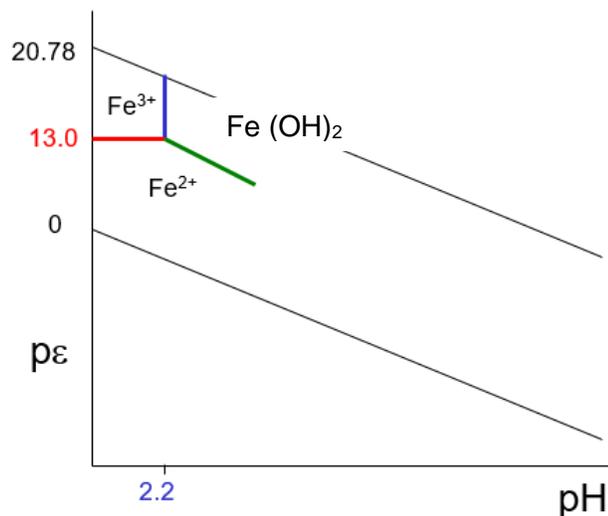


Figura 4 Diagrama pH vs pe de las especies de hierro (Fe).

Los diagramas pe-pH y Eh-pH (diagramas Pourbaix) son similares a los diagramas de fases, en este caso las regiones marcadas no representan zonas de estabilidad para determinadas fases, sino que representan las especies que predominan a determinadas condiciones de pe , Eh y pH .

El diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (potencial) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas standard

(T=25°C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrolito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Este se construye a partir de la ecuación de Nernst (ecuación 2.26) y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos (Pourbaix, M,1987).

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{[D]^d [E]^e}{[B]^b [C]^c} \quad (2.266)$$

E potencial corregido del electrodo

E° potencial en condiciones estándar (se encuentran en tablas para diferentes reacciones de reducción).

R constante de los gases

T temperatura absoluta (k)

n cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.

F constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol)

Multiplicado por el logaritmo del cociente de reacción

Existen tres tipos de líneas en los diagramas Pourbaix: líneas horizontales que indican reacciones con dependencia solamente del potencial, líneas verticales que indican reacciones con dependencia solamente del pH y líneas oblicuas que muestran reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

Las líneas punteadas en los diagramas de Pourbaix representan los límites en los que son estables las soluciones acuosas, puesto que dichas líneas se refieren a los valores de potencial fuera de los cuales (por encima de la línea superior o por debajo de la inferior) el agua se oxida o se reduce formando O₂ e H₂ respectivamente (Powell D., et.al,1987)

Los diagramas de Pourbaix son útiles en el campo de la corrosión, además de en otros muchos campos, tales como electrolisis industrial, recubrimiento, celdas eléctricas primarias y secundarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia (ASM Handbook, 1996).

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de inmunidad. La corrosión ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros, como, por ejemplo: hierro, aluminio, zinc, etc., esto indicará condiciones de corrosión alcalina. La pasivación ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, por ejemplo: óxido, hidróxido o hidruros. Esta es la razón por la cual habitualmente en los estudios de corrosión los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuáles son las especies estables en cada condición (Pourbaix, M, 1987; Fontana, M.G, 1988).

2.10. Modelos hidrogeoquímicos

Un modelo es una representación de un fenómeno o sistema natural. Aplicado a un acuífero, permite conocer los mecanismos que intervienen en su comportamiento ante diversos escenarios, y brinda la posibilidad de realizar predicciones a través de la simulación.

Modelo hidrogeoquímico: construcción teórica o conceptual que engloba el conjunto de reacciones químicas (física y termodinámicamente coherentes) y que son responsables de la composición del agua subterránea.

Los tipos de modelos pueden ser directos e inversos: Modelos directos son aquellos que calculan la evolución de la composición del agua durante el transporte debida a un conjunto de reacciones químicas conocidas y dada un agua inicial de composición también conocida.

Modelos inversos o de balance calculan las reacciones químicas netas que han ocurrido en el medio físico entre dos puntos situados sobre una línea de flujo y en los cuales se conoce la composición del agua.

Los modelos geoquímicos se construyen a partir de 3 grupos de variables: composición, tiempo y espacio. Un sistema hidrogeoquímico puede estar influenciado por varios procesos simultáneos como el intercambio iónico, las reacciones ácido- base, procesos óxido- reducción, disolución, precipitación, posibles mezclas de agua, reducción bacteriana y degradación en general y el agua puede cambiar de estado de agregación al variar la presión y temperatura (Fig.5).

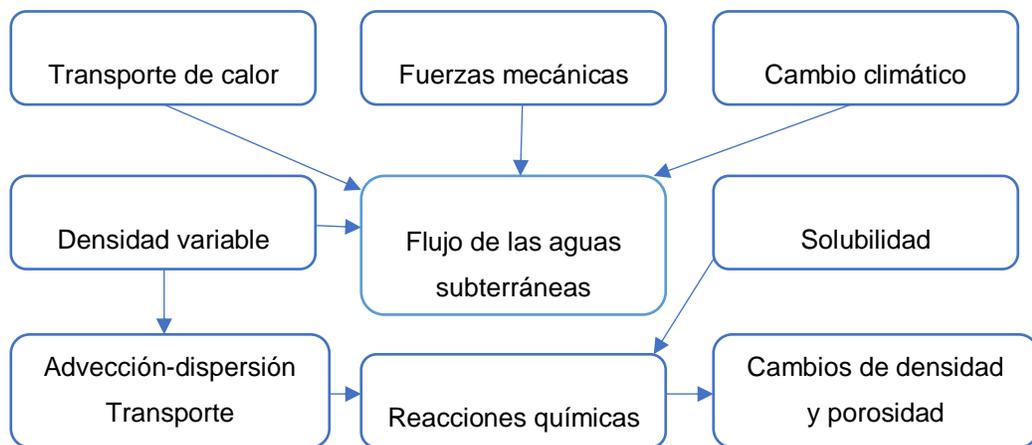


Figura 5 Diferentes procesos hidrogeoquímicos (Zhu, Ardenson, 2002).

2.11. PHREEQC

Los programas de modelación directa, así como algunos de inversa (PHREEQC), calculan en primer lugar el modelo termodinámico de las soluciones iniciales. Estos resultados son la base de las posteriores simulaciones de procesos o identificación de estos a partir de balance de masas (USGS, 2016).

El programa estima la cantidad neta de masa transferida entre las distintas fases del medio para cada una de las reacciones específicas. Es posible la simulación de mezcla de aguas mediante la incorporación de dos soluciones iniciales e indicando que la proporción de mezcla debe obtenerse con base en un componente conservativo.

El PHREEQC considera restricciones termodinámicas (para las soluciones extremas, aunque puede discretizarse el modelo en tantos pasos como se pueda). Calcula todos los posibles conjuntos de reacciones entre las dos aguas extremas y las fases minerales definidas (Carrillo, 2002).

Los tres tipos fundamentales de cálculos que puede realizar PHREEQC: cálculos de pautas de reacción, cálculos de transporte reactivo y cálculos de balance de masas

Cálculos geoquímicos de pautas de reacción. Como todos los códigos de pautas de reacción, PHREEQC puede realizar también cálculos de especiación-solubilidad como una opción adicional. Respecto a los más complejos cálculos de pautas de reacción, PHREEQC puede simular la evolución de sistemas de interacción agua-roca en los que se producen reacciones homogéneas de especiación, de óxido-reducción (homogéneas y heterogéneas), de intercambio iónico, de adsorción, de disolución de gases y de disolución-precipitación de fases minerales puras o de soluciones sólidas.

El tratamiento de estos procesos puede incluirse en simulaciones complejas de mezcla de aguas, cambio de temperatura, evaporación o precipitación-disolución mineral como fenómenos irreversibles desencadenantes de la evolución del sistema geoquímico. No obstante, también pueden realizarse cálculos más simples como equilibrar una solución con un determinado mineral o minerales (o con un determinado valor de índice de saturación de estos), calcular la magnitud de una determinada reacción irreversible para que se alcance el equilibrio con un determinado mineral, equilibrar la solución con una determinada presión parcial de CO₂, etc., cálculos que constituyen un buen apoyo en el momento de realizar simulaciones más complejas.

El planteamiento de las reacciones químicas se realiza mediante un conjunto de especies básicas o maestras (una por cada elemento químico o por cada valencia de un elemento) a partir del cual se definen todo el resto de las especies disueltas, fases sólidas, complejos superficiales y complejos de intercambio. Todas estas reacciones (homogéneas y heterogéneas) son descritas termodinámicamente mediante las correspondientes leyes de acción de masa.

Una característica interesante de PHREEQC es que permite al usuario elegir cualquier especie de la base de datos para la construcción de la reacción. El código posee un algoritmo que reescribe la reacción de acuerdo con las especies básicas consideradas

internamente. Por otro lado, también dispone de un algoritmo para modificar el conjunto de especies primarias (cambio de base o basis switching) de forma automatizada si durante la resolución del problema alguna de esas especies alcanza concentraciones demasiado bajas. Este algoritmo agiliza el cálculo y evita problemas numéricos, especialmente, en la simulación de procesos en los que intervienen reacciones redox (USGS, 2016).

Modelo químico

PHREEQC incluye un modelo químico basado en la teoría de asociación iónica en el que se emplean distintas formulaciones de la ecuación de Debye-Hückel para el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies cargadas. Estas formulaciones son análogas a las manejadas en otros códigos geoquímicos del U.S. Geological Survey e incluyen la ecuación de Debye-Hückel de tipo WATEQ (Truesdell y Jones, 1974), la ecuación de Debye-Hückel ampliada y la ecuación de Davies (1962).

Procesos redox

Los procesos redox en PHREEQC están formalmente descritos mediante reacciones con intercambio de electrones cuyas leyes de acción de masa se definen en función del concepto de p_e (aunque se incluye la equivalencia necesaria para traducir los valores de este parámetro al más conocido valor de Eh). En los cálculos simples de especiación-solubilidad la distribución de estos elementos puede obtenerse suponiendo una situación de equilibrio termodinámico entre todos los pares redox de la solución o bien considerando situaciones de equilibrio parcial (o desequilibrio) a través de un tratamiento independizado de pares redox.

En la aproximación de equilibrio, a partir de un valor de p_e o Eh medido en la solución, o del potencial de un determinado par redox elegido por el usuario, se calcula la distribución de especies del resto de elementos redox. En la aproximación de desequilibrio, el usuario puede asignar el potencial de cualquier par redox al cálculo de los elementos redox que seleccione. De esta forma, la distribución de un determinado elemento redox puede estar controlada por el potencial de un determinado par (no necesariamente del mismo elemento) mientras que la del resto puede estarlo por otros pares, por un único par, o por el valor de Eh medido en la solución.

Por otro lado, PHREEQC permite realizar aproximaciones cinéticas al tratamiento de los procesos redox en solución, modificando su base de datos y si el usuario dispone de los datos necesarios para definir las leyes cinéticas correspondientes (USGS, 2016).

Base de datos

PHREEQC dispone de bases de datos termodinámicas diferentes que pueden ser fácilmente seleccionadas por el usuario para modelar procesos en aguas: iso.dat, llnl.dat, minteq.dat, minteq.v4.dat, phreeqc.dat, pitzer.dat, sit.dat y wateq4f.dat.

La base phreeqc.dat, se derivada fundamentalmente de la incluida en el código PHREEQE (Parkhurst et al., 1990). Contiene 26 componentes que se distribuyen en 151 especies acuosas (con 9 pares redox), 57 minerales y 8 gases, siendo aplicable a un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C. A esta base de datos se han añadido, por un lado, las constantes de coordinación superficial propuestas por Dzombak and Morel (1990) para la realización de los cálculos de superficie mediante el Modelo Generalizado de Doble Capa; por otro, se han incorporado las constantes de equilibrio propuestas por Appelo y Postma (1993) para el tratamiento de las reacciones de intercambio iónico. Está es la base es la base adecuada para los cálculos del modelo de especiación debido a que contiene los datos de las especies iónicas de interés, y utiliza expresiones de asociación iónica y Debye Hückel para explicar la falta de idealidad de las soluciones acuosas. Este tipo de modelo acuoso es adecuado para baja fuerza iónica, pero puede descomponerse a niveles iónicos más altos (Bozau, et. al, 2015).

Para modelar procesos en aguas de formación profunda altamente mineralizadas, es necesaria una base de datos termodinámica que considere las interacciones de ion y las dependencias de temperatura. La base de datos Pitz provista con PHREEQC no incluye todos los elementos importantes y las reacciones redox (Bozau, 2013). Es un enfoque teórico basado en el enfoque de Pitzer (Harvie et al., 1984; Pitzer, 1991); combina datos termodinámicos adicionales de la literatura con el enfoque de Pitzer, y puede usarse para modelar procesos hidrogeoquímicos en soluciones de NaCl altamente concentradas hasta una temperatura de 200 ° C. Se probó mediante el modelado de solubilidades minerales únicas (por ejemplo, celestita, barita, cuarzo) a diferentes temperaturas en diferentes soluciones y procesos hidrogeoquímicos en algunos pozos profundos en la cuenca del norte de Alemania (Bozau y van Berk, 2013).

Ecuaciones de especiación

PHREEQC utiliza ecuaciones algebraicas para definir las actividades termodinámicas de especies acuosas, especies de intercambio iónico, especies de complejación de la superficie, componentes de la fase gaseosa, soluciones sólidas y fases puras. Primero, las actividades termodinámicas y las ecuaciones de acción de masas se describen para especies acuosas, de intercambio y de superficie. Luego, se define un conjunto de funciones, denotado, que deben resolverse simultáneamente para determinar el equilibrio para un conjunto dado de condiciones. Muchas de estas funciones se derivan de las ecuaciones de balance molar para cada elemento o elemento de estado de valencia, sitio de intercambio y sitio de superficie o de las ecuaciones de acción en masa para fases puras y soluciones sólidas.

Se derivan funciones adicionales para la alcalinidad, la actividad del agua, el equilibrio de carga acuoso, los equilibrios en fase gaseosa, la fuerza iónica y los equilibrios de complejación de la superficie. Cada función se reduce para contener un número mínimo de variables, de modo que el número de funciones sea igual al número de variables. El programa utiliza un método modificado de Newton-Raphson para resolver las ecuaciones no lineales simultáneas. Este método utiliza los residuos de las funciones y una matriz de derivadas parciales de cada función con respecto al conjunto de incógnitas maestras (USGS, 2016).

Capítulo 3 Metodología

La metodología parte del método deductivo para determinar el origen y distribución de las concentraciones altas de hierro y manganeso, depende de varios factores como: niveles de información, el análisis hidrogeoquímico y estadístico, que se realizó partir de la información generada en el muestreo.

La metodología se compone de tres fases: la primera se seleccionó las variables y el tamaño de la muestra, se describió del área de estudio recopilando información geológica e hidrogeológica.

En la segunda fase se realizó el muestreo en campo de los pozos seleccionados. Se analizó las muestras de acuerdo con la normatividad mexicana para la determinación de cloruros, nitratos, sulfatos, alcalinidad y metales totales.

En la fase tres se realizó el procesamiento de los datos, primero el balance iónico para conocer el error analítico que debe ser menor al 20%. Los valores más grandes que el 5% sugieren una significancia de error suficiente para excluir el análisis de ciertas aplicaciones interpretativas. Sin embargo, Hem (1985) estableció que errores excediendo el 5 % son inevitables algunas veces cuando el total de cationes y aniones es menor que 5 meq/L. Asimismo, Nordstrom et al. (2008), consideró válidos los datos del balance de carga con desviación estándar $< \pm 20 \%$.

Se realizó los gráficos de Piper y Stiff para conocer el tipo de agua que predomina en el acuífero con los datos analíticos ajustados. Posteriormente se calculó en el programa PHREEQC los índices de saturación de las especies que pueden dar origen a las concentraciones altas de hierro y manganeso, se obtuvo el modelo geoquímico de especiación.

También se realizó el análisis de componentes principales con los resultados fisicoquímicos para sustentar y verificar el modelo hidrogeoquímico dominante en la microcuenca (Figura 6).

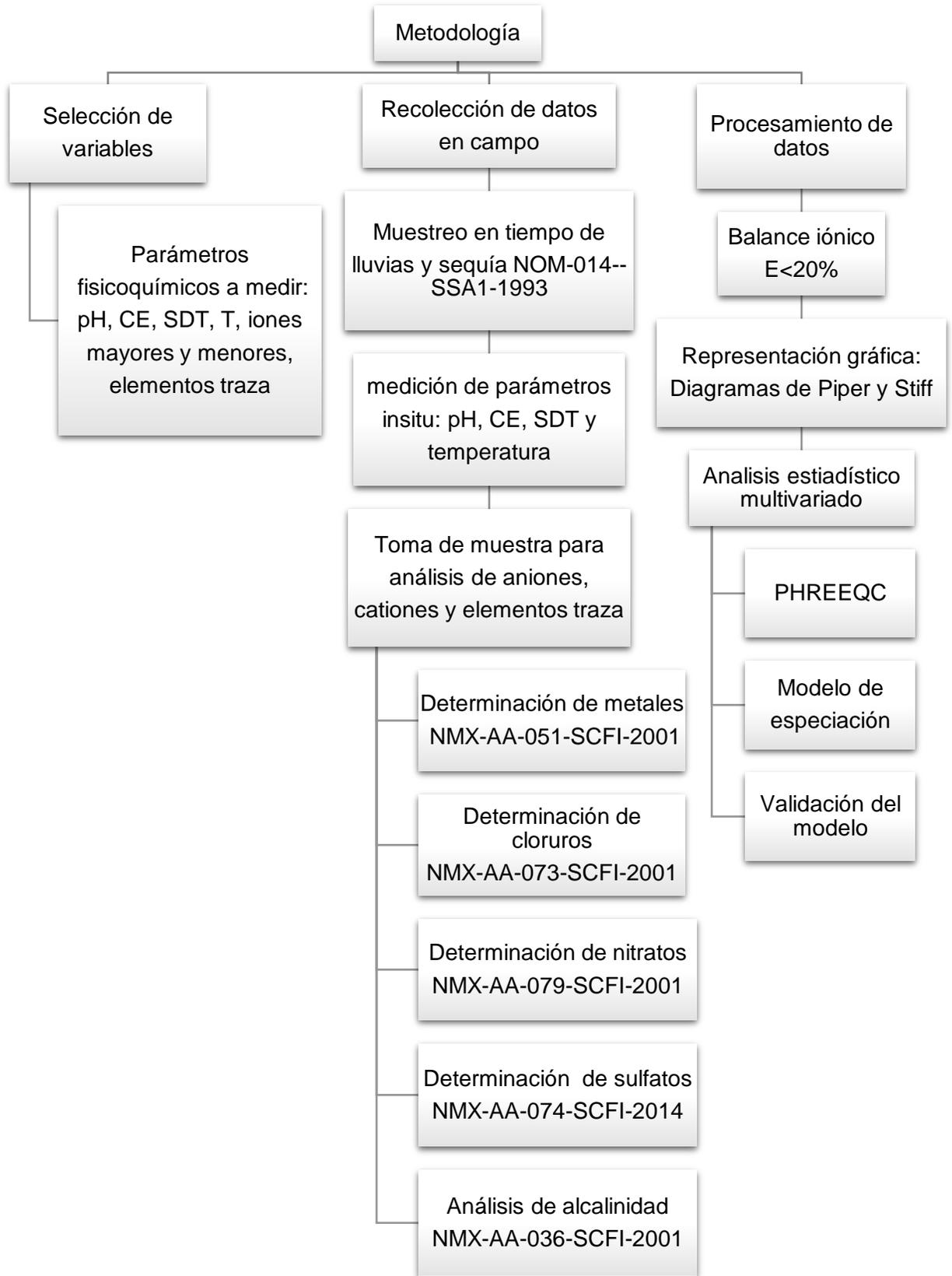


Figura 6 Diagrama de flujo de la metodología

3.1. Ubicación del área de estudio

La zona de estudio se localiza en el municipio de Nazareno Etlá, Oaxaca, México, a 13 km al noroeste de la ciudad de Oaxaca de Juárez. Es parte de la región de los Valles Centrales y pertenece al distrito de Etlá, y abarca 3.69 km² dentro de la microcuenca del río Zautla.

Se encuentra entre los paralelos 17°10' y 17°12' de latitud norte; los meridianos 96°48' y 96°51' de longitud oeste; altitud entre 1 500 y 1 700 m.s.n.m. Colinda al norte con el municipio de San Andrés Zautla; al este con los municipios de Reyes y Guadalupe Etlá; al sur con el municipio de Soledad Etlá; al oeste con el municipio de San Andrés Zautla (Fig. 7). Ocupa el 0.004% de la superficie del estado. Cuenta con 2 localidades y una población total de 3, 882 habitantes (INEGI,2010).

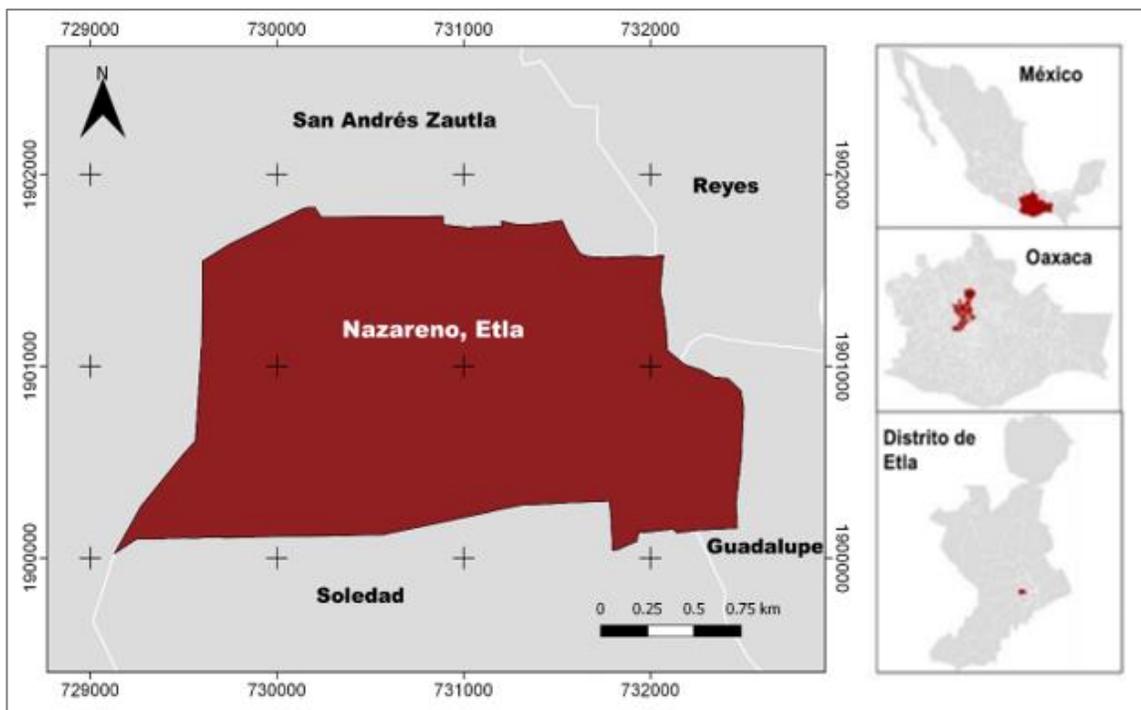


Figura 7 Localización de la zona de estudio en Nazareno Etlá, Oaxaca.

3.2. Descripción del área de estudio

3.2.1. Fisiografía

La zona geohidrológica de Nazareno pertenece a la Provincia Fisiográfica “Sierra Madre del Sur”, Subprovincia “Sierras y Valles de Oaxaca”. Esta Subprovincia se caracteriza por la formación de un valle de laderas tendidas con lomerío y lomerío con llanuras (INEGI, 2010).

3.2.2. Clima

El clima que prevalece en el municipio de acuerdo a la clasificación de Köppen es semicálido y subhúmedo, con un régimen de lluvias de verano.

La precipitación tiene un rango de 600 a 700 mm. La época de lluvia está comprendida entre los meses de mayo a octubre. La temperatura tiene un rango de 18 - 20°C, con temperaturas máximas entre los meses de marzo a junio y mínimas en los meses de noviembre a febrero (CONABIO, 2012).

3.2.3. Hidrografía

El municipio de nazareno ETLA se encuentra en la región hidrológica Costa Chica - Río Verde que corresponde a la cuenca Río Atoyac y a la subcuenca Río Atoyac – Oaxaca de Juárez (Tabla 2, Fig. 8). Conforman la hidrografía: el Río Zautla un afluente intermitente que atraviesa el municipio con una dirección de este a oeste y el Río Atoyac una corriente principal perenne localizada al este (SGM, 2010).

Tabla 2 Hidrografía del municipio de Nazareno ETLA (SGM,2010).

Región hidrológica	Costa Chica – Río verde (100%)
Cuenca	R. Atoyac (100%) RH20Ac
Subcuenca	R. Atoyac – Oaxaca de Juárez (100%)
Corrientes de agua	Río Atoyac y Zautla

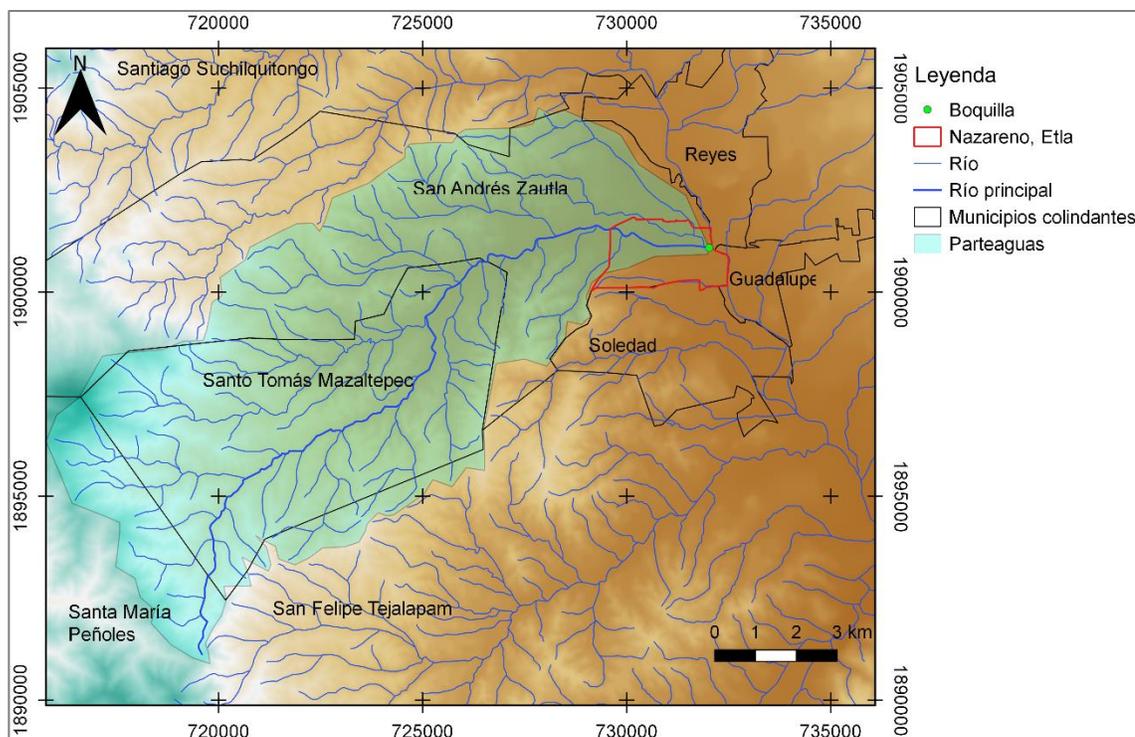


Figura 8 Parteaguas de la subcuenca e hidrografía del municipio de Nazareno Etlá (SGM,2010).

3.2.4. Geología

El acuífero se compone de dos unidades estratigráficas: superior (arena y grava) e inferior (arena y arcilla). La unidad inferior es la principal aportadora de agua al acuífero (Tabla 3, Fig. 9), ya que los perfiles geoeléctricos indican que tiene mayor espesor (15 a 67 m) que la unidad superior (1 a 11 m) (García, 2014).

Tabla 3 Estratigrafía del municipio de Nazareno Etlá (García, 2013).

Unidad estratigráfica	Clasificación hidroestratigráfica	Estrato	Espesor (m)
Superior	Unidad permeable	Arena y grava	1-30
Inferior	Unidad permeable	Arena y arcilla	15-70
Basamento	No permeable	Complejo Oaxaqueño	

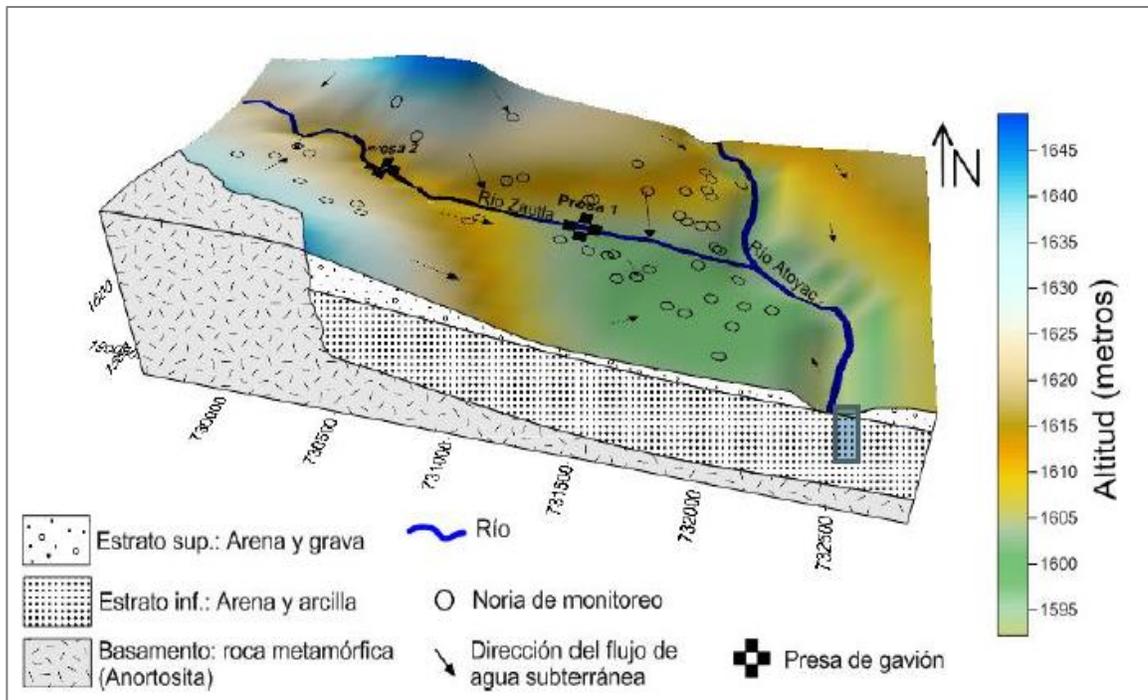


Figura 9 Modelo conceptual del sistema acuífero de Nazareno Etlá (García,2014).

Los resultados coinciden con la información de los perfiles obtenidos por Flores-Márquez et al. (2001) para el Valle de Etlá, los cuales indican que el acuífero se compone básicamente de arenas, cantos rodados, gravas y aluvión, que descansan sobre una capa de arcilla. Su basamento está constituido por el Complejo Oaxaqueño (pTmGn) compuesto de chark, jnoquitas, ortogneis, paragneis, gneis sienítico, gneis anortosítico, nelsonitas, migmatitas y mármoles (Fig.10).

El grado de metamorfismo de este complejo corresponde a facies de granulita, con edades que van de 1,000 a 1,200 millones de años. (Fig. 11) La cobertura propia del Complejo Oaxaqueño comprende calizas, lutitas y areniscas de la Formación Tiñu del Cámbrico- Ordovicio inferior sobre la cual descansa de manera discordante una secuencia de lutitas, areniscas y calizas de formaciones Ixtaltepec (Mississípico - Pérmico) y Santiago (Pensilvánico – Pérmico) a estas unidades le sobre yacen conglomerados rojos de la Formación Yododeñe del Pérmico- Triásico.

En el valle que se encuentra entre Oaxaca y Etlá está expuesta la Formación Suchilquitongo (TmIlg-Cgp), constituida principalmente por ignimbrita, conglomerado

polimíctico, toba andesítica, arenisca y caliza lacustre. Los depósitos cuaternarios consisten en limo-arena (Qholm-ar) y aluvión (Qhoal) (SGM, 2007).

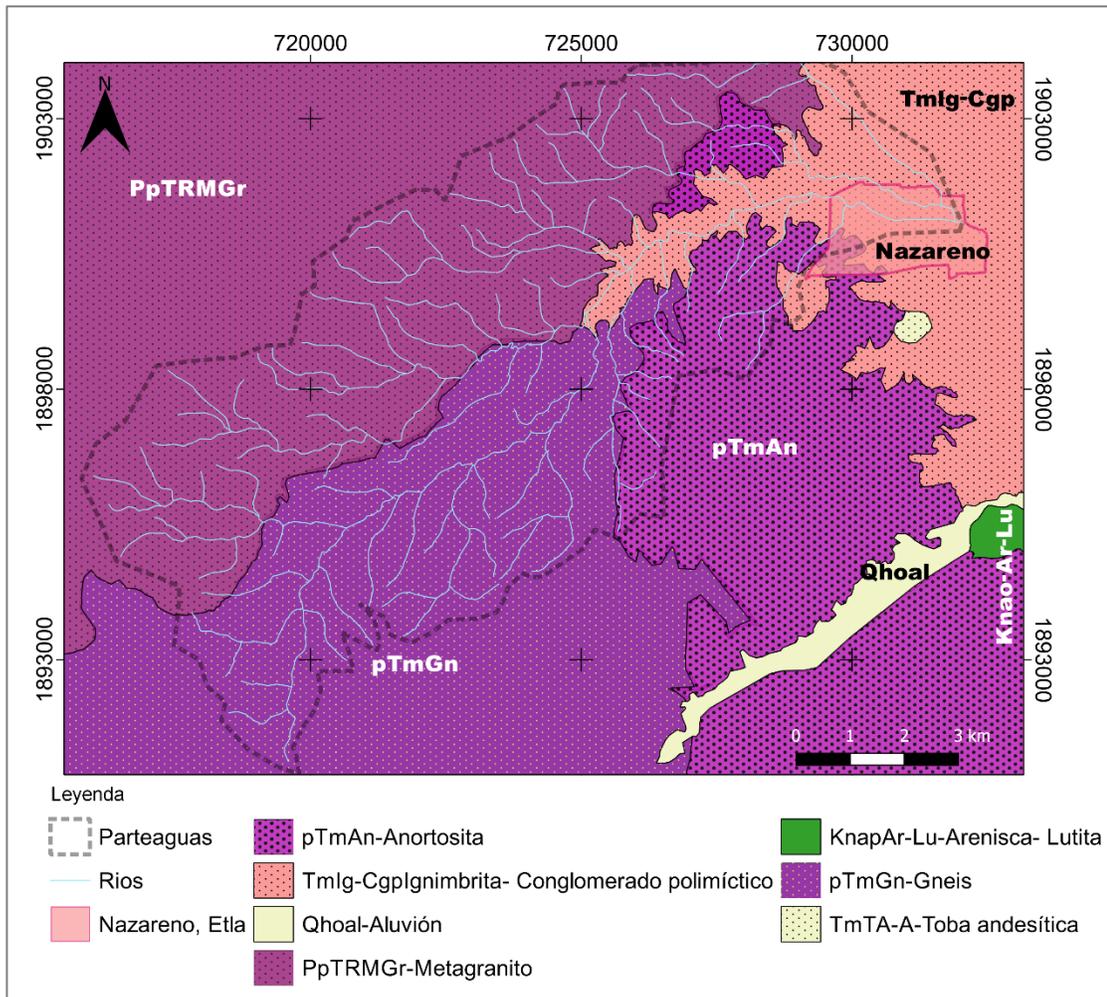


Figura 10 Carta geológico-minera Oaxaca de Juárez Oaxaca E14- D47 escala 1: 50,000 km (SGM, 2007).

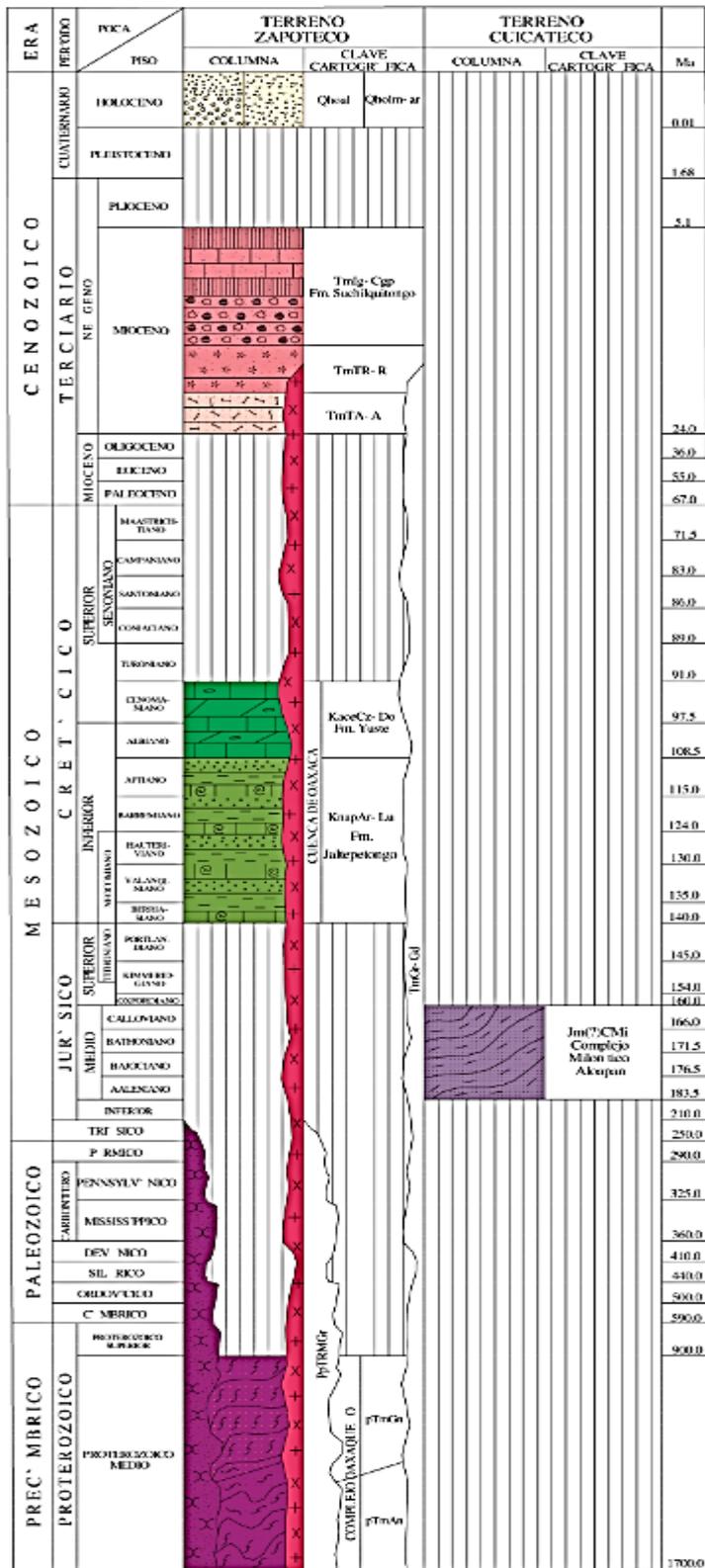


Figura 11 Columna geológica de la carta geológico-minera Oaxaca de Juárez Oaxaca E14- D47 escala 1: 50,000 km (SGM, 2007).

3.2.5. Hidrogeoquímica

Las aguas subterráneas del Valle de Oaxaca se clasifican como Sódica-Bicarbonatadas de reciente infiltración, susceptibles de ser aprovechadas para consumo humano, ya que los parámetros indican que se encuentran dentro de las normas establecidas para tal fin (DOF, 2015).

El agua que circula por rocas sedimentarias y volcánicas (caliza, caliza dolomitizada, calcarenita, arenisca y serpentinita) se ha determinado utilizando modelos de balance de masa y mezcla de aguas (Fagundo-Sierra et al., 2001) así como modelos hidrogeoquímicos basados en equilibrio químico en la Sierra del Rosario, Cuba (Fagundo et al., 2006; ver recopilación en Fagundo et al., 2008).

3.3. Parámetros fisicoquímicos

La caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas se estudia desde el punto de vista de las relaciones entre las distintas variables fisicoquímicas, su distribución espacial y la evolución hidrogeoquímica temporal (Hélène Pauwels, et al 2017).

Entre las características más importantes se pueden encontrar:

Tabla 4 Parámetros fisicoquímicos para el análisis hidrogeoquímico.

Características Físicas:	Características Químicas:
Temperatura	Dureza
Turbiedad	Conductividad Específica (CE)
Color	Concentración de ión Hidrogeno (pH)
Olor y sabor	Sólidos Disueltos Totales (SDT)
	Constituyentes mayores
	Constituyentes menores
	Elementos Traza

Las concentraciones de las sustancias disueltas en el agua pueden variar, en la siguiente tabla se exponen los principales elementos que constituyen comúnmente las aguas naturales. Los componentes mayores en las aguas subterráneas se encuentran siempre

en concentraciones mayores a 1mg/L, los constituyentes menores de 1 a 0.1 mg/L y los elementos traza en una concentración menor a 0.1 mg/L (Tabla 5).

Tabla 5 Principales elementos presentes en aguas subterráneas.

Constituyentes mayores	Constituyentes menores	Elementos traza	
Cationes		Antimonio (Sb)	Berilio (Be)
Sodio (Na)	Potasio (K)	Aluminio (Al)	Bismuto (Bi)
		Arsénico (As)	Cerio (Ce)
		Bario (Ba)	Cesio (Cs)
Calcio (Ca)	Hierro (Fe)	Bromo (Br)	Galio (Ga)
		Cadmio (Cd)	Oro (Au)
		Cromo (Cr)	Indio (In)
Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)	Cobalto (Co)	Lantano (La)
		Cobre (Cu)	Niobio (Nb)
		Germanio (Ge)	Platino (Pt)
Aniones		Yodo (I)	Radio (Ra)
Bicarbonato (HCO ₃)	Carbonato (CO ₃)	Plomo (Pb)	Ruterio (Ru)
		Litio (Li)	Escandio (Sc)
		Manganeso (Mn)	Plata (Ag)
Sulfato (SO ₄)	Nitrato (NO ₃)	Molibdeno (Mo)	Talio (T)
		Níquel (Ni)	Torio (Ti)
		Fosfato (PO ₄ -3)	Estaño (Sn)
Cloruro (Cl)	Fluoruro (F)	Rubidio (Rb)	Tungsteno(W)
		Selenio (Se)	Iterbio (Yb)
		Titanio (Ti)	Itrio (Y)
Sílice (SiO ₂)	Boro (B)	Uranio (U)	Zirconio (Zr)
		Vanadio (V)	Zinc (Zn)

Fuente: Hem (1985)

3.4. Población y muestra

Los datos hidroquímicos para las aguas subterráneas se obtuvieron de 2 campañas de muestreo realizadas en agosto del 2017 y enero del 2018.

El municipio cuenta con tres pozos profundos de agua potable: pozo sector Loma, pozo Arenal y el San Nicolás y cuatro pozos profundos para riego de cultivos. El abastecimiento de agua potable es insuficiente y la mayoría de los habitantes recurre a pozos de agua caseros para uso doméstico y actividades de traspatio.

Se realizó un análisis estadístico para determinar el número de pozos a muestrear. Se consideró una población de 51 pozos, considerando pozos noria (profundidad menor a 10 m) y profundos (profundidad 35m) del municipio de Nazareno Etlá, para calcular el número mínimo de unidades de análisis que se necesitan para conformar una muestra n que asegure un error estándar menor de 0.1%, dado que la población N es aproximadamente de 51 elementos.

La fórmula para determinar el tamaño de n es la siguiente (ecuación 3.1):

$$n = \frac{Z_{\alpha}^2 N p q}{e^2 (N - 1) + Z_{\alpha}^2 p q} \quad (3.1)$$

N = es el tamaño de la población

Z_{α} = es una constante que depende del nivel de confianza que asignemos

El nivel de confianza = 80%, por lo tanto, el valor de Z_{α} = 1.28

e = margen de error máximo admitido = 0.19

p = 0.5

q = 0.5

$$n = \frac{(1.28)^2 (51)(0.5)(0.5)}{(0.19)^2 (51-1) + (1.28)^2 (0.5)(0.5)} = 10 \quad (3.2)$$

Con un error del 19% se muestrearon 10 pozos de una población de 51 pozos (ecuación 3.2). Este porcentaje de error no interfiere en las características fisicoquímicas que describen el área de estudio debido a que existen otras variables que interfieren: como la distribución y periodo de muestreo y el número de puntos de muestro aporta la información necesaria para realizar la caracterización hidrogeoquímica.

Para la selección de los puntos de muestreo se consideraron los siguientes criterios de localización: se ubicó los cuerpos de agua superficiales, cambios de pendientes y puntos de contaminación (tiraderos, rellenos sanitarios, depósitos industriales, escurrimiento de desechos). Profundidad del muestreo y dirección del flujo del agua subterránea. Distancia mínima de 300 m entre un punto de muestreo y otro.

Se seleccionaron cinco pozos noria que en estudios anteriores presentaron los valores más altos en hierro y manganeso, cinco pozos profundos de los cuales 3 que suministran agua a la población y 2 son pozos de riego (Figura 12). En la tabla 6 se muestran las coordenadas y la profundidad de cada pozo muestreado.

En el segundo muestreo que se realizó en temporada de sequía el pozo siete y nueve se cambiaron por el pozo 17 y 19 debido a que no se pudo tener acceso a esos pozos y para obtener una muestra con mayor representatividad (Figura 13).

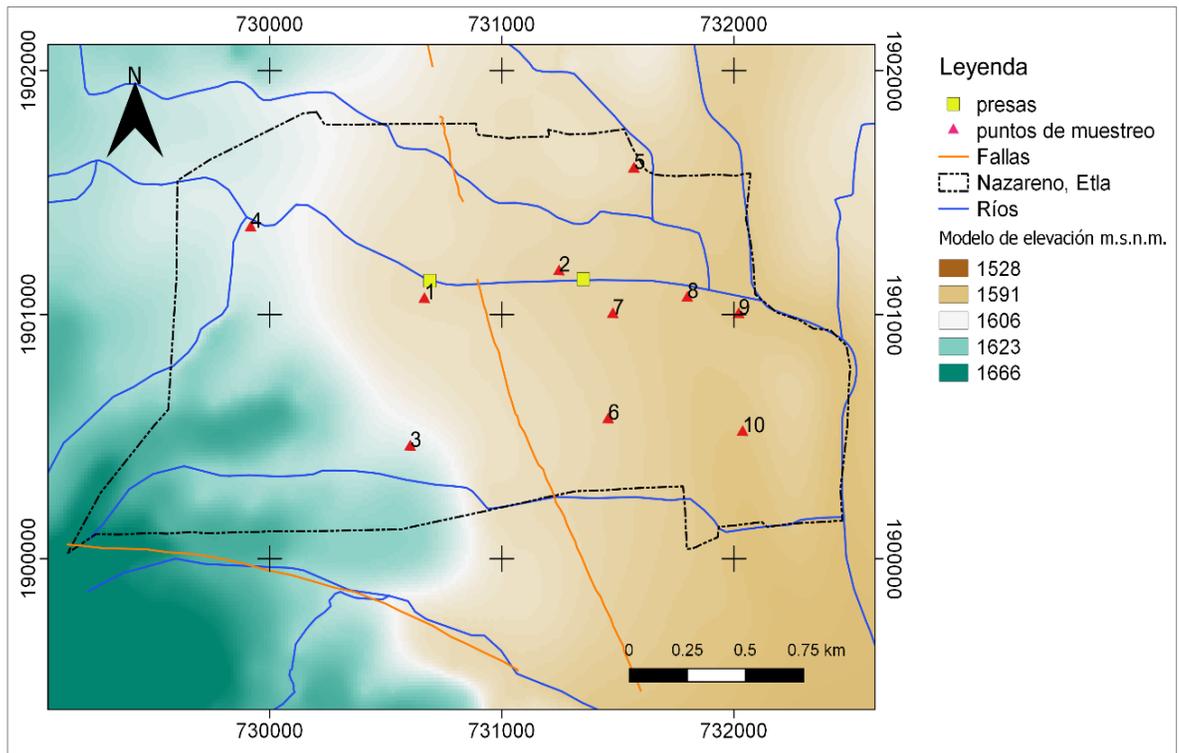


Figura 12 Ubicación de los pozos para muestreo en temporada de lluvia.

Tabla 6 Pozos profundos y noria seleccionados para el muestreo.

Pozo	Latitud	Longitud	Profundidad (m)
1	730666	1901063	25.21
2	731246	1901176	35
3	730605	1900458	35
4	729918	1901356	35
5	731569	1901597	7.94
6	731458	1900570	8.56
7	731478	1901001	7.60
8	731799	1901068	35
9	732020	1901001	8.60
10	732037	1900518	7.22
11	730666	1901063	35
12	731246	1901176	25.21
13	730605	1900458	35
14	729918	1901356	35
15	731799	1901068	35
16	731990.5	1900353.8	8.61
17	731458	1900570	8.56
18	731569	1901597	7.94
19	731317.07	1901028.8	8.76
20	731980	1900487	7.97

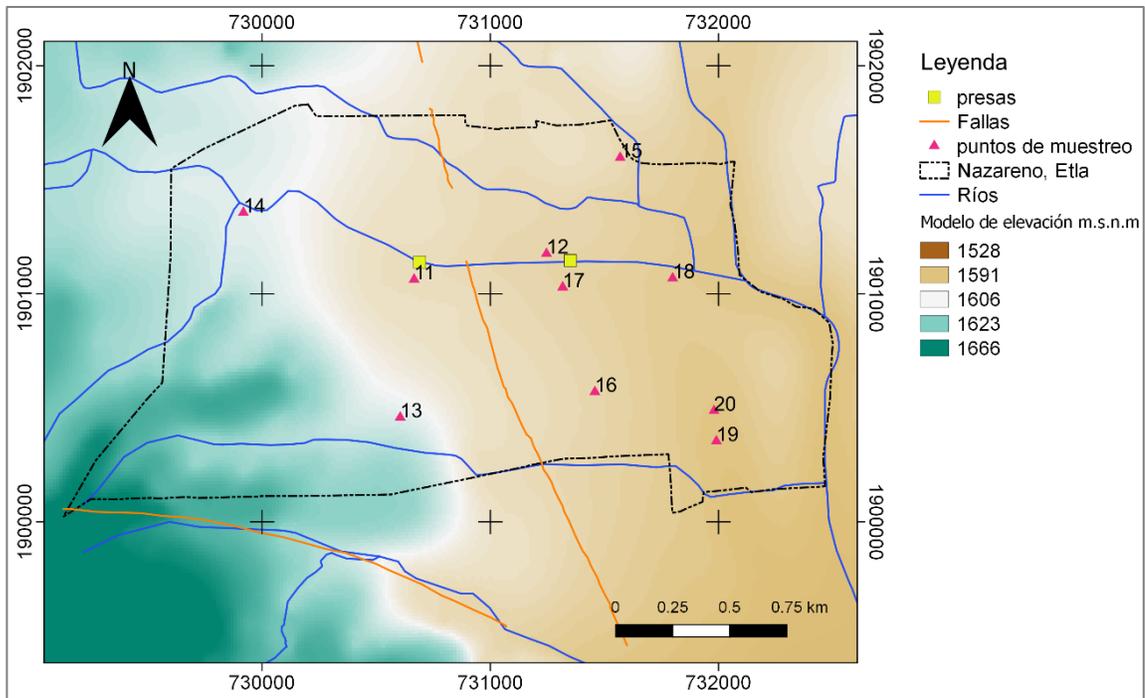


Figura 13 Ubicación de los pozos para muestreo en temporada de sequía.

3.5. Técnicas e instrumentos de muestreo

El muestreo se realizó en dos periodos: en época de lluvias y de sequía, para observar los cambios que representa esta variable en la calidad del agua. El muestreo se realizó de acuerdo con la NOM-230--SSA1-2002 "Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados"(Apéndice 1).

Para tomar la muestra, se bombeó de tres a cinco minutos y hasta asegurar que el agua que contenía la tubería había sido vaciada. Se tomó un poco de agua y se realizaron tres enjuagues, cuidando que el tapón y la boca del envase no se contaminen.

La muestra se preservó en envases de plástico con capacidad de 1 L y 0.5 L, debidamente lavados con agua destilada para prevenir contaminación. Las muestras de agua se filtraron con un tamaño de malla de 0.3 mm de en el sitio para evitar el contenido de materia orgánica y se almacenaron en frascos de polipropileno.

Para mediciones de cationes se tomó una muestra de 0.5L y se acidificó a un pH 2 con ácido nítrico (HNO_3) ultrapuro a fin de estabilizar los metales y evitar que la precipitación disminuya la concentración original, se tomó otra muestra (sin ácido) en una botella con capacidad de 1 L para la determinación de aniones.

Las muestras se transportaron al laboratorio en refrigeración a 4°C , para su preservación cuidando no congelarlas. Se identificaron las muestras con el punto de muestro, técnica de preservación empleada y en la bitácora de muestreo se registraron los datos de identificación del sitio de muestreo y los parámetros insitu.

En campo se realizó la medición de los parámetros: temperatura, pH, conductividad eléctrica (CE), sólidos disueltos totales (SDT) con un equipo combo HANNA pH/EC/TDS/T 98130 previamente calibrado con solución tampón con pH 4, 7 y 10, con solución de calibración de CE de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y solución TDS de 1500 mg/L (Figura 14).



Figura 14 Calibración del equipo Combo HANNA 98130 a pH 4, 7 y 10.

Los análisis químicos en laboratorio incluyen iones mayores, iones menores y trazas (Anexo 2). Las técnicas utilizadas para este proyecto serán espectrometría UV visible y espectrofotometría de emisión de plasma con acoplamiento inductivo y volumetría. Las muestras para aniones y cationes fueron filtradas con una membrana de poro $0.45 \mu\text{m}$ de marca Millipore (Figura 15).



Figura 15 Preparación de muestra para el análisis de aniones.

La determinación de la alcalinidad total según la NMX-AA-036-SCFI-2001 se realizó por el método de titulación con bureta utilizando soluciones normalizadas de ácido clorhídrico (HCl) de 0.01 N (J. T. Baker) y 0.1 N (J.T. Baker), con 100ml de muestra. El indicador utilizado fue anaranjado de metilo y fenolftaleína.

Para la determinación del ion sulfato se utilizó el espectrofotómetro UV visible a 420nm con celdas de 1 cm, se realizó una curva de calibración empleando una disolución de referencia de concentración de 100 mg/L de SO_4^{2-} para preparar las disoluciones dentro del intervalo de 0 mg/L a 40 mg/L, se utilizaron 100ml de muestra. Se agregó solución buffer A según la NMX-AA-074-SCFI-2014 y cristales de bario para formación de turbiedad con agitación constante.

En la determinación de nitratos se utilizó el método de sulfato de brucina descrito en la NMX-AA-079-SCFI-2001. La brucina es un complejo que reacciona con los nitratos bajo condiciones ácidas y temperatura elevada para producir un complejo de color amarillo. Las muestras deben ser diluidas para obtener una concentración de nitrógeno de nitratos en el intervalo de concentraciones de 0.1 mg/L a 1.0 mg/L. La intensidad el color desarrollado es función del tiempo y la temperatura, se leyeron las muestras a 410 nm.

El ion cloruro se determinó por titulación utilizando 1 ml de disolución de cromato de potasio como solución indicadora y se valoró con disolución de nitrato de plata una muestra de 100ml, hasta obtener un vire de amarillo naranja como lo indica la NMX-AA-073-SCFI-2001.

El análisis de cationes se realizó con un espectrofotómetro de emisión óptica con plasma acoplado por inducción, marca Thermo scientific XSERIES2. Las muestras se digirieron previamente en horno de microondas con ácido nítrico concentrado ultrapuro. Todos los análisis se realizaron en el Laboratorio del Servicio Geológico Mexicano.

3.6. Balance iónico

Se utilizó la versión de PHREEQC para Windows de 32-bit, software libre descargado de la página del USGS para el cálculo del balance de iones (o balance de carga) se obtuvo como un porcentaje, tomando la diferencia de la concentración equivalente de cationes y aniones y dividiendo entre la suma de estos, multiplicado por 100 para obtener un porcentaje de error (3.5).

$$Error = \frac{\Sigma aniones - \Sigma cationes}{\Sigma aniones + \Sigma cationes} \quad (3.3)$$

Se realizó un ajuste de los valores de alcalinidad del agua de la muestra para obtener un error menor al 20% y realizar los cálculos hidrogeoquímicos con los valores obtenidos después del ajuste, variando el valor de alcalinidad hasta obtener una carga igual a cero.

En el input de PHREEQC se ingresaron las condiciones de entrada: los parámetros medidos del agua muestreada, iones mayores, iones menores, temperatura, pH, y alcalinidad como carbono (Figura 16).

Para ajustar el error de carga a cero se considerando que las muestras de agua tomadas estaban en equilibrio con el dióxido de carbono atmosférico (CO₂), variando los parámetros de calcio (Ca) y se calculó en equilibrio con el carbonato de calcio (CaCO₃).

Se ajustó la alcalinidad tomando en cuenta su variación con la presión y el CO₂ atmosférico, y se calculó el equilibrio de la calcita y el CO₂ para ver si existía una variación y la presión que afirme que debido a este cambio la alcalinidad aumenta o disminuye.

```

17 SOLUTION 2 #ajustando alcalinidad
18 units mg/L
19 temp 21.8
20 pH 7.20
21 Na 63.76
22 K 2.22
23 Ca 105.2
24 Mg 38.11
25 Fe 5.99
26 Mn 2.15
27 C(4) 367.20 charge
28 S(6) 108
29 Cl 43.67
30 N(5) 0.14
31 end
32 use solution 2
33 equilibrium_phases
34 CO2(g) -3.5
35 calcite 0 0
36 selected_output
37 -file C:\Users\Dian\Documents\MAESTRIA3\PHREEQC\P1\P1.xls
38 -pH
39 -pe
40 -alkalinity
41 -totals C(4)
42 -equilibrium_phases calcite CO2(g)
43 end

```

Figura 16 pantalla de input del software PHREEQC.

La base de datos que se ocupó para correr el programa fue phreeqc.dat (Figura 17) que contiene 26 componentes que se distribuyen en 151 especies acuosas (con nueve pares redox), 57 minerales y 8 gases, siendo aplicable a un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C. Se han incorporado las constantes de equilibrio propuestas por Appelo y Postma (1993).

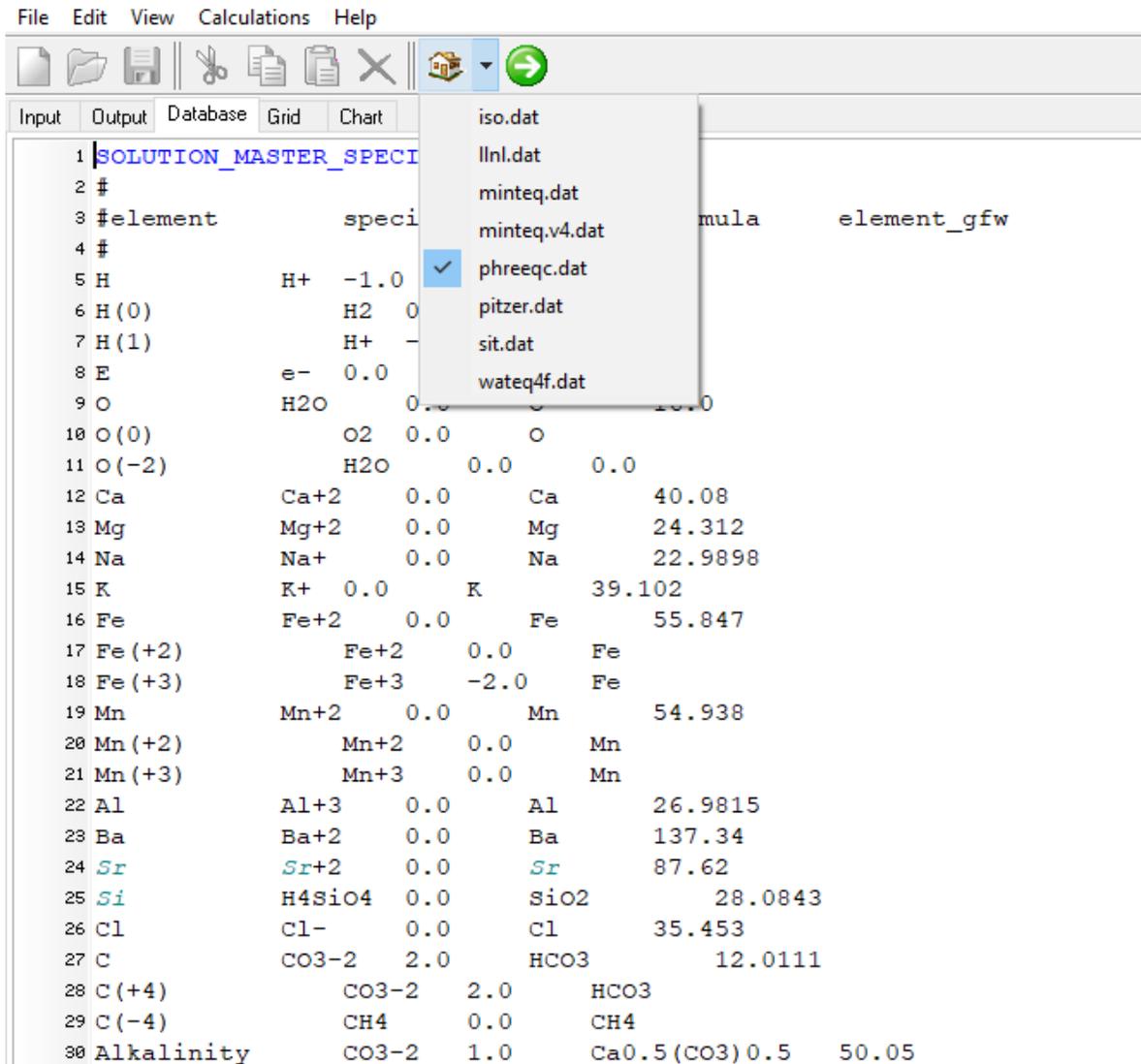


Figura 17 La base de datos utilizada phreeqc.dat.

3.7. Diagramas de Piper y Stiff

Se elaboraron los diagramas de Piper y Stiff del software Diagrammes versión 6,5 que se descargó de la página del laboratorio de hidrología de Avignon. Los datos hidrogeoquímicos se guardaron en un formato csv para ser procesado en el programa.

En la representación de Piper (Figura 18) se utiliza un triángulo para los cationes principales y otro para los aniones. Un vértice representa el 100% de ese componente.

Por el contrario, los puntos que contengan 0% de ese componente estarán en el lado opuesto del vértice correspondiente. La intersección de ambos triángulos en el rombo indica el tipo de agua, entonces el análisis queda representado por estos tres puntos el de los triángulos y el rombo.

En el diagrama de Stiff (Figura 19) forma tres ejes paralelos hacia la izquierda se encuentran los cationes y a la derecha los aniones, la escala de los ejes está en unidades de miliequivalentes, se marcan en cada eje las concentraciones y se unen los puntos formando un polígono (Custodio y Llamas, 1983).

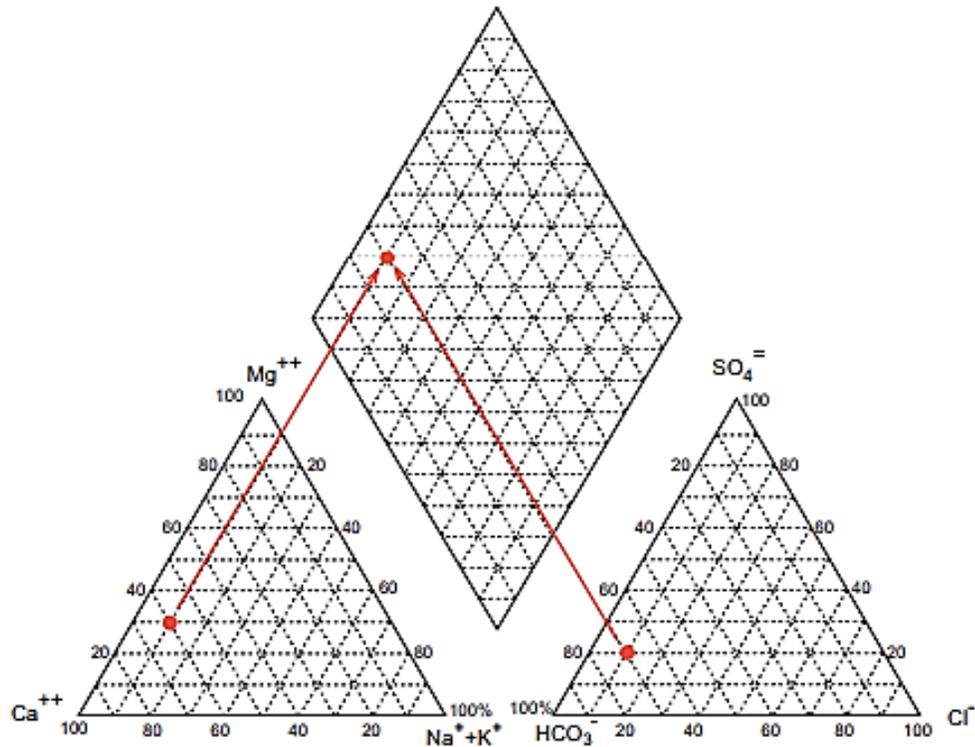


Figura 18 Diagrama de Piper.

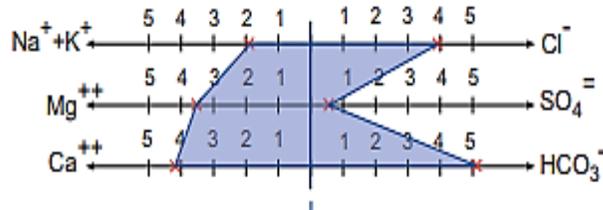


Figura 19 Diagrama Stiff.

Para complementar este análisis se calcularon las relaciones iónicas fueron en ESY_QUIM consiste en una hoja de cálculo en Excel que realiza la conversión de mg/L a meq/L y divide las concentraciones de acuerdo con la relación calculada.

3.8. Análisis multivariante

Mediante la integración de métodos estadísticos hidrogeoquímicos y métodos multivariados, análisis de componentes principales (PCA), se puede evaluar la química de estas aguas subterráneas con el objetivo de comprender la evolución de las aguas subterráneas y asignarles los principales procesos que ejercen control sobre su composición (Nikolaos Voutsis, et al.,2015; S. Selvakumara, N. Chandrasekara, G. Kumar,2017).

El objetivo principal del análisis multivalente fue transformar una gran cantidad de observaciones en un número menor de puntuaciones, compuestas de manera que reflejen la mayor cantidad de la información contenida en los datos originales.

Se recolectaron datos de los parámetros fisicoquímicos de los periodos de lluvia y sequía de 10 pozos, para observar las variaciones temporales y espaciales apreciables de los iones mayores y menores. La composición química del agua muestra parámetros de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) fuera del límite permisible por la NOM-127-SSA-2000, se infiere que estas concentraciones están relacionadas con las características geológicas. Para conocer el origen de las concentraciones altas de estos metales se estudia su relación con los parámetros fisicoquímicos: pH, temperatura, iones: Ca^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- y los procesos geoquímicos que ocurren en las aguas subterráneas.

El experimento tiene dos factores: tiempo y espacio y dos tratamientos: época de lluvia y sequía.

Tabla 7 Variables de entrada del sistema acuífero.

Variables de entrada	Variables controlables: Factores	Variables de salida: Respuesta
CE, SDT, pH, T, iones: Ca^{2+} , Na^{1+} , K^{1+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Mn^{2+} y Fe^{2+} .	Periodo de lluvia Periodo de sequía Espacio	Los procesos geoquímicos que dan lugar a la concentración del Fe^{2+} y Mn^{2+} en ambos periodos

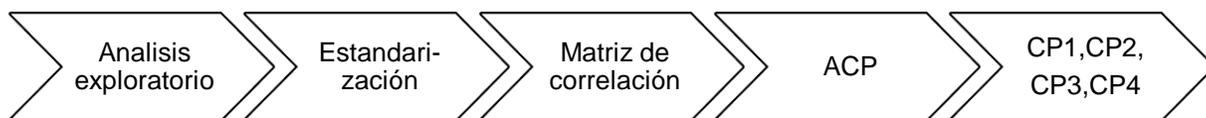


Figura 20 Análisis de Componentes principales.

Se realizó un análisis de componentes principales (Figura 20) utilizando el software R y R Studio versión 3.5.1. La interpretación geoquímica de los componentes determinados proporciona una visión de los principales procesos dominantes que pueden controlar la distribución de las variables hidroquímicas (Güler et al., 2002).

3.9. Modelo geoquímico

Se realizaron dos mapas del municipio de Nazareno sobre la distribución de las concentraciones de hierro y otro para las concentraciones de manganeso, se utilizó información del muestreo de lluvia y sequía de los 20 pozos y los datos del muestreo realizado por Munguía en los años 2013-2014 de 19 pozos, para obtener un total de 39 datos guardados en formato CSV que se ingresaron en el software Surfer 11, utilizando el método kriging.

El objetivo del modelo de especiación es conocer el origen de los iones de hierro y manganeso calculando los índices de saturación para conocer las especies que estaban presentes a partir de las concentraciones conocidas. Se realizó un modelo conceptual de los posibles procesos geoquímicos que se pudieron llevar a cabo con las características geológicas del área de estudio.

Los datos de entrada son las variables medidas en campo y en laboratorio se ingresan en unidades de mg/L y el programa hace la conversión a moles/L. El modelo realizado en PHREEQC calcula la especiación basado en la ley de acción de masas, realiza el balance de las reacciones de disociación que se pudieron efectuar, considerando que el agua natural tiene iones (constituyentes mayores) que siempre están presentes. El software utiliza un proceso iterativo para calcular la fuerza iónica y con este resultado el coeficiente de actividad, la actividad de los iones y de los iones complejos y las concentraciones molares para los complejos (Figura 21).

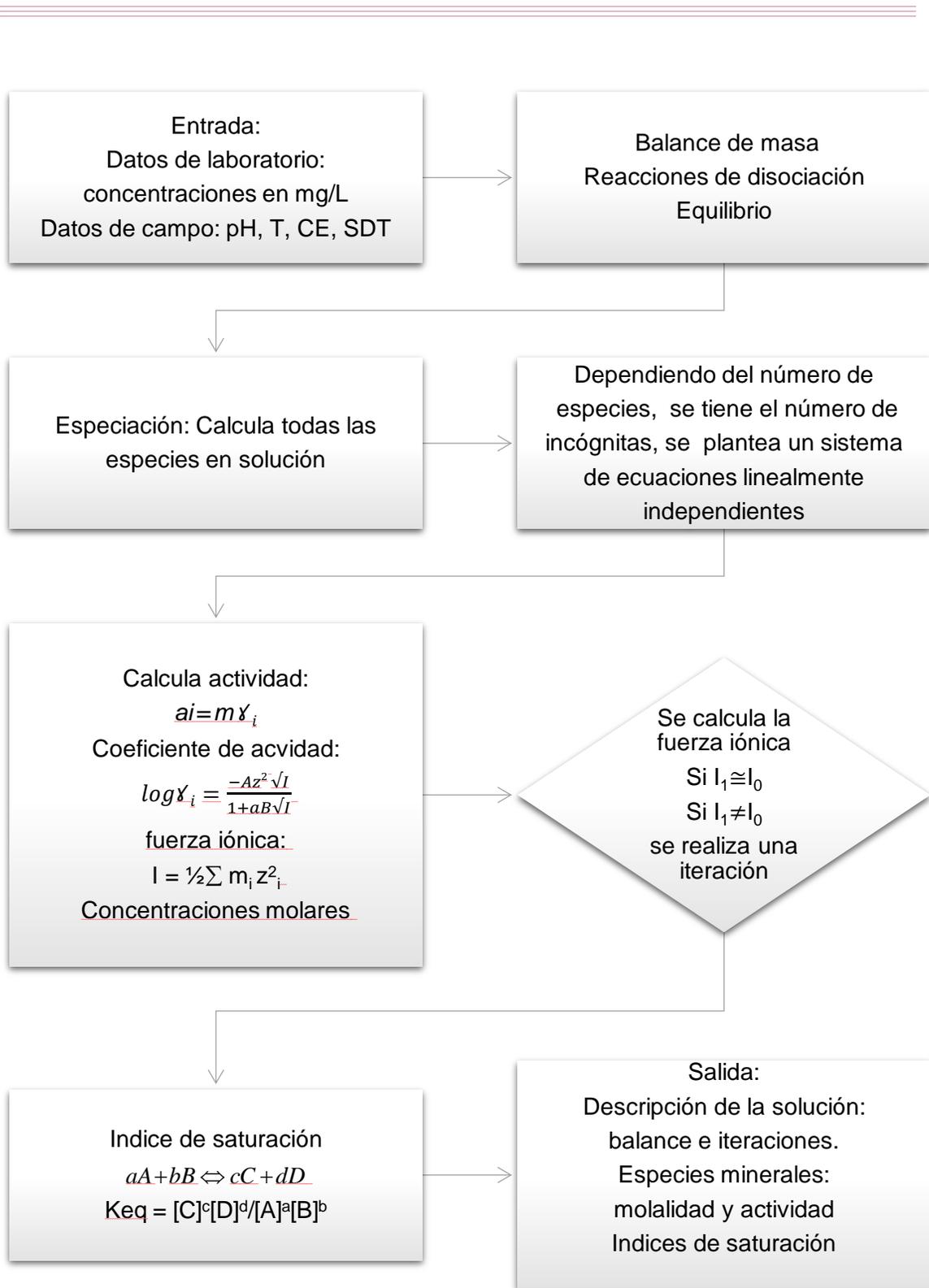


Figura 21 Diagrama de operación del programa PHREEQC para calcular los IS.

Capítulo 4 Análisis y discusión de resultados

Una característica del agua subterránea del municipio de Nazareno Etla es el color café que está asociado a altos contenidos de hierro. Los resultados de los análisis en laboratorio muestran altos contenidos de Fe y Mn mayores a límite permitido (LP) por la NOM-127-SSA1-2001 que son: 0.3mg/L de hierro (Fe) y LP 0.15 mg/L para el manganeso (Mn). Para el hierro 14 de los 20 pozos muestreados superan la norma mexicana para agua potable, y para el manganeso 16 de los 20 pozos presentan este problema.

4.1. Balance iónico

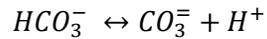
Los cálculos del balance iónico mostraron errores desde -0.52% hasta 46.41% que es un valor mayor si se toma como referencia que todos deben ser menores al 20% para poder utilizarlos en el análisis hidrogeoquímico. Estos porcentajes de error mayores al 20% se deben a la suma de errores desde la toma de la muestra hasta el análisis, las variables de pH y alcalinidad cambian rápidamente al extraer el agua del pozo debido al cambio de las variables de estado. Los carbonatos al estar en contacto con el CO₂ atmosférico reaccionan y cambian la composición del agua (ecuación 4.1).



Pero el H₂CO₃ es muy inestable, y la mayor parte se disocia de acuerdo con la siguiente reacción (ecuación 4.2).



Y, finalmente, una pequeña parte del HCO_3^- también se disocia generando carbonato y más acidez (ecuación 4.3): (4.3)



Las aguas adquieren su alcalinidad por medio de la disolución de minerales carbonatados, que aportan al medio cationes mayoritarios debido a la reacción del CO_2 atmosférico con el H_2O . También se generan protones durante la reacción que cambian el pH del agua.

En la primera columna de la tabla 8 se muestran los resultados del Balance iónico con los valores obtenidos en el laboratorio, se describe el % de error analítico, los pozos con porcentaje mayor al 20% fueron el seis, ocho y nueve para el muestreo en tiempo de lluvia y para tiempo de sequía fueron los pozos cuatro y cinco.

La alcalinidad medida en unidades de equivalentes por kilogramo, el índice de saturación del carbonato de calcio y la presión del dióxido de carbono, se calcularon para observar la variación de la alcalinidad al cambiar la presión y modificar el % error a cero, como se identifica en la segunda columna con la alcalinidad ajustada.

Posteriormente se calculó el equilibrio con el dióxido de carbono para identificar y comprobar que los valores de error mayores a 20% se debían a una mayor disolución de calcio al contacto con el CO_2 atmosférico.

Se utilizaron los valores de la alcalinidad tomando en cuenta el agua en equilibrio con el CO_2 con los datos de los pozos cuatro, cinco, seis, ocho y nueve para realizar el modelo de especiación.

Tabla 8 Resultados del Balance iónico con alcalinidad medida y balance iónico con calculada en PHREEQC.

Muestreo	ID	AGUA de la muestra				AGUA con alcalinidad ajustada			
		%Error Del Balance iónico	Alcalinidad medida en laboratorio eq/kg	SI CaCO ₃	logP CO ₂	%Error Del Balance iónico	Alcalinidad calculada eq/kg	SI CaCO ₃	logP CO ₂
Temporada de lluvia	P1	3.15	7.34E-03	0.27	-1.6	0	8.00E-03	0.3	-1.57
	P2	2.69	5.30E-03	-0.13	-1.53	0	5.80E-03	-0.1	-1.49
	P3	6.51	8.47E-03	0.11	-1.25	0	9.87E-03	0.17	-1.19
	P4	4.3	5.20E-03	-0.3	-1.42	0	5.86E-03	-0.25	-1.37
	P5	-0.52	6.83E-03	-0.28	-1.12	0	6.69E-03	-0.29	-1.13
	P6	21.89	8.87E-03	0.34	-1.54	0	1.54E-02	0.56	-1.3
	P7	17.45	6.63E-03	-0.89	-0.54	0	1.04E-02	-0.71	-0.35
	P8	39.76	3.98E-03	-0.05	-1.83	0	1.03E-02	0.33	-1.41
	P9	46.41	2.96E-03	-0.28	-1.91	0	8.83E-03	0.15	-1.43
	P10	3.1	5.10E-03	0.36	-2.18	0	5.54E-03	0.39	-2.14
Temporada de sequía	P11	2.50	6.66E-03	0.27	-1.74	0	7.086e-03	0.29	-1.71
	P12	3.84	5.204e-03	0.12	-1.81	0	5.923e-03	0.17	-1.75
	P13	0.91	8.326e-03	0.47	-1.71	0	8.511e-03	0.48	-1.70
	P14	21.07	4.995e-03	0.04	-1.71	0	8.613e-03	0.25	-1.48
	P15	-23.12	5.412e-03	-0.25	-1.57	0	1.379e-03	-0.82	-2.16
	P16	-4.52	6.454e-03	0.03	-1.43	0	5.392e-03	-0.04	-1.51
	P17	-14.57	9.163e-03	0.49	-1.65	0	4.893e-03	0.24	-1.92
	P18	15.54	6.663e-03	0.06	-1.40	0	1.141e-02	0.27	-1.17
	P19	16.97	5.205e-03	0.04	-1.55	0	9.299e-03	0.27	-1.30
	P20	1.57	5.829e-03	-0.14	-1.38	0	6.193e-03	-0.11	-1.36

4.2. Diagramas de Piper y Stiff

Se elaboraron los diagramas de Piper y Stiff en los que se observa los cationes que predominan en el área de estudio son el calcio (Ca) y el Magnesio (Mg), los aniones que predominan son los bicarbonatos.

En el triángulo de cationes, por ejemplo: el pozo uno tiene una composición de 46.8% de calcio (Ca), 45.2% de sodio (Na) más potasio (K), y 28.02% es del magnesio. El triángulo de aniones que predominan en el pozo uno son: 22.42% de sulfatos, 65.3% de bicarbonatos y 12.26% de cloruros (Tabla 9).

Tabla 9 Porcentajes de aniones y cationes muestreo en temporada de lluvias.

%Aniones	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
HCO ₃ ⁻	65.30	51.81	81.20	66.00	38.76	76.98	76.53	88.28	92.56	69.67
SO ₄ ²⁻	22.42	31.72	5.68	18.58	47.01	2.58	2.88	3.02	2.78	7.00
Cl ⁻	12.26	16.46	12.63	15.38	14.23	20.30	20.56	8.70	4.65	23.31
NO ₃ ⁻	0.02	0.01	0.49	0.04	0.01	0.14	0.02	0.01	0.01	0.01
Cl ⁻ +NO ₃ ⁻	12.28	16.47	13.13	15.42	14.23	20.45	20.58	8.70	4.66	23.32
%Cationes	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Na ⁺ + K ⁺	25.17	30.14	17.65	26.88	33.78	31.07	29.20	27.80	29.66	31.13
Na ⁺	24.67	29.20	16.94	26.19	33.12	30.22	28.40	27.14	28.97	30.13
K ⁺	0.51	0.94	0.71	0.69	0.67	0.84	0.79	0.66	0.69	1.01
Ca ²⁺	46.80	45.48	47.73	43.93	39.03	35.55	36.76	37.47	39.19	39.63
Mg ²⁺	28.02	24.38	34.62	29.19	27.19	33.38	34.05	34.73	31.15	29.23

En el triángulo de cationes se observa que la composición del agua subterránea tiene similar porcentaje de composición con mayor número de iones Ca²⁺> Mg²⁺> Na⁺+K⁺. En el triángulo de aniones la composición tiene una mayor variación en el porcentaje de ion

sulfato y cloruro, el ion predominante es el HCO_3^- , debido a la precipitación pluvial y a la composición geológica del acuífero, entonces el proceso de recarga aún es activo debido a la presencia de especies carbonatadas.

Los pozos uno, dos, cuatro y cinco contienen un mayor porcentaje del ion sulfato. Por su composición existe un mayor número de iones $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$. El diagrama de Piper en el diamante central muestra que el tipo de agua subterránea del municipio de Nazareno Etla predominante es bicarbonatadas cálcicas y magnésicas, los puntos correspondientes se ubican muy cercanos entre sí, aparentemente preservando su composición original (Figura 22). El punto más alejado del grupo es el pozo cinco debido al alto contenido de sulfatos.

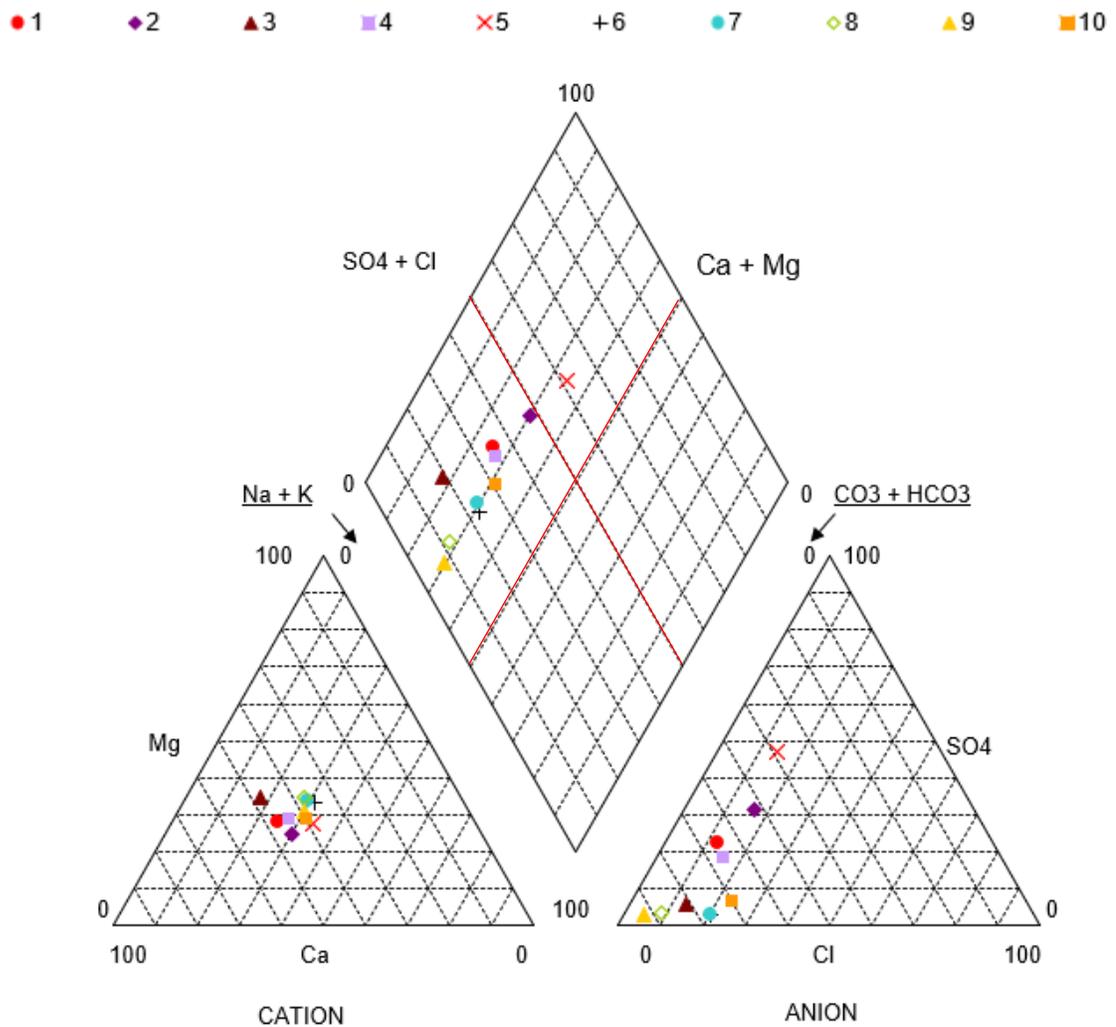


Figura 22 El Diagrama de Piper ilustra las familias de agua: bicarbonatadas cálcicas y magnésicas en época de lluvias.

Se elaboró el diagrama de Piper con los datos obtenidos en el segundo muestreo realizado en tiempo de sequía (enero), se observa los cationes que predominan en el área de estudio son el calcio (Ca) y el Magnesio (Mg), los aniones que predominan son los bicarbonatos. En el triángulo de cationes por ejemplo el pozo uno tiene una composición de 47.73% de calcio (Ca), 23.76% de sodio (Na) más potasio (K), y 28.51% es del manganeso. En el triángulo de aniones predominan 75.91% de bicarbonatos, 12.79% de sulfatos, y 11.28% de cloruros (Cl⁻) más nitratos (NO₃⁻) (Tabla 10).

Tabla 10 Porcentaje de aniones y cationes muestreo en temporada de sequía.

%Aniones	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
HCO ₃ ⁻	75.91	53.18	80.59	69.52	45.70	51.25	45.98	46.71	48.89	46.46
SO ₄ ⁼	12.79	29.59	6.75	14.43	36.69	28.07	38.09	39.89	30.48	36.80
Cl ⁻	11.28	17.21	12.16	16.00	17.61	20.20	15.83	13.38	20.26	16.62
NO ₃ ⁻	0.02	0.02	0.50	0.05	0.01	0.48	0.10	0.01	0.38	0.12
Cl ⁻ +NO ₃ ⁻	11.30	17.23	12.66	16.05	17.61	20.68	15.93	13.40	20.64	16.74
%Cationes	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
Na ⁺ + K ⁺	23.76	28.06	23.09	23.23	34.03	30.21	26.23	26.56	26.50	27.87
Na ⁺	23.31	27.20	22.23	22.35	29.87	29.14	25.42	26.03	25.94	27.17
K ⁺	0.45	0.86	0.87	0.88	4.17	1.07	0.81	0.52	0.56	0.70
Ca ²⁺	47.73	46.36	43.39	43.32	39.78	44.83	50.86	43.82	51.81	45.21
Mg ²⁺	28.51	25.57	33.52	33.45	26.19	24.96	22.91	29.63	21.69	26.91

En el triángulo de cationes se observa que la composición del agua subterránea tiene similar porcentaje de composición con mayor número de iones Ca²⁺> Mg²⁺> Na⁺ + K⁺. Los pozos cinco, siete, ocho y diez contienen un mayor porcentaje del ion sulfato. Por su composición existe un mayor número de iones HCO₃⁻> SO₄²⁻> Cl⁻+NO₃⁻.

El diagrama de Piper en el diamante central muestra dos tipos de agua subterránea, el predominante es bicarbonatadas cálcicas y magnésicas, los puntos correspondientes se

ubican cercanos, el segundo tipo de agua es sulfatadas cálcicas y magnésicas, aparentemente preservando su composición original (Figura 23).

Los puntos de los pozos cinco, nueve y dos se encuentran en el límite del tipo de agua sulfatadas y bicarbonatadas, se debe al alto contenido de sulfatos.

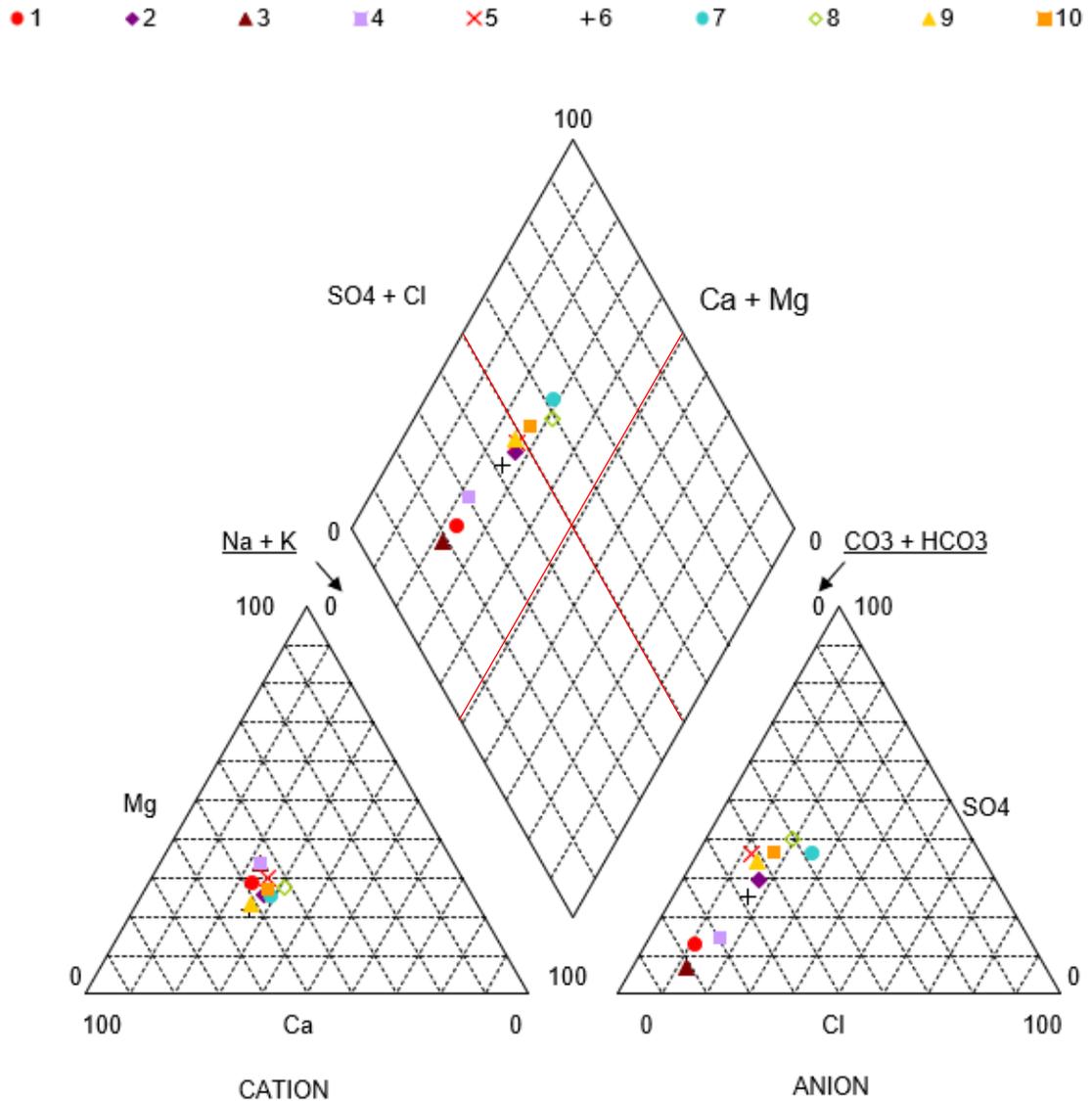


Figura 23 Diagrama de Piper ilustra las familias de agua: bicarbonatadas cálcicas-magnésicas y sulfatadas cálcicas- magnésicas en temporada de sequía.

El diagrama de Stiff para la zona en temporada de lluvia (Figura 24), muestra que la familia que se presenta en la mayoría de los pozos muestreados es $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$. Todos los pozos muestran un gran contenido iónico, debido a que el HCO_3^- es un ion dominante.

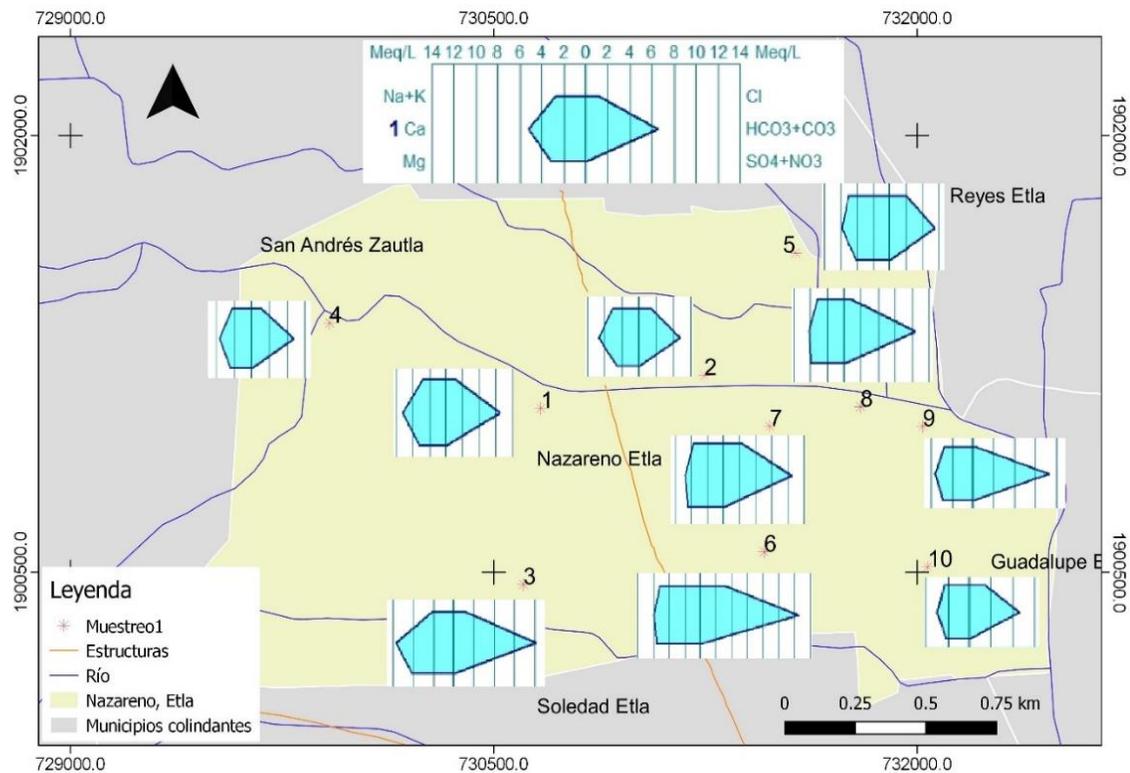


Figura 24 Diagrama de Stiff en temporada de lluvia para la zona de la microcuenca Nazareno ETLA, muestra los constituyentes mayores, el anión más abundante es el bicarbonato.

En la parte noreste en la zona con mayor concentración de Fe^{2+} y Mn^{2+} se encontraron concentraciones de 0.21 meq/L y 0.11 meq/L respectivamente en la temporada de lluvias y para la temporada de sequía los valores son de 0.15 meq/L y 0.075 meq/L que corresponden a los pozos uno y siete que se encuentran cercanos al Río Zautla (Tabla 11).

Tabla 11 Concentraciones de Fe²⁺ y Mn²⁺ en unidades de miliequivalentes por litro.

Temporada de lluvias										
Pozo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fe	0.214	0.164	0.0003	0.027	0.311	0.004	0.022	0.205	0.084	0.018
Mn	0.078	0.058	0.005	0.024	0.068	0.051	0.115	0.029	0.034	0.018
Temporada de sequía										
Pozo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Fe	0.153	0.138	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.132	0.033	0.120	0.002
Mn	0.071	0.069	0.002	0.002	0.007	0.004	0.075	0.028	0.031	0.004

El polígono característico de agua subterránea natural que se formó en la temporada de sequía aumento considerablemente la concentración de los carbonatos, calcio y cloruros como consecuencia de la disminución del flujo y aumento del tiempo de residencia del agua existe una mayor concentración de iones (Figura 25).

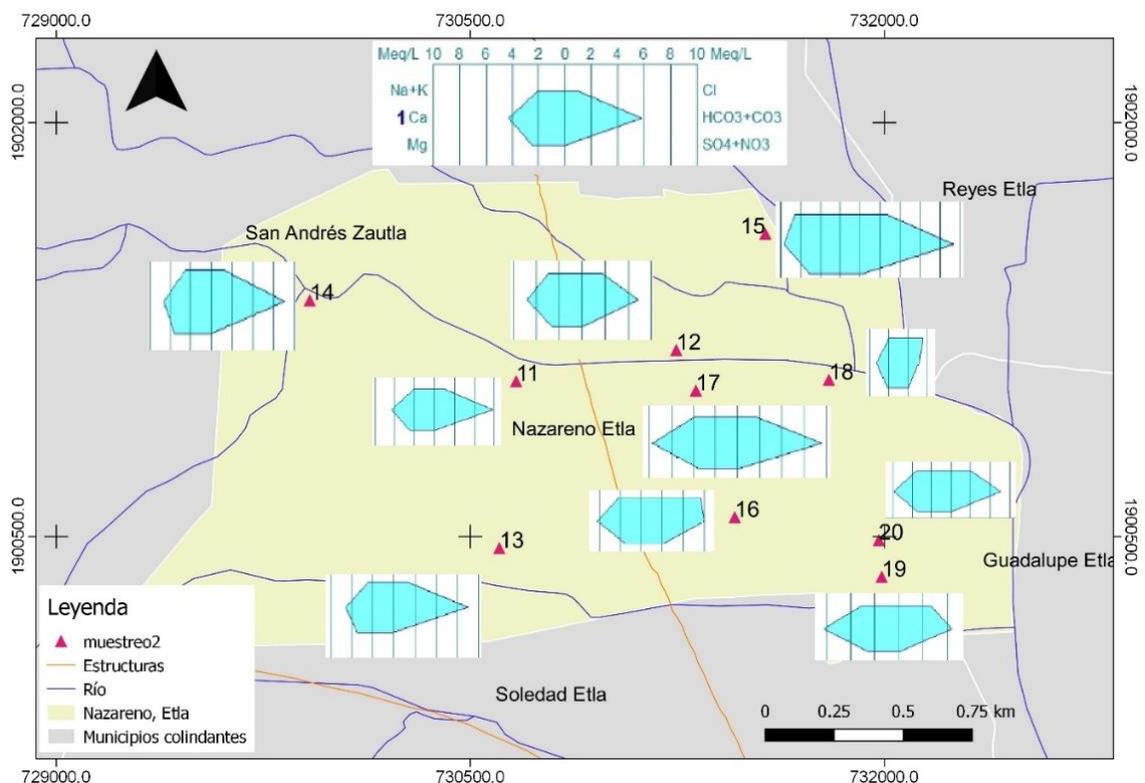


Figura 25 Diagrama de Stiff en temporada de sequía para la zona de la microcuenca Nazareno ETLA, muestra los constituyentes mayores, el anión más abundante es el bicarbonato.

4.3. Relaciones iónicas

Las relaciones iónicas fueron calculadas en ESY_QUIM consiste en una hoja de cálculo en Excel que realiza la conversión de mg/L a meq/L y divide las concentraciones de acuerdo con la relación calculada.

Los valores de la relación rMg/rCa van de 0.42 hasta 0.94 están dentro de los valores para aguas continentales que van de 0.3 a 1.5 (Custodio y Llamas, 1983). Los valores de los pozos seis, siete y ocho (0.94, 0.93 y 0.93) se aproximan a uno lo que puede indicar una posible influencia de terrenos dolomíticos o una precipitación de $CaCO_3$.

La relación rK/rNa varía de 0.02 a 0.14, para aguas dulces varía entre 0.004 y 0.03. el contenido de $Na^{++}K^{+}$ para valores de 50 ppm, vale alrededor de 0.1 y para 100ppm, 0.01 como valor medio (Shoeller, 1956).

La relación $rCl/rHCO_3$ en aguas continentales tiene normalmente un valor entre 0.1 y 5 (Custodio y Llamas,1983), los valores van de 0.15 a 0.42, indica la concentración de sales.

En aguas poco salinas la relación rSO_4/rCl puede ser similar a la de la roca acuífera y su valor se mantiene aproximadamente constante al irse concentrando el agua (Custodio, 1974), se encontraron valores desde 0.14 hasta 3.30, esta relación tiene similar interés a la anterior y deja de ser útil cuando se satura el ion sulfato.

El valor de icb (índice de cambio de base) tiene un rango de -6.61 a -0.21, los valores negativos se relacionan con terrenos formados por rocas plutónicas o volcánicas, en especial con los graníticos.

Los valores de K_r van de 3.73 a 8.12, es proporcional al CO_2 disuelto en equilibrio, el valor tiende a ser constante entre un muestreo y otro por el aporte de CO_2 y en donde existe un aumento es debido a la reducción de sulfatos.

Tabla 12 Relaciones iónicas calculadas en ESY_QUIM

Temporada de lluvia	Relación iónica	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
	rMg/rCa	0.60	0.54	0.73	0.66	0.70	0.94	0.93	0.93	0.79	0.74
rK/rNa	0.02	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
rSO ₄ /rCl	1.83	1.93	0.45	1.21	3.30	0.13	0.14	0.35	0.60	0.30	
rCl/rHCO ₃	0.20	0.35	0.18	0.26	0.36	0.35	0.42	0.14	0.07	0.36	
Icb	-1.30	-1.05	-0.67	-0.99	-1.52	-0.57	-0.64	-2.76	-6.61	-0.54	
Kr	5.75	4.45	6.50	4.05	5.69	8.12	5.20	5.46	4.65	3.73	
Temporada de sequía	Relación iónica	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
	rMg/rCa	0.60	0.55	0.77	0.77	0.66	0.56	0.45	0.68	0.42	0.60
	rK/rNa	0.02	0.03	0.04	0.04	0.14	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03
	rSO ₄ /rCl	1.13	1.72	0.55	0.90	2.08	1.39	2.41	2.98	1.50	2.21
	rCl/rHCO ₃	0.15	0.32	0.15	0.23	0.39	0.39	0.34	0.29	0.41	0.36
	Icb	-1.17	-0.73	-0.96	-1.19	-1.56	-0.16	-1.24	-0.29	-0.21	-0.73
	Kr	5.76	5.07	6.84	4.89	6.99	8.06	5.95	4.59	6.41	5.84

4.4. Análisis multivariado

Análisis exploratorio de datos. Se dividió el análisis estadístico en dos partes debido a la diferencia de concentraciones que presentan los iones de hierro y manganeso en época de sequía y lluvia. Con la matriz de variables de entrada se realizó el análisis exploratorio de datos para detectar datos anómalos.

Existe mayor concentración de iones sulfato (SO₄²⁻) y el ion nitrato (NO₃) en época de sequía con una media de 161.75 mg/L y 1.38 mg/L respectivamente. Los iones de hierro (Fe) y manganeso (Mn) existe una mayor concentración en lluvias que en la época de sequía, para el hierro presenta una media de 2.93 mg/L y 1.63 mg/L, para el manganeso tiene una mediana de 1.3 mg/L y 0.8 mg/L (Tabla 13).

Tabla 13 Media de las variables fisicoquímicas medidas en campo y laboratorio.

Periodo de muestreo		pH	T	CE	SDT	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
lluvia	mg/L	6.86	22.36	0.889	0.442	389.6	54.89	0.51
	meq/L	6.86	22.36	0.889	0.442	7.11	1.54	0.0083
sequía	mg/L	7.12	21.47	1.053	0.678	343.5	68.73	1.38
	meq/L	7.12	21.47	1.053	0.678	6.39	1.93	0.022
		SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	k ⁺	Na ⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
lluvia	mg/L	74.1	93.44	42.74	3.3	73	2.93	1.3
	meq/L	1.54	4.67	3.53	0.085	3.17	0.10	0.04
sequía	mg/L	161.75	111.2	39.72	6.2	74	1.63	0.8
	meq/L	3.37	5.562	3.28	0.15	3.20	0.06	0.06

En los diagramas de caja y bigotes (Figura 26 y 27) las concentraciones se encuentran en meq/L, la CE en mS/cm, los SDT en mS/cm ppm y la temperatura en °C. Podemos observar que existe un valor atípico en la concentración del potasio (K) de 0.806 meq/L en la época de sequía, este valor no se descartó porque puede ser indicador importante en los cálculos de PHREEQC.

El potencial de hidrógeno (pH) del agua subterránea en el área de estudio tuvo un promedio de 6.88 en época de lluvias y en sequía su promedio fue de 7.12 indicando la naturaleza alcalina de las muestras.

Diagrama de cajas

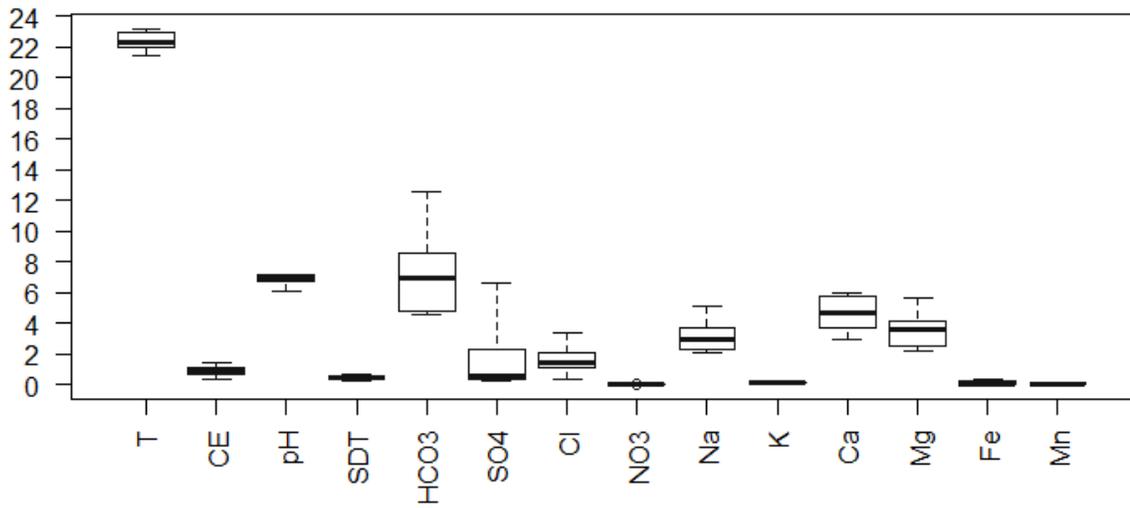


Figura 26 Diagrama de cajas con los datos fisicoquímicos en temporada de lluvias.

Diagrama de cajas

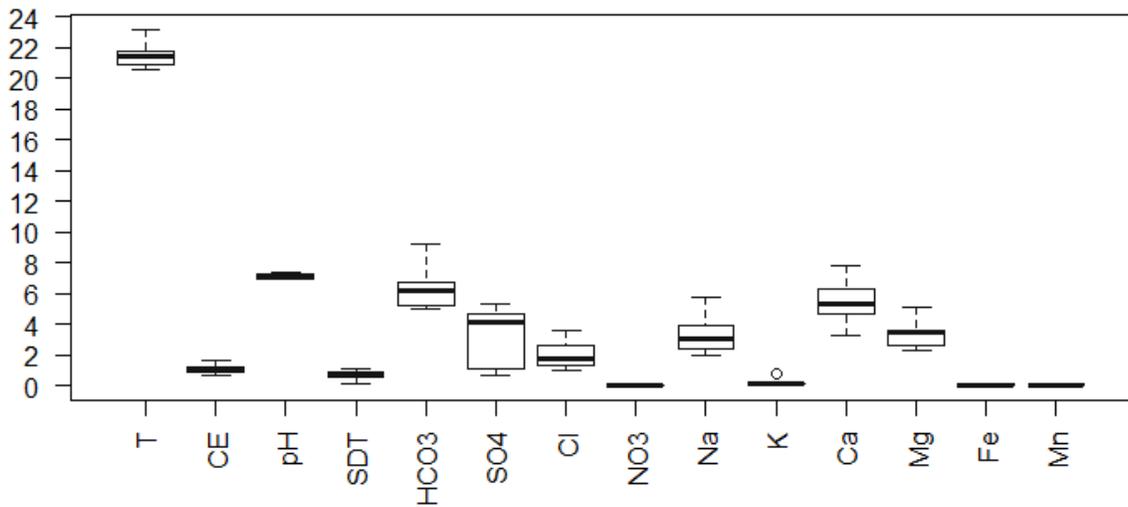


Figura 27 Diagrama de cajas con los datos fisicoquímicos en temporada de sequía.

Para aplicar el análisis de componentes principales primero se comprobó si es factible, es decir, si la correlación entre las variables analizadas es lo suficientemente grande como para justificar la factorización de la matriz de coeficientes de correlación.

Observamos en la matriz de correlación que las variables tienen una correlación aceptable si el coeficiente de correlación es ± 1 entonces una variable es función lineal de la otra. Si la recta es creciente la correlación es positiva y decreciente es negativa (Guillermo 2015). Se tomó el valor de ± 0.6 como correlaciones significativas.

Los SDT tienen una buena correlación al igual que la CE con las concentraciones de cloro, sodio, potasio, calcio y magnesio. Esto sucede debido a que los SDT son de la suma de los minerales, metales, cationes y aniones disueltos en el agua. La CE del agua determina el contenido de sales disueltas, por lo tanto, es directamente proporcional a los SDT. Los bicarbonatos presentaron una alta correlación con el magnesio y el potasio. Los sulfatos con el hierro tuvieron una correlación de 0.767 (Tabla 14).

En los datos del muestreo que se realizó en temporada de sequía se encontraron correlaciones importantes: la concentración de sulfatos con la temperatura, CE, pH, concentración de cloro y sodio; la concentración de sodio tiene una alta correlación con sulfatos, potasio, calcio y magnesio; se observó una correlación de 0.999 entre el hierro y manganeso (Tabla 15).

Existe correlación entre las variables y se puede llevar a cabo el análisis de componentes principales.

Tabla 14 Correlaciones de las variables fisicoquímicas medidas en temporada de lluvias.

	T	CE	pH	SDT	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
T	1	0.174	-0.126	0.188	0.218	0.126	-0.022
CE	0.174	1	-0.293	0.999	0.328	0.452	0.896
pH	-0.126	-0.29	1	-0.298	0.200	-0.069	-0.287
SDT	0.188	1.00	-0.298	1	0.346	0.439	0.900
HCO ₃ ⁻	0.218	0.33	0.200	0.346	1	-0.430	0.537
SO ₄ ²⁻	0.126	0.452	-0.069	0.439	-0.430	1	0.136
Cl ⁻	-0.022	0.896	-0.287	0.900	0.537	0.136	1
NO ₃ ⁻	0.314	0.195	0.154	0.214	0.470	-0.254	0.217
Na ⁺	0.167	0.771	-0.078	0.776	0.501	0.454	0.754
K ⁺	0.039	0.764	-0.164	0.779	0.640	0.094	0.894
Ca ²⁺	0.265	0.66	0.123	0.668	0.518	0.417	0.573
Mg ²⁺	0.445	0.622	-0.020	0.639	0.888	-0.043	0.688
Fe ²⁺	0.158	0.112	0.229	0.096	-0.311	0.767	-0.196
Mn ²⁺	-0.230	0.390	-0.467	0.380	0.139	0.284	0.439
	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
T	0.314	0.167	0.039	0.265	0.445	0.158	-0.230
CE	0.195	0.771	0.764	0.664	0.622	0.112	0.390
pH	0.154	-0.078	-0.164	0.123	-0.020	0.229	-0.467
SDT	0.214	0.776	0.779	0.668	0.639	0.096	0.380
HCO ₃ ⁻	0.470	0.501	0.640	0.518	0.888	-0.311	0.139
SO ₄ ²⁻	-0.254	0.454	0.094	0.417	-0.043	0.767	0.284
Cl ⁻	0.217	0.754	0.894	0.573	0.688	-0.196	0.439
NO ₃ ⁻	1	-0.094	0.312	0.523	0.478	-0.469	-0.409
Na ⁺	-0.094	1	0.787	0.623	0.717	0.334	0.525
K ⁺	0.312	0.787	1	0.604	0.761	-0.158	0.308
Ca ²⁺	0.523	0.623	0.604	1	0.763	0.264	0.337
Mg ²⁺	0.478	0.717	0.761	0.763	1	-0.070	0.299
Fe ²⁺	-0.469	0.334	-0.158	0.264	-0.070	1	0.286
Mn ²⁺	-0.409	0.525	0.308	0.337	0.299	0.286	1

Tabla15 Correlaciones de las variables fisicoquímicas medidas en temporada de sequía.

	T	CE	pH	SDT	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
T	1	-0.432	0.201	0.047	0.237	-0.640	-0.487
CE	-0.432	1	-0.156	-0.198	0.587	0.799	0.949
pH	0.201	-0.156	1	-0.663	0.541	-0.631	-0.193
SDT	0.047	-0.198	-0.663	1	-0.533	0.252	-0.291
HCO ₃ ⁻	0.237	0.587	0.541	-0.533	1	0.005	0.501
SO ₄ ²⁻	-0.640	0.799	-0.631	0.252	0.005	1	0.757
Cl ⁻	-0.487	0.949	-0.193	-0.291	0.501	0.757	1
NO ₃ ⁻	0.108	0.636	0.377	-0.580	0.832	0.123	0.654
Na ⁺	-0.283	0.650	-0.437	-0.009	0.199	0.676	0.678
K ⁺	-0.140	0.374	-0.331	0.212	0.120	0.422	0.351
Ca ²⁺	-0.149	0.503	-0.469	-0.061	0.100	0.555	0.587
Mg ²⁺	0.194	0.291	-0.233	-0.073	0.221	0.222	0.293
Fe ²⁺	-0.263	-0.334	0.056	0.079	-0.354	-0.148	-0.244
Mn ²⁺	-0.263	-0.335	0.056	0.078	-0.354	-0.148	-0.244
	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
T	0.108	-0.283	-0.140	-0.149	0.194	-0.263	-0.263
CE	0.636	0.650	0.374	0.503	0.291	-0.334	-0.335
pH	0.377	-0.437	-0.331	-0.469	-0.233	0.056	0.056
SDT	-0.580	-0.009	0.212	-0.061	-0.073	0.079	0.078
HCO ₃ ⁻	0.832	0.199	0.120	0.100	0.221	-0.354	-0.354
SO ₄ ²⁻	0.123	0.676	0.422	0.555	0.222	-0.148	-0.148
Cl ⁻	0.654	0.678	0.351	0.587	0.293	-0.244	-0.244
NO ₃ ⁻	1	0.118	-0.170	0.184	0.018	-0.255	-0.255
Na ⁺	0.118	1	0.844	0.885	0.804	-0.250	-0.250
K ⁺	-0.170	0.844	1	0.592	0.836	-0.336	-0.336
Ca ²⁺	0.184	0.885	0.592	1	0.669	0.014	0.014
Mg ²⁺	0.018	0.804	0.836	0.669	1	-0.556	-0.556
Fe ²⁺	-0.255	-0.250	-0.336	0.014	-0.556	1	.999
Mn ²⁺	-0.255	-0.250	-0.336	0.014	-0.556	.999	1

Se realizó la normalización de los datos, para estandarizarlos y representarlos en una misma magnitud, consiste en restar a cada variable su media y dividirla entre la desviación estándar.

En el siguiente paso se realiza el ACP utilizando la función `Prcom` que calcula la desviación estándar de cada uno de los componentes principales (CP) que corresponde a los valores propios, el conjunto de CP y el valor x que contiene la multiplicación de los datos originales por los CP.

El número de CP se eligió con base a el criterio de keiser, se realizó la transformación ortogonal a la matriz de correlación, la varianza de cada una de las variables originales debe ser uno por tanto la varianza de los componentes principales no debe ser menor a uno por qué no explicaría la variabilidad original.

Con la función `summary` se observó el porcentaje de variabilidad de los CP. Para el muestreo en temporada de lluvias los primeros cuatro componentes explican el 87.19% de varianza total acumulada (Tabla 16).

El primer componente explica el 45.26%, tiene cargas negativas de las variables: CE y SDT, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca⁺ y Mg²⁺, estos son indicadores de procesos de disolución de silicatos presentes en el área de estudio, debido a la composición de arenas y arcillas y que los iones son débilmente retenidos en estas estructuras (Figura 28 y tabla 17).

El segundo componente explica el 20.11% de la varianza total y las cargas que aportan son: SO₄²⁻, NO₃⁻, Fe²⁺, estos componentes participan en los procesos de oxidoreducción presentes en la descomposición de la materia orgánica, por lo tanto, se utilizan como indicadores de actividades antrópicas.

El tercer componente el 12.69%, tiene una correlación negativa con las variables de temperatura, pH y Fe²⁺, los valores de pH y temperatura son un factor importante en los procesos redox en donde participa el hierro.

Por último, el cuarto componente aporta el 8.59% y cada vez va explicando menos variabilidad los componentes siguientes, tiene puntuaciones con altas cargas la temperatura, el pH y la concentración de HCO₃⁻ son variables que se pueden asociar a procesos de intercambio iónico y la disolución de carbonatos afecta directamente el valor del pH.

Tabla 16 Resumen del ACP de los datos en temporada de lluvia.

	CP1	CP2	CP3	CP4
Desviación estándar	2.5174	1.6780	1.3328	1.0966
Porcentaje de varianza	0.4526	0.2011	0.1269	0.0859
Varianza acumulada	0.4526	0.6538	0.7807	0.8665

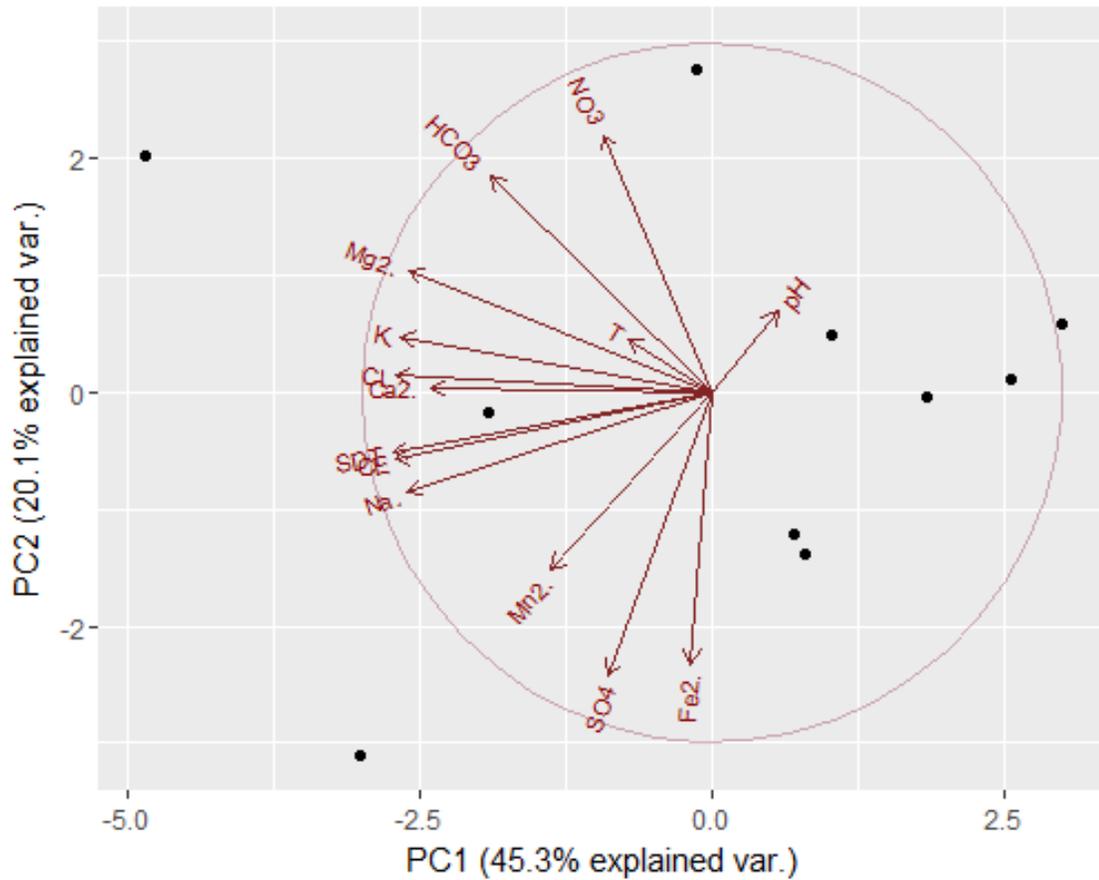


Figura 28 Diagrama circular componente principal uno vs componente principal dos del muestreo en temporada de lluvias.

Tabla 17 Cargas factoriales para muestras de agua subterránea en temporada de lluvias

	CP1	CP2	CP3	CP4
T	-0.096	0.091	-0.406	0.534
CE	-0.360	-0.116	0.053	0.178
pH	0.075	0.137	-0.482	-0.569
SDT	-0.364	-0.103	0.052	0.185
HCO ₃ ⁻	-0.251	0.367	-0.035	-0.321
SO ₄ ²⁻	-0.118	-0.483	-0.279	0.157
Cl ⁻	-0.360	0.028	0.250	-0.010
NO ₃ ⁻	-0.123	0.438	-0.232	0.253
Na ⁺	-0.347	-0.169	-0.032	-0.199
K ⁺	-0.354	0.095	0.137	-0.091
Ca ²⁺	-0.320	0.007	-0.309	-0.063
Mg ²⁺	-0.345	0.206	-0.120	-0.072
Fe ²⁺	-0.024	-0.464	-0.414	-0.160
Mn ²⁺	-0.183	-0.303	0.317	-0.225

En el segundo muestreo los primeros cuatro componentes explican el 89.57% de varianza total acumulada (Tabla 18).

El primer componente explica el 39.24%, tiene una correlación positiva la CE, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Ca⁺ y Mg²⁺, estos son indicadores de procesos de disolución de silicatos presentes en el área de estudio, debido la composición de arenas y arcillas se dan los procesos de intercambio iónico (Figura 29 y tabla 19).

El segundo componente el 23.48%, tiene una correlación con los SDT, pH, HCO₃⁻ y NO₃⁻, las concentraciones de nitratos y bicarbonatos afectan directamente proporcional el valor del pH.

El tercer componente el 17.14%, tiene una correlación alta con la temperatura, Mg²⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺, son minerales que se encuentran asociados, presentes en reacciones de oxido- reducción.

Y el cuarto componente aporta el 9.70%, las correlaciones negativas más altas fueron Ca⁺, Fe²⁺ y Mn²⁺, participan en la disolución de carbonatos de calcio con el dióxido de

carbono, hierro y manganeso, produciendo bicarbonato de hierro y manganeso solubles en agua.

Tabla 18 Resumen del ACP de los datos en temporada de sequía.

	CP1	CP2	CP3	CP4
Desviación estándar	2.3439	1.8132	1.5490	1.1658
Porcentaje de varianza	0.3924	0.2348	0.1714	0.0970
Varianza acumulada	0.3924	0.6273	0.7986	0.8957

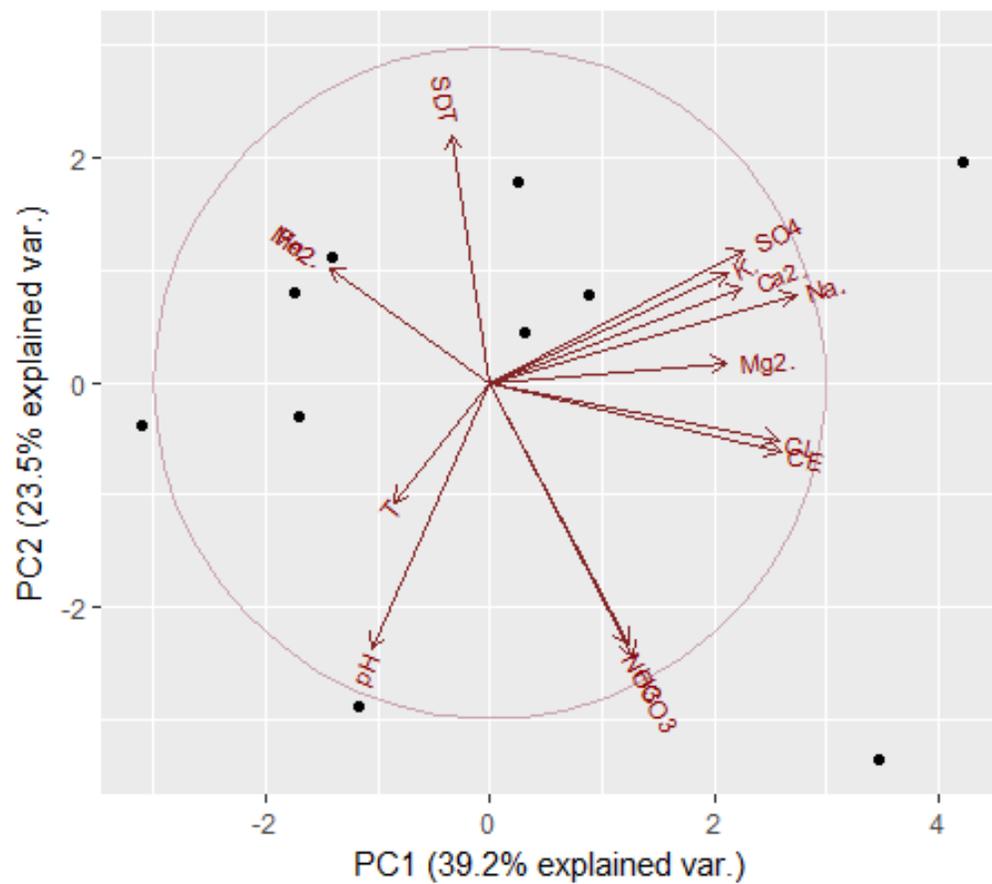


Figura 29 Diagrama circular componente principal uno vs componente principal dos del muestreo en temporada de sequía.

Tabla 19 Cargas factoriales para muestras de agua subterránea en el área de estudio.

	CP1	CP2	CP3	CP4
T	-0.122	-0.197	-0.434	-0.168
CE	0.370	-0.112	0.232	0.196
pH	-0.150	-0.436	0.057	-0.224
SDT	-0.048	0.406	-0.158	0.293
HCO ₃ ⁻	0.183	-0.450	0.031	-0.081
SO ₄ ²⁻	0.323	0.218	0.228	0.297
Cl ⁻	0.367	-0.094	0.280	0.103
NO ₃ ⁻	0.176	-0.430	0.198	0.042
Na ⁺	0.389	0.146	-0.035	-0.255
K ⁺	0.302	0.179	-0.242	-0.234
Ca ²⁺	0.321	0.156	0.054	-0.414
Mg ²⁺	0.301	0.033	-0.382	-0.313
Fe ²⁺	-0.204	0.189	0.418	-0.388
Mn ²⁺	-0.204	0.189	0.418	-0.388

Los resultados obtenidos mediante el análisis de componentes principales evaluaron la correlación que existen entre las variables fisicoquímicas medidas y las que tienen mayor influencia en los procesos geoquímicos para obtener la máxima información posible del conjunto de datos y sintetizarla. En ambas temporadas de muestreo los primeros cuatro componentes describen más del 85% de la varianza de las variables originales.

4.5. Modelo geoquímico

Los resultados de la caracterización hidroquímica y estadística aportan información para plantear el origen de los iones presentes en la composición química del agua subterránea.

La composición química de la lluvia es de tipo bicarbonatada cálcica, debido a la acumulación de partículas de calcio que provienen del polvo y de la aportación del aerosol marino, este fenómeno influye en el aumento o disminución del pH del agua de lluvia.

Después de precipitar parte del agua se infiltra y su composición química cambia debido a los procesos geoquímicos que suceden en la interacción agua- roca. El ión hierro puede proceder de silicatos ferríferos, sulfuros y óxidos de hierro de rocas sedimentarias. La estabilidad de este ión depende fundamentalmente del potencial redox, se solubiliza y precipita con facilidad en medios oxidantes, sólo se tienen cantidades mínimas de hierro disuelto (Custodio 1978).

La composición del agua del municipio tiene alto contenido de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) que rebasa los límites establecidos en la norma NOM 127-SSA1- 1994, que son 0.3 mg/L y 0.15 mg/L respectivamente. El 70% de los pozos muestreados exceden el LMP para hierro y el 80% de los pozos para manganeso (Figura 30). Los pozos con mayor concentración de estos iones fueron el pozo cinco con 8.72 mg/L de Fe^{2+} y el pozo siete con 3.17 mg/L de Mn^{2+} estos valores se presentaron en la temporada de lluvias, en la temporada de sequía todos los valores disminuyeron (Tabla 20).

Tabla 20 Concentración de Fe^{2+} y Mn^{2+} en unidades de mg/L

Temporada de lluvia										
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
Fe	5.99	4.58	0.009	0.76	8.72	0.1	0.61	5.74	2.34	0.49
Mn	2.15	1.6	0.14	0.67	1.86	1.41	3.17	0.81	0.94	0.5
Temporada de sequía										
	P11	P12	P13	P14	P15	P16	P17	P18	P19	P20
Fe	4.29	3.87	0.009	0.009	0.009	0.009	3.7	0.93	3.37	0.05
Mn	1.96	1.9	0.05	0.05	0.19	0.12	2.07	0.77	0.85	0.1

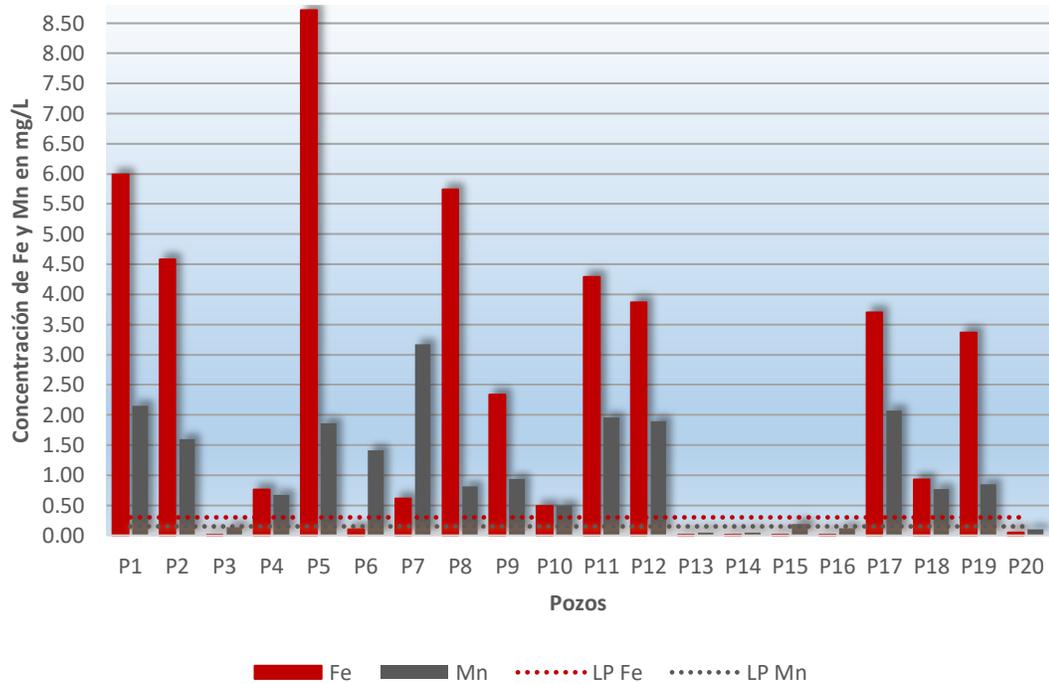


Figura 30 Concentraciones de las 20 muestras con el límite permisible (LP) 0.3 mg/L para el Fe y 0.15 mg/L para Mn.

La distribución de los iones Fe^{2+} y Mn^{2+} tienden a ir en dirección del flujo del Río Zautla aumentando su concentración (Figura 31 y 32) esta información se obtuvo de las 20 muestras tomadas en ambos periodos de muestreo y 20 datos obtenidos en un muestreo realizado en Nazareno el 2013 por Dendera Munguía. La dirección del flujo es de noroeste a este, las concentraciones altas de hierro coinciden espacialmente con las de manganeso.

Los perfiles obtenidos por sondeos eléctricos, se observa que el espesor del acuífero varía de 27 a 75 m aproximadamente, indican que se compone básicamente de arena, cantos rodados, gravas y aluvión que descansan sobre arcilla (García, 2014). El muestreo se realizó a una profundidad de 6 a 35 metros, los pozos noria se ubicaron en la unidad superior y los pozos profundos alcanzaron el basamento.

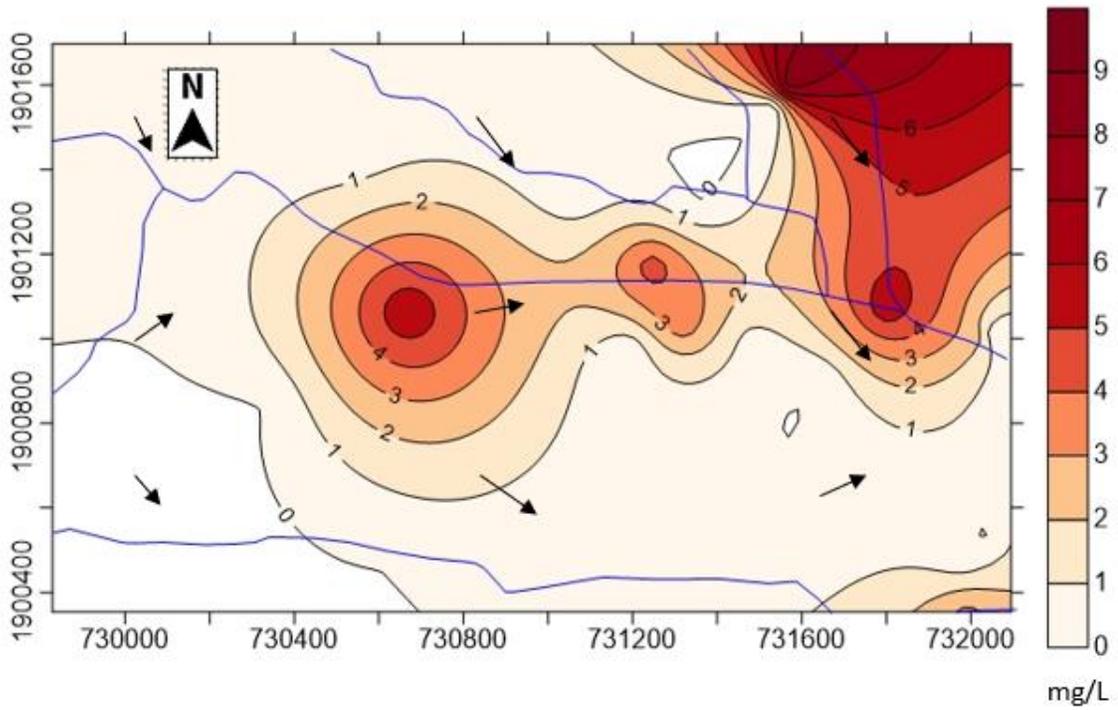


Figura 31 Distribución de la concentración de iones de Fe^{2+} en unidades de mg/L.

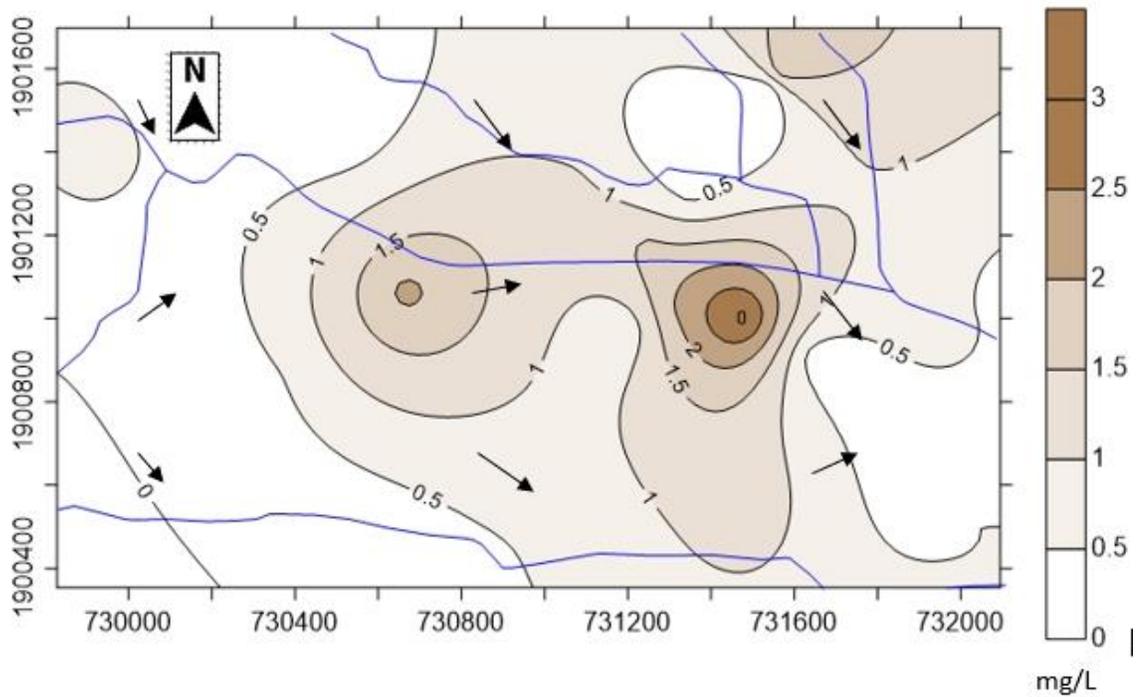


Figura 32 Distribución de la concentración de iones de Mn^{2+} en unidades de mg/L.

El basamento se encuentra entre los 25 y 70 metros de profundidad está conformado por ignimbrita- conglomerado polimíctico y anortosita. La unidad inferior es la principal aportadora de agua al acuífero, ya que los perfiles geoelectrónicos (Figura 33) indican que tiene mayor espesor (15 a 67 m) que la unidad superior (1 a 11 m) (García, 2014).

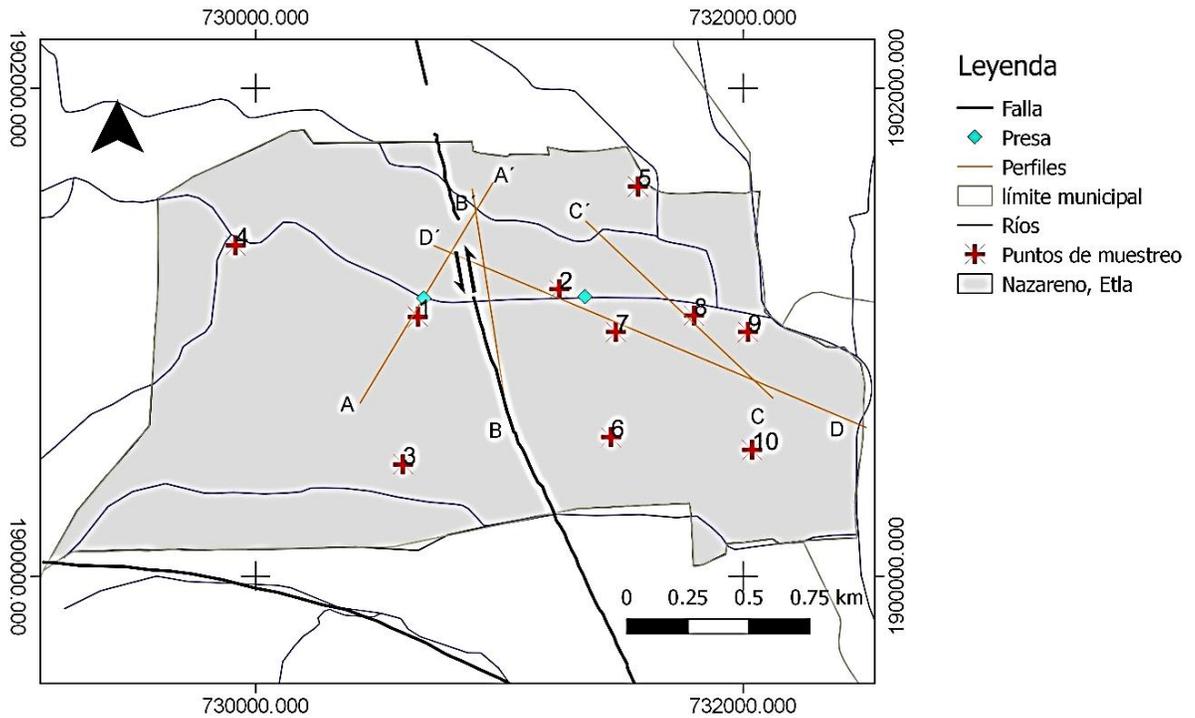


Figura 33 Ubicación de los perfiles geoelectrónicos realizados por García 2014.

En el perfil A-A' el basamento se ubica a 25 metros de profundidad, se muestreó el pozo profundo (1) que suministra agua a la población con una profundidad de 25.21m, tiene una concentración de hasta 5.99mg/L de hierro y 2.15 mg/L de manganeso. El perfil C-C' tiene una profundidad entre 65 y 70 m, se muestreó un pozo profundo para riego (6) con una profundidad de 35m y concentración de hierro de 0.1mg/L parámetro que, si cumple con la Norma, pero tiene una concentración de manganeso de 0.19mg/L arriba del LP. El perfil D-D' el basamento se encuentra entre los 65 y 75 m de profundidad se muestreó un pozo profundo (2) de 35m. con concentraciones de hierro y manganeso de hasta 4.58 mg/L y 1.9 mg/L respectivamente (Figura 34).

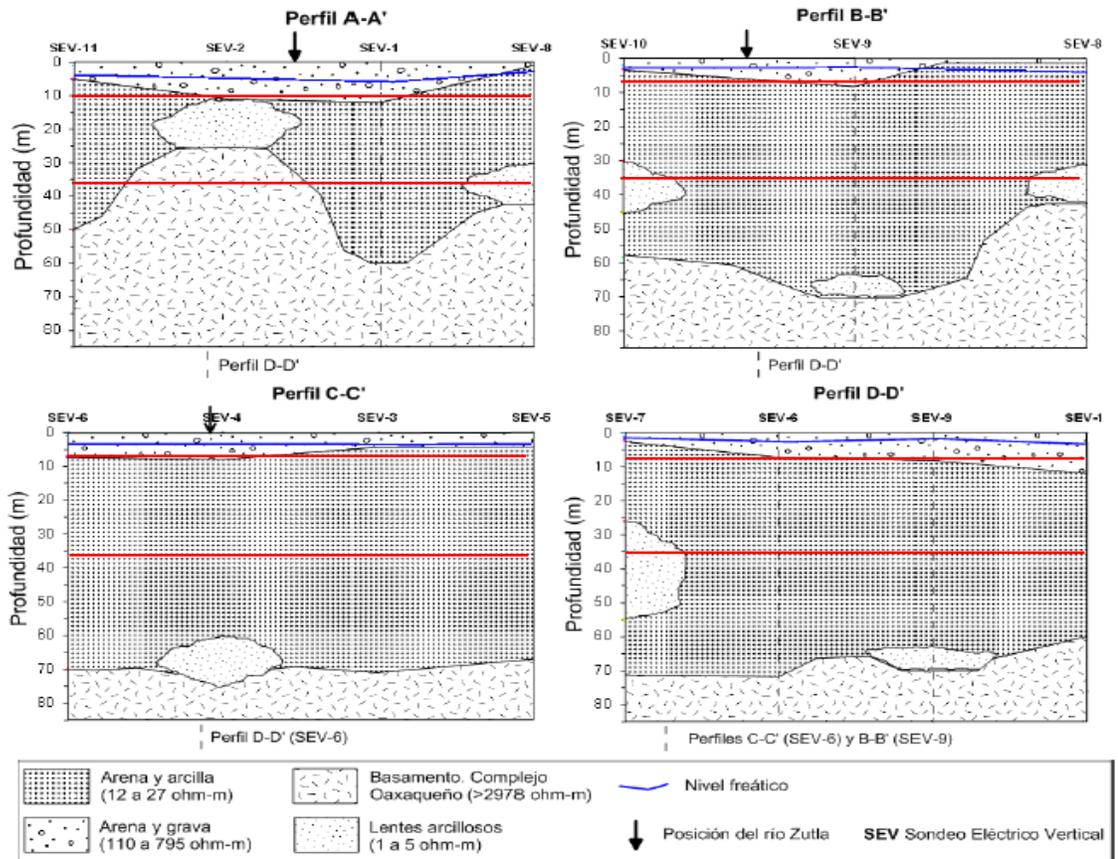


Figura 34 Perfiles geoelectricos, las líneas rojas muestran el rango de profundidad del muestreo (García, 2014).

El perfil A-A' se trazó de Oeste a Este con una longitud de 11 km en la carta magnética E14-D47 perpendicular a la anomalía magnética, admitiendo que es producida por cuerpos de diferente susceptibilidad magnética. Los valores del perfil van de -560 a -60 nT, esta diferencia de negatividad amplia es la que indica la presencia de minerales ferromagnéticos (Figura 35).

El modelo geológico del perfil incluye espesores y susceptibilidades para los datos magnéticos de acuerdo con la distribución de las rocas (Figura 36).

El basamento está formado de roca:

- Anortosita (PTmAn) roca ígnea- plutónica.
- Gneis (pTmGn) roca metamórfica.
- Metagranito (PpTRMGr) roca metamórfica.

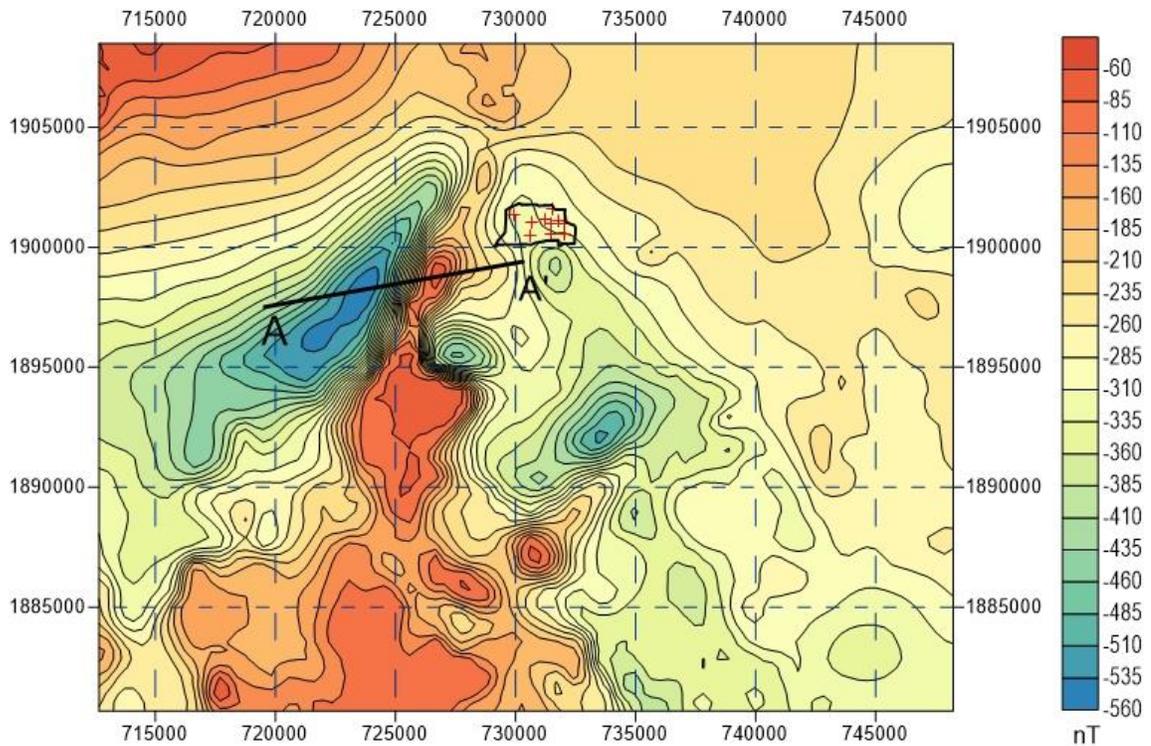


Figura 35 Carta magnética E14- D 47 escala 1:50 000, perfil de anomalía con ubicación de la zona de estudio.

Las rocas ígneas están formadas fundamentalmente por silicatos. Conforme el magma se enfría y solidifica forma un grupo de silicatos llamados ferromagnesianos son minerales ricos en hierro y en magnesio, normalmente con bajo contenido en sílice. Constituyentes ferromagnesianos comunes son: el olivino, el piroxeno, el anfíbol y la biotita (Tabla 21). La anortosita cuyo contenido en hierro es bajo, para el grupo de los gabros, tiene una susceptibilidad magnética baja. pueden contener algunos (Force, 1991), como piroxenos, anfíboles, olivino y en algunos casos óxidos como ilmenita, magnetita y rutilo.

El Gneis es una roca metamórfica bandeada de grano medio a grueso que contiene cantidades menores de biotita, moscovita y anfíbol que desarrollan una orientación preferente. Durante el metamorfismo de alto grado, los componentes claros y oscuros se separan, dando a los gneis un aspecto bandeado o laminar característico. La mayoría de los gneis están formados por bandas alternantes de zonas blancas o rojizas ricas en feldespato y capas de minerales ferromagnesianos oscuros (Tarbuck y Lutgens, 2010).

El metagranito es una roca metamórfica perteneciente al complejo Oaxaqueño, presentan una susceptibilidad magnética de 0.003 y 0.0055cgs.

Tabla 21 Silicatos comunes.

Mineral		Fórmula
Silicatos férrico-magnésicos	Olivino	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
	Grupo de los piroxenos	$(\text{Mg, Fe})\text{SiO}_2$
	Grupo de los anfíboles	$(\text{Ca}_2\text{Mg}_5)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Micas	Biotita	$\text{K}(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Moscovita	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Feldespatos	Ortosa	KAlSi_3O_8
	Plagioclasa	$(\text{Ca, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Cuarzo		SiO_2

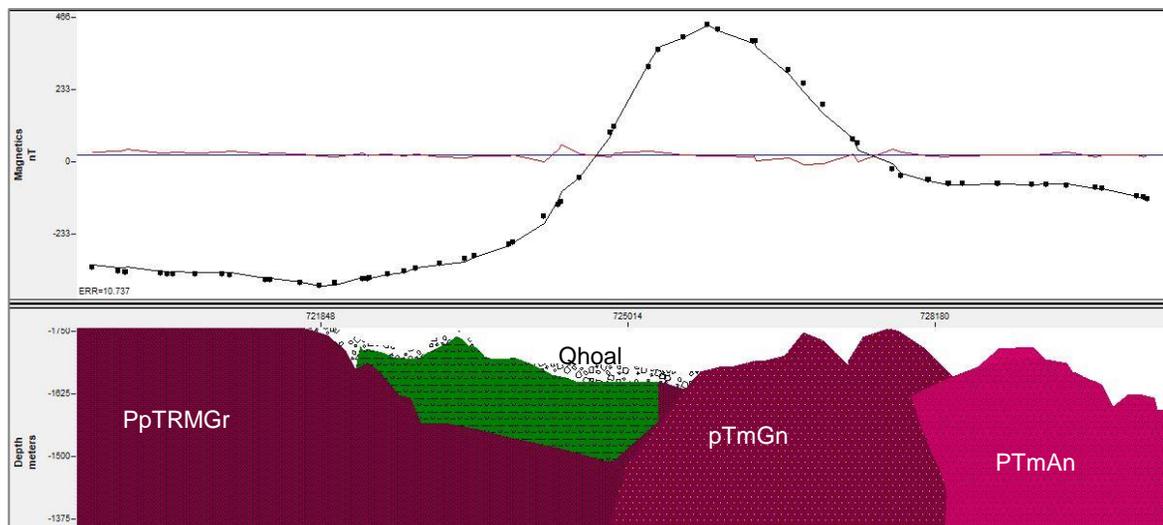


Figura 36 Perfil A-A' geológico- geofísico, el basamento está formado de roca metamórfica: Metagranito (PpTRMGr) y Gneis (pTmGn); roca ígnea- plutónica: Anortosita (PTmAn).

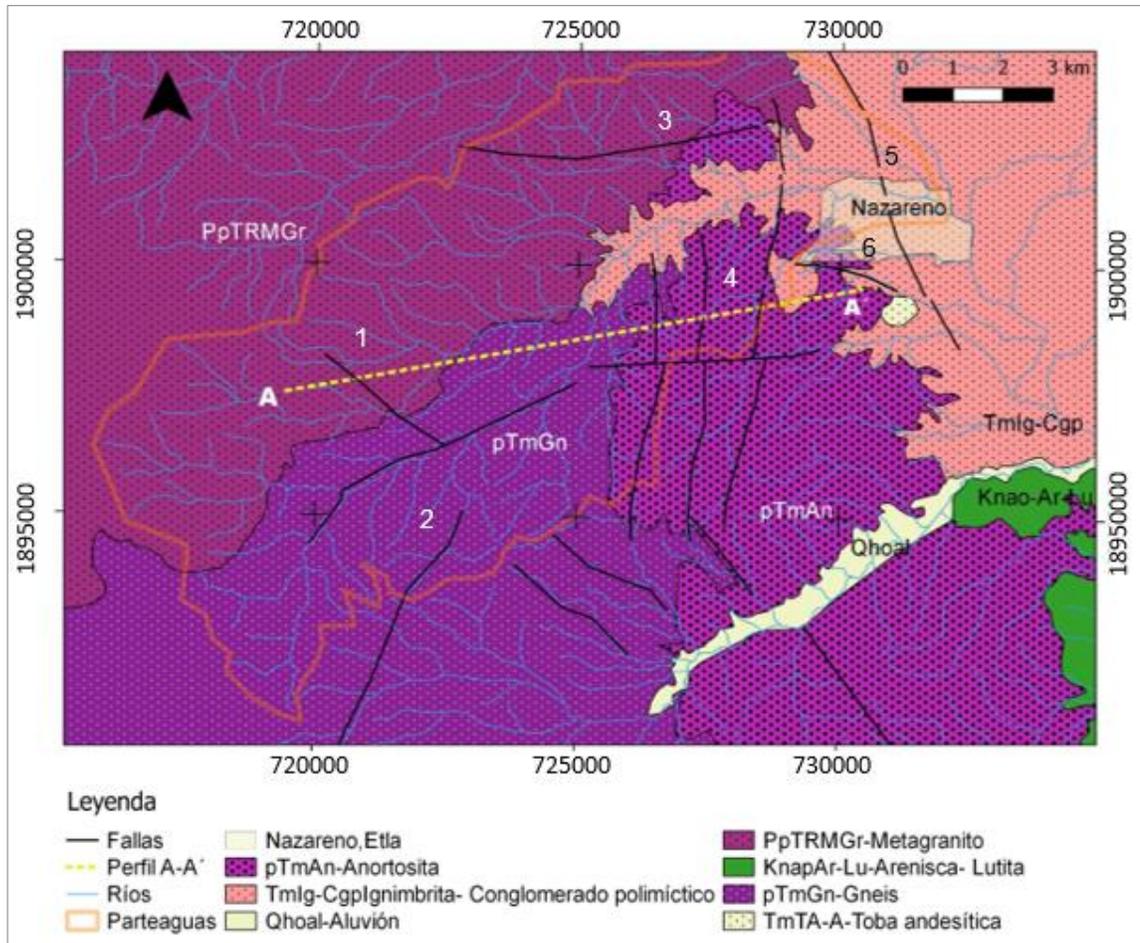


Figura 37 Ubicación del perfil A-A' en la carta geológica E14- D 47 escala 1:50 000.

Existe una pequeña porción de aluvión (Qhoal) con una susceptibilidad magnética de 0.00002cgs. El basamento geológico del municipio de Nazareno, Etlá está formado por roca metamórfica (Anortosita) de origen precámbrico, conocida como Complejo Oaxaqueño (Flores-Márquez *et al.*, 2001). Al suroeste, se encuentra una zona inactiva o zona de no flujo, debido al afloramiento de Anortosita (SGM, 2007), (Figura 37).

Se identifican en el perfil las estructuras:

- 1) Falla culebra (falla normal)
- 2) Falla Río San Juan (falla normal)
- 3) Falla Autopista (falla normal)
- 4) Falla Cerro Jalapa (falla lateral)
- 5) Falla Atoyac (falla lateral inferida)
- 6) Falla Estanzuela (falla normal)

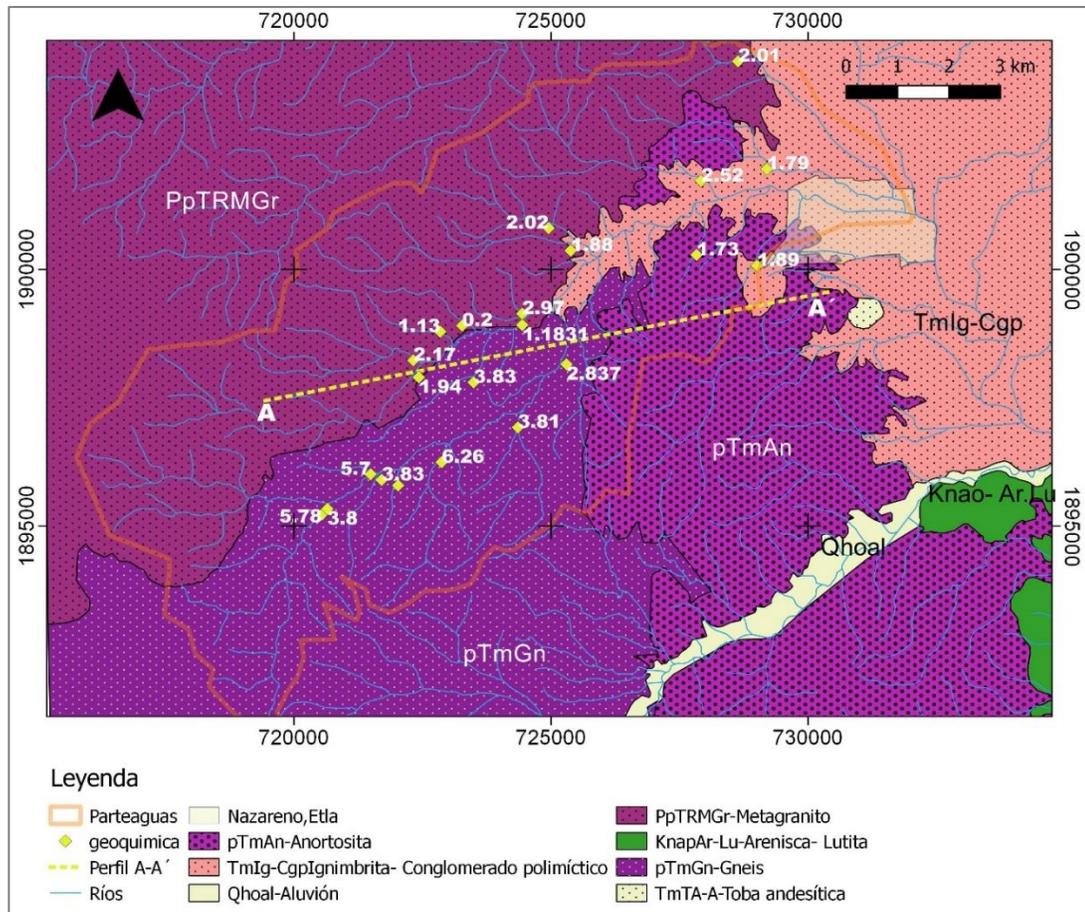


Figura 38 Geoquímica del elemento hierro en % de las subcuencas que comprenden el parteaguas.

El flujo de agua va del SO al NE y la boquilla del parteaguas desemboca en el municipio de Nazareno. En la figura 38 y 39 se observan los datos de geoquímica de la carta 1:50 000 de muestras de sedimento de arroyo tomadas en época de sequía una cada 5 km², que muestran la concentración de los elementos de hierro y manganeso (SGM.2016). En la primera figura las concentraciones de hierro van de mayor a menor en dirección del flujo, el valor más alto es de 5.78% y se encuentra en la formación metamórfica Gneis. En la segunda figura el valor más alto de la concentración de manganeso es 920 ppm, en la zona metamórfica de Gneis se observan los valores más altos. Esto confirma que la anomalía observada en la carta magnética se debe a altas concentraciones de hierro.

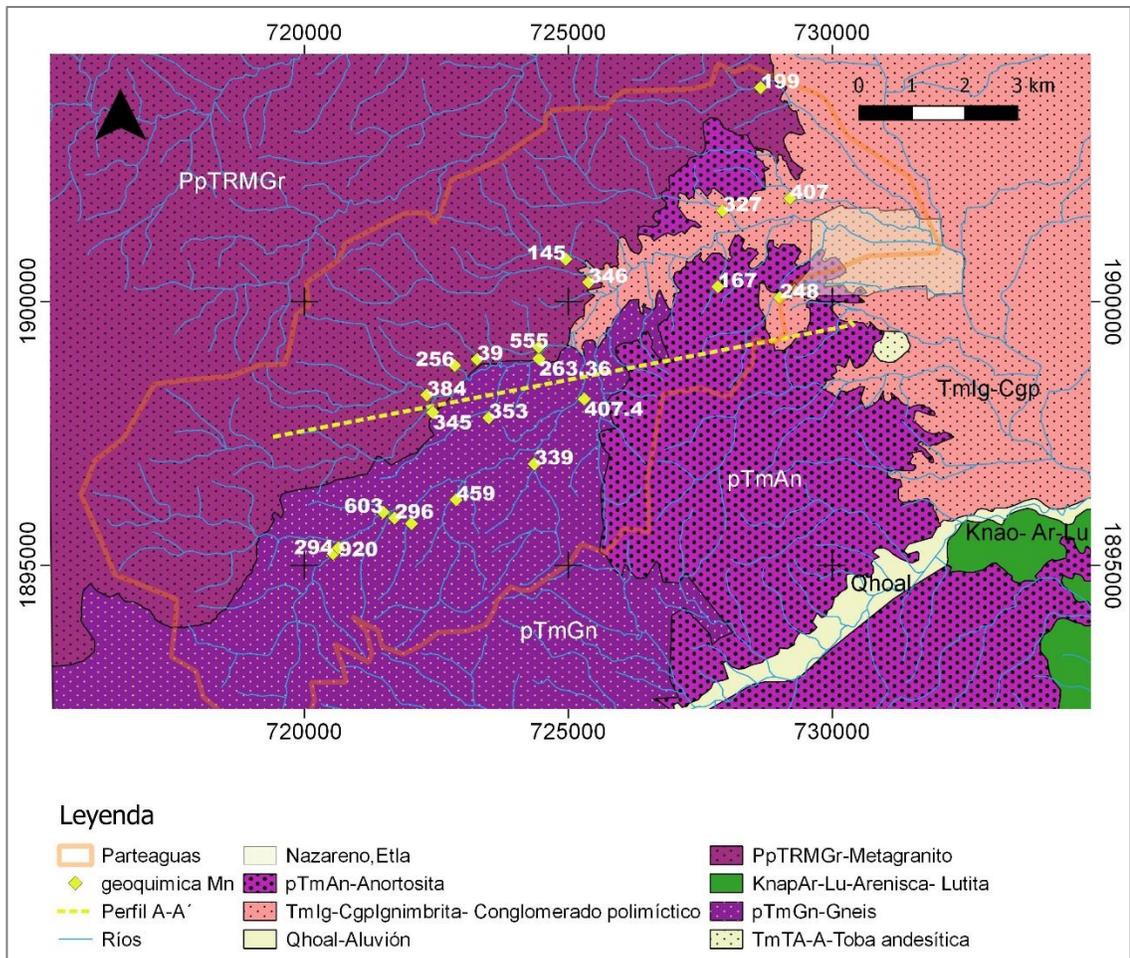


Figura 39 Geoquímica del elemento manganeso en ppm de las subcuencas que comprenden el parteaguas.

Modelo de especiación en PHREEQC

Se calculó la distribución de especies en equilibrio para el agua del pozo uno, cuya composición se muestra en el output de PHREEQC (Figura 40).

```
-----
Reading input data for simulation 1.
-----
```

```
Title pozol oxido reduccion
solution 1
units mg/L
temp 21.8
pe -7.0
pH 7.20
Na 63.76
K 2.22
Ca 105.2
Mg 38.11
Fe 5.99
Mn 2.15
C(4) 367.20 charge
S 108 as SO4
Cl 43.67
N(5) 0.14 as NO3
SAVE SOLUTION 1
end
```

Figura 40 Datos de entrada de la solución 1.

En la descripción de la disolución, la actividad del agua tiene un valor de uno correspondiente a un agua dulce, debido a la alta concentración de iones disueltos en la misma. La fuerza iónica es 0.01491 y el porcentaje de error es cero (Figura 41).

```
-----Description of solution-----
pH = 7.200
pe = -7.000
Specific Conductance (uS/cm, 21 oC) = 937
Density (g/cm3) = 0.99852 (Millero)
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 1.491e-02
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 1.028e-02
Total CO2 (mol/kg) = 1.063e-02
Temperature (deg C) = 21.800
Electrical balance (eq) = -1.079e-17
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 7
Total H = 1.110238e+02
Total O = 5.553693e+01
```

Figura 41 Datos de la solución calculados por PHREEQC.

Existen las siguientes especies en disolución, relacionadas con los iones que se consideran en la solución de entrada y que se relacionan con la base de datos PHREEQC seleccionada.

Bajo el subtítulo "Distribución de especies", se enumeran las molalidades, actividades y coeficientes de actividad de todas las especies de cada elemento y el estado de valencia de cada elemento. Las listas son alfabéticas por nombre de elemento y descendientes en términos de molalidad dentro de cada elemento o elemento de estado de valencia. Junto al nombre de cada elemento o estado de valencia del elemento, se da la molalidad total.

Cuando se forman los complejos se produce un aumento en la concentración de una especie en solución con respecto a la cantidad que cabría esperar, considerando la solubilidad de una especie libre para determinada fase mineral. La concentración de Fe^{2+} es de 0.0001073 moles y Mn^{2+} de 0.00003916 moles, las especies en solución de hierro encontradas en orden de mayor a menor concentración fueron: $\text{Fe}(\text{HS})_2$ hidrogenosulfuro de hierro II, $\text{Fe}(\text{HS})_3^-$ hidrogenosulfuro de hierro III, Fe_2 ion de hierro II, FeHCO_3 carbonato ácido de hierro II, FeCO_3 carbonato de hierro II, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hidróxido de hierro II, FeCl cloruro de hierro II, FeSO_4 sulfato de hierro II, $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$ bisulfato de hierro II, las especies que contienen manganeso en solución son: $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ hidrógeno carbonato de manganeso II, MnCO_3 carbonato de manganeso II, MnOH hidróxido de manganeso II, MnCl_2 cloruro de manganeso II, MnCl_3 cloruro de manganeso III, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ nitrato de manganeso II, MnSO_4 sulfato de manganeso II (Figura 42).

Con estos datos se calcula el valor del índice de saturación de las fases minerales que aparecen en la base de datos, el logaritmo de k. Las fases presentes que contienen los iones de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) son: óxidos de hierro, sulfuro de hierro, goethita, hematita, hematita, hausmanita, jarosita, manganita, melanterita, pirita, pirocroita, pirolusita, rodocrosita y siderita (Figura 43).

Las especies minerales que precipitaron fueron son las que tienen valores positivos como: pirita, rodocrosita y mackinawita; los valores negativos indican las fases minerales subsaturadas o con tendencia a la disolución: goetita, hausmanita, hematita jarosita, manganita, melanterita, pirocroita, siderita. El índice de saturación cercano a cero indica que las fases minerales se encuentran en la zona de saturación.

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	1.405e-07	1.240e-07	-6.852	-6.907	-0.054
H+	7.006e-08	6.310e-08	-7.155	-7.200	-0.045
H2O	5.551e+01	9.997e-01	1.744	-0.000	0.000
C(4)	1.063e-02				
HCO3-	9.115e-03	8.108e-03	-2.040	-2.091	-0.051
CO2	1.196e-03	1.200e-03	-2.922	-2.921	0.001
CaHCO3+	1.688e-04	1.501e-04	-3.773	-3.824	-0.051
MgHCO3+	9.786e-05	8.665e-05	-4.009	-4.062	-0.053
CaCO3	1.358e-05	1.362e-05	-4.867	-4.866	0.001
MnHCO3+	1.121e-05	9.928e-06	-4.950	-5.003	-0.053
NaHCO3	1.114e-05	1.118e-05	-4.953	-4.952	0.001
CO3-2	9.001e-06	5.634e-06	-5.046	-5.249	-0.203
MnCO3	6.128e-06	6.149e-06	-5.213	-5.211	0.001
MgCO3	4.721e-06	4.737e-06	-5.326	-5.324	0.001
FeHCO3+	3.795e-07	3.360e-07	-6.421	-6.474	-0.053
NaCO3-	2.467e-07	2.184e-07	-6.608	-6.661	-0.053
FeCO3	5.582e-08	5.601e-08	-7.253	-7.252	0.001
Ca	2.627e-03				
Ca+2	2.444e-03	1.529e-03	-2.612	-2.816	-0.204
CaHCO3+	1.688e-04	1.501e-04	-3.773	-3.824	-0.051
CaCO3	1.358e-05	1.362e-05	-4.867	-4.866	0.001
CaOH+	4.541e-09	4.021e-09	-8.343	-8.396	-0.053
CaSO4	7.206e-30	7.230e-30	-29.142	-29.141	0.001
CaHSO4+	2.904e-36	2.571e-36	-35.537	-35.590	-0.053
Cl	1.233e-03				
Cl-	1.233e-03	1.088e-03	-2.909	-2.963	-0.054
MnCl+	6.880e-08	6.092e-08	-7.162	-7.215	-0.053
FeCl+	7.032e-10	6.226e-10	-9.153	-9.206	-0.053
MnCl2	2.884e-11	2.894e-11	-10.540	-10.538	0.001
MnCl3-	9.800e-15	8.677e-15	-14.009	-14.062	-0.053
FeCl+2	1.600e-28	9.833e-29	-27.796	-28.007	-0.211
Fe(2)	1.073e-04				
Fe(HS)2	9.983e-05	1.002e-04	-4.001	-3.999	0.001
Fe(HS)3-	6.416e-06	5.681e-06	-5.193	-5.246	-0.053
Fe+2	6.560e-07	4.144e-07	-6.183	-6.383	-0.199
FeHCO3+	3.795e-07	3.360e-07	-6.421	-6.474	-0.053
FeCO3	5.582e-08	5.601e-08	-7.253	-7.252	0.001
FeOH+	1.841e-09	1.630e-09	-8.735	-8.788	-0.053
FeCl+	7.032e-10	6.226e-10	-9.153	-9.206	-0.053
FeSO4	1.691e-33	1.696e-33	-32.772	-32.770	0.001
FeHSO4+	7.869e-40	6.968e-40	-39.104	-39.157	-0.053
Fe(3)	3.800e-18				
Fe(OH)3	2.298e-18	2.306e-18	-17.639	-17.637	0.001
Fe(OH)2+	1.469e-18	1.301e-18	-17.833	-17.886	-0.053
Fe(OH)4-	3.304e-20	2.925e-20	-19.481	-19.534	-0.053
FeOH+2	4.560e-22	2.803e-22	-21.341	-21.552	-0.211
Fe+3	8.505e-27	3.315e-27	-26.070	-26.480	-0.409
FeCl+2	1.600e-28	9.833e-29	-27.796	-28.007	-0.211
FeCl2+	5.983e-31	5.297e-31	-30.223	-30.276	-0.053
FeCl3	5.746e-35	5.765e-35	-34.241	-34.239	0.001
Fe2(OH)2+4	0.000e+00	0.000e+00	-40.771	-41.617	-0.846
FeSO4+	0.000e+00	0.000e+00	-51.030	-51.083	-0.053
Fe3(OH)4+5	0.000e+00	0.000e+00	-55.732	-57.053	-1.321
FeHSO4+2	0.000e+00	0.000e+00	-57.642	-57.854	-0.211
Fe(SO4)2-	0.000e+00	0.000e+00	-78.308	-78.361	-0.053

H (0)	5.661e-04					
H2	2.830e-04	2.840e-04	-3.548	-3.547	0.001	
K	5.682e-05					
K+	5.682e-05	5.017e-05	-4.246	-4.300	-0.054	
KOH	2.747e-12	2.756e-12	-11.561	-11.560	0.001	
KSO4-	9.191e-33	8.137e-33	-32.037	-32.090	-0.053	
Mg	1.569e-03					
Mg+2	1.466e-03	9.255e-04	-2.834	-3.034	-0.200	
MgHCO3+	9.786e-05	8.665e-05	-4.009	-4.062	-0.053	
MgCO3	4.721e-06	4.737e-06	-5.326	-5.324	0.001	
MgOH+	4.490e-08	3.975e-08	-7.348	-7.401	-0.053	
MgSO4	4.859e-30	4.875e-30	-29.313	-29.312	0.001	
Mn (2)	3.916e-05					
Mn+2	2.175e-05	1.374e-05	-4.663	-4.862	-0.199	
MnHCO3+	1.121e-05	9.928e-06	-4.950	-5.003	-0.053	
MnCO3	6.128e-06	6.149e-06	-5.213	-5.211	0.001	
MnCl+	6.880e-08	6.092e-08	-7.162	-7.215	-0.053	
MnOH+	4.855e-09	4.298e-09	-8.314	-8.367	-0.053	
MnCl2	2.884e-11	2.894e-11	-10.540	-10.538	0.001	
MnCl3-	9.800e-15	8.677e-15	-14.009	-14.062	-0.053	
Mn(NO3)2	2.174e-16	2.181e-16	-15.663	-15.661	0.001	
MnSO4	5.591e-32	5.610e-32	-31.253	-31.251	0.001	
Mn (3)	7.916e-38					
Mn+3	7.916e-38	2.647e-38	-37.102	-37.577	-0.476	
N (5)	2.259e-06					
NO3-	2.259e-06	1.990e-06	-5.646	-5.701	-0.055	
Mn(NO3)2	2.174e-16	2.181e-16	-15.663	-15.661	0.001	
Na	2.775e-03					
Na+	2.764e-03	2.451e-03	-2.558	-2.611	-0.052	
NaHCO3	1.114e-05	1.118e-05	-4.953	-4.952	0.001	
NaCO3-	2.467e-07	2.184e-07	-6.608	-6.661	-0.053	
NaOH	2.557e-10	2.566e-10	-9.592	-9.591	0.001	
NaSO4-	3.320e-31	2.939e-31	-30.479	-30.532	-0.053	
O (0)	0.000e+00					
O2	0.000e+00	0.000e+00	-86.354	-86.352	0.001	
S (-2)	1.125e-03					
HS-	5.901e-04	5.208e-04	-3.229	-3.283	-0.054	
H2S	3.161e-04	3.172e-04	-3.500	-3.499	0.001	
Fe (HS) 2	9.983e-05	1.002e-04	-4.001	-3.999	0.001	
Fe (HS) 3-	6.416e-06	5.681e-06	-5.193	-5.246	-0.053	
S-2	1.284e-09	7.988e-10	-8.891	-9.098	-0.206	
S (6)	5.178e-29					
SO4-2	3.932e-29	2.442e-29	-28.405	-28.612	-0.207	
CaSO4	7.206e-30	7.230e-30	-29.142	-29.141	0.001	
MgSO4	4.859e-30	4.875e-30	-29.313	-29.312	0.001	
NaSO4-	3.320e-31	2.939e-31	-30.479	-30.532	-0.053	
MnSO4	5.591e-32	5.610e-32	-31.253	-31.251	0.001	
KSO4-	9.191e-33	8.137e-33	-32.037	-32.090	-0.053	
FeSO4	1.691e-33	1.696e-33	-32.772	-32.770	0.001	
HSO4-	1.580e-34	1.399e-34	-33.801	-33.854	-0.053	
CaHSO4+	2.904e-36	2.571e-36	-35.537	-35.590	-0.053	
FeHSO4+	7.869e-40	6.968e-40	-39.104	-39.157	-0.053	
FeSO4+	0.000e+00	0.000e+00	-51.030	-51.083	-0.053	
FeHSO4+2	0.000e+00	0.000e+00	-57.642	-57.854	-0.211	
Fe (SO4) 2-	0.000e+00	0.000e+00	-78.308	-78.361	-0.053	

Figura 42 Concentraciones de las de especies en disolución.

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Anhydrite	-27.08	-31.43	-4.35	CaSO4
Aragonite	0.25	-8.06	-8.32	CaCO3
Calcite	0.40	-8.06	-8.46	CaCO3
CO2 (g)	-1.49	-2.92	-1.43	CO2
Dolomite	0.67	-16.35	-17.01	CaMg (CO3) 2
Fe (OH) 3 (a)	-9.77	-4.88	4.89	Fe (OH) 3
FeS (ppt)	1.45	-2.47	-3.92	FeS
Goethite	-4.00	-4.88	-0.88	FeOOH
Gypsum	-26.85	-31.43	-4.58	CaSO4:2H2O
H2 (g)	-0.41	-3.55	-3.14	H2
H2O (g)	-1.59	-0.00	1.59	H2O
H2S (g)	-2.54	-3.50	-0.96	H2S
Halite	-7.15	-5.57	1.57	NaCl
Hausmannite	-32.82	29.01	61.83	Mn3O4
Hematite	-6.00	-9.76	-3.76	Fe2O3
Jarosite-K	-88.80	-97.76	-8.96	KFe3 (SO4) 2 (OH) 6
Mackinawite	2.18	-2.47	-4.65	FeS
Manganite	-15.60	9.74	25.34	MnOOH
Melanterite	-32.75	-35.00	-2.25	FeSO4:7H2O
O2 (g)	-83.48	-86.35	-2.87	O2
Pyrite	6.02	-12.55	-18.57	FeS2
Pyrochroite	-5.66	9.54	15.20	Mn (OH) 2
Pyrolusite	-31.96	9.94	41.90	MnO2:H2O
Rhodochrosite	1.01	-10.11	-11.12	MnCO3
Siderite	-0.76	-11.63	-10.87	FeCO3
Sulfur	-8.06	-3.10	4.96	S

End of simulation.

Figura 43 Índices de saturación de las fases químicas calculadas con los parámetros fisicoquímicos del pozo uno en la época de lluvia.

El índice de saturación se calculó con un pe de -6 a 14 y los resultados se graficaron por cada fase mineral. El pe calculado de cada muestra varía desde -0.71 hasta 11.31 (Tabla 22). En el pozo ocho las especies como la pirolusita y magnetita se encuentran subsaturadas o en disolución; la siderita y rodocrosita están cerca de la zona de saturación; la hematita se encuentra sobresaturada. En el pozo 17 la especies siderita se encuentran subsaturadas o en disolución; la rodocrosita está cerca de la zona de saturación; la hematita, magnetita y pirolusita se encuentra sobresaturada (Figura 43).

El modelo de especiación realizado en PHREEQC calculó las especies minerales de las cuales provienen los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} indicando la presencia de : goetita que es producto de la alteración de minerales como pirita y siderita; hematita que se puede encontrar en rocas ígneas como la anortosita de igual forma la pirita está asociada a rocas ígneas y se encuentra de manera dispersa en rocas plutónicas; mackinawita que contiene minerales ferromagnéticos; pirocroita formada principalmente por óxidos de manganeso; rodocrosita que está formada por carbonato de manganeso II y puede ser de origen sedimentario y metamórfico; por último la fases mineral siderita compuesto por carbonato de hierro II su origen parte de soluciones ferrosas sobre calizas.

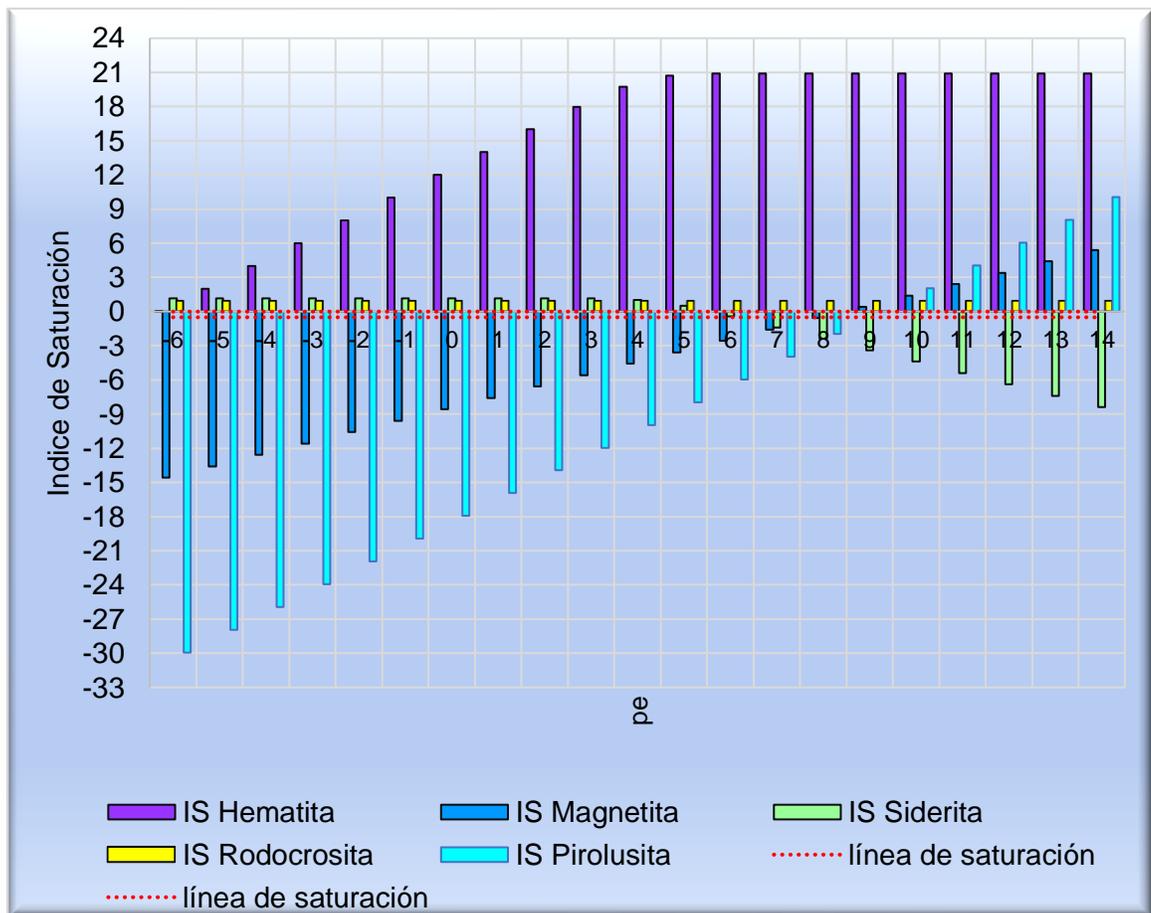
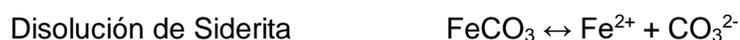


Figura 44 potencial de electrones vs índice de saturación de las especies minerales calculadas en PHREEQC.

Tabla 22 Tabla de pe calculado.

Pozo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH	7.2	6.99	6.92	6.88	6.69	7.18	6.1	7.17	7.12	6.63
pe	0.63	0.43	-0.04	10.14	-0.04	9.99	9.75	-0.71	-0.18	10.13
Eh	0.037	0.025	-0.002	0.598	-0.002	0.589	0.575	-0.042	-0.011	0.598
Pozo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
pH	7.3	7.25	7.37	7.15	7.04	6.97	7.33	6.94	6.99	6.88
pe	1.22	1.50	10.36	10.20	10.73	10.91	11.31	10.15	10.42	10.78
Eh	0.072	0.089	0.611	0.602	0.633	0.644	0.667	0.599	0.615	0.636

Las reacciones de disolución que pueden suceder son las siguientes:



El modelo indica que el proceso dominante es el óxido – reducción de Fe^{2+} y Mn^{2+} . La rodocrosita y Siderita al disolverse dan como productos los iones de hierro y manganeso con carga de 2+. La hematita al disolverse obtiene iones de hierro con carga 3+ y pirolusita forma óxidos.

En los diagramas de Eh- pH de Takeno se puede observar que, de acuerdo con el pH y pe calculado, las principales especies que se encuentran presentes, por su estabilidad serían la Hematita y la Pirolusita.

En un diagrama de Pourbaix las especies básicas se localizan en la parte derecha del diagrama, las más ácidas en la parte izquierda, las especies oxidantes se localizan en la parte superior del diagrama y las especies reductoras se localizan en la parte inferior del diagrama (Figura 45).

En el diagrama del hierro, el pozo uno presenta un pH de 7.2 y un Eh de 0.037, eso nos indica que el Fe estaría en disolución como Fe^{2+} . Si el medio se hiciera más oxidante y

básico pasaría al campo del Fe_2O_3 , es decir, que el hierro precipitaría como mineral hematita.

En el diagrama Pourbaix del manganeso las líneas verticales que se encuentran entre las especies Mn^{2+} , MnOH^+ y MnOH_3^- , resultan de un equilibrio ácido-base y por tanto es dependiente sólo del pH. Las líneas horizontales resultan de procesos redox totalmente independientes del pH. El Mn^{2+} sólo puede pasar a manganeso metálico (Mn)

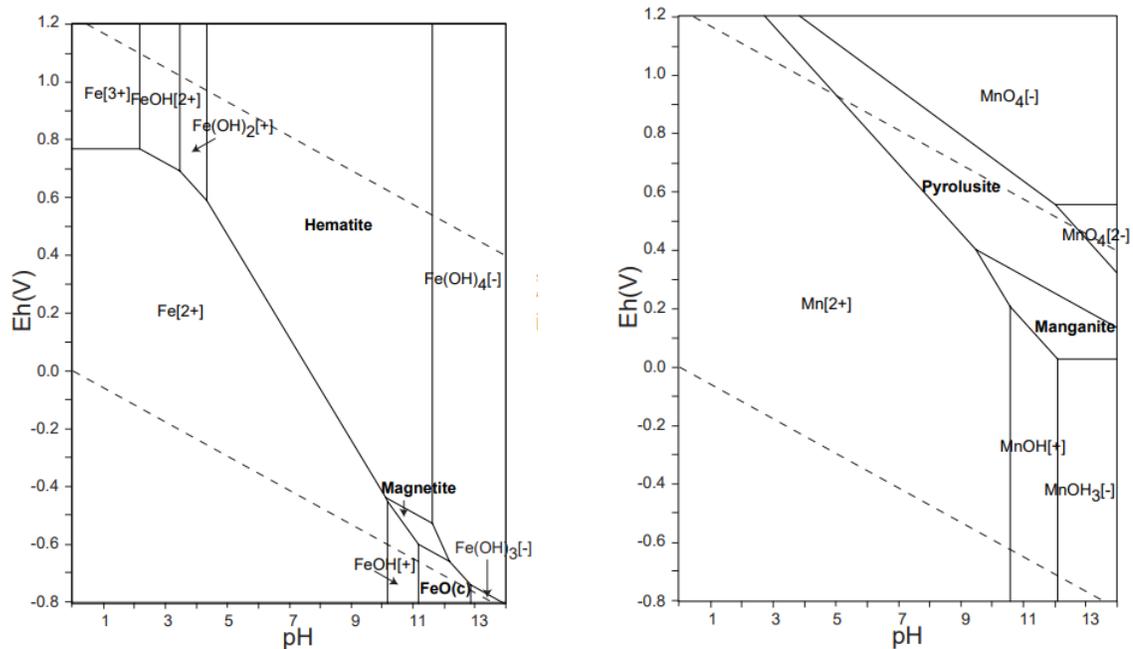


Figura 45 Diagramas Eh-pH del sistema FeOH y Mn OH Takeno, M. (2005).

En el 2004 (Gutiérrez et al) se realizó un estudio de calidad del agua en donde encontraron concentraciones de 2.2 mg/L de hierro que fueron atribuidas fundamentalmente a la generación de residuos orgánicos por la actividad agroindustrial en la zona, pero el modelo de especiación que se realizó en PHREEQC y los resultados de las concentraciones de nitrógeno muestran que el origen de las altas concentraciones de hierro y manganeso provienen de especies minerales presentes en la geología de la zona.

Para validar el modelo de especiación en PHREEC se utilizó un parámetro medido en campo y calculado en el software, con la fórmula:

$$\% \text{ error} = \frac{[pH_{med}][pH_{sim}]}{[pH_{med}]} \quad (4.27)$$

Tabla 23 Porcentaje de error del modelo de especiación.

Pozo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
pH med	8.7	8.5	8.4	8.6	8.4	9.0	8.1	8.9	8.9	8.7
pH sim	7.2	7.0	6.9	6.9	6.7	7.2	6.0	7.2	7.1	6.6
%E	-20.3	-20.9	-21.7	-25.3	-25.9	-25.5	-34.8	-24.1	-25.1	-30.7
Pozo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
pH med	8.7	8.4	8.8	8.8	8.2	8.2	8.2	8.8	8.5	8.4
pH sim	7.3	7.3	7.4	7.2	7.0	7.0	7.3	6.9	7.0	6.9
%E	-18.8	-16.5	-19.5	-23.2	-15.8	-17.9	-11.9	-26.4	-21.7	-21.6

Los errores mayores a 20% se dieron en los valores de pH más bajos, la acidez de la muestra ocasionó la disolución de carbonatos y la disminución del pH.

Capítulo 5 Conclusiones

En el acuífero de la microcuenca de Nazareno, Etlá, se encontró la presencia de concentraciones que exceden el límite permisible de hierro (Fe^{2+}) y manganeso (Mn^{2+}) por la NOM-127-SSA-2001, que son 0.3 mg/L y 0.15 mg/L respectivamente, en el 70% de los pozos muestreados para Fe^{2+} y el 80% de los pozos para Mn^{2+} . Los pozos con mayor concentración de estos elementos siguen la dirección de flujo cercanos al Río Zautla y Río Atoyac. Los diagramas hidróquímicos y el modelo de especiación aportaron la información necesaria para afirmar que el origen de estos elementos es geogénico.

Los tipos de agua de la microcuenca encontrados en ambas temporadas de muestreo son: bicarbonatada cálcica magnésica (Mg-Ca-HCO_3^-) debido a la disolución de fases minerales como calcita, los iones predominantes fueron HCO_3^- y Ca^{++} que corresponde a la composición del agua de recarga joven en un acuífero carbonatado y el segundo tipo de agua es sulfatada cálcica y magnésica (Mg-Ca-SO_4^-), debido a la aportación de suelos con contenido de yeso o pirita.

En el análisis multivariado los primeros cuatro componentes explican el 87.19% de varianza total acumulada, en el segundo muestreo los primeros cuatro componentes explican el 89.57% de varianza total acumulada. Se pudieron observar dos grupos de variables, las que participan en los procesos de intercambio catiónico y las que participan en los de oxidación-reducción.

El modelo de especiación realizado en PHREEQC calculó las especies minerales de las cuales provienen los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} indicando la presencia de: goetita, hematita, pirita, mackinawita, pirocroíta, rodocrosita y por último la fase mineral siderita. Dominando los procesos de disolución y oxidación-reducción, en los valores bajos de p_e y pH, predomina la especie Fe^{+2} , en las zonas con pH altos y p_e bajos precipita $\text{Fe}(\text{OH})_2$. El modelo se valoró utilizando el parámetro de pH con un error del 22%, demuestra el conjunto de procesos hidrogeoquímicos que dan origen a la composición química del agua subterránea.

Considerando que la microcuenca está formada por un acuífero libre y que se alimenta directamente de las precipitaciones, se infiere que el origen de los iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} es producido por el arrastre de minerales ferromagnéticos provenientes principalmente de la formación geológica Gneis aguas arriba, al suroeste del área de estudio se observó la anomalía magnética que confirma el afloramiento de esta formación, en conjunto con la información geoquímica de sedimentos de arroyo.

Bibliografía

- A.G. Tekerlekopoulou, D.V. Vayenas, Ammonia. 2007. Iron and manganese removal from potable water using trickling filters, *Desalination* 210, 225–235.
- A.G. Tekerlekopoulou, S. Pavlou, D.V. Vayenas. 2013. Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88,751–773.
- Agencia de Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades [en línea], [fecha de consulta: 29 de octubre 2016] Disponible en: http://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs151.html
- Alonso Gutiérrez Manuel Gerardo, Arnaud Viñas María del Rosario y Rojas Chávez Raúl. 2004. Tratamiento alternativo para la remoción de hierro en agua de abastecimiento municipal. *Higiene y Sanidad Ambiental*, 4: 98-105.
- Appelo C.A.J. and D. Postma. 1993. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema Publish. Rotterdam, Brookfield, 536 pp.
- Appelo, C.A.J., Postma, D. 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Second edition. A.A. Balkema, Rotterdam.
- ASM Handbook, 1996. vol. 13: Corrosion, ninth edition. Ed. ASM International, pág.24
- Arezzini B, Lunghi B, Lungarella G. 2003. Iron overload enhances the development of experimental liver cirrosis in mice. *Int Biochem Cell Biol*, 35,486-95
- B. Gage, D.H. O'Dowd, P. Williams. 2001. Biological iron and manganese removal, Pilot and full scale applications, *Proceedings of the Ontario Water Works Association Conference*, Ontario, Canadá, pp. 1–17.
- Barberá, J. A. Andreo, B. 2017. River-spring connectivity and hydrogeochemical interactions in a shallow fractured rock formation. The case study of Fuensanta

-
-
- river valley (Southern Spain). *Journal of hydrology*. Vol. 547, 253-268. DOI <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.01.046>
- Bautista Perdomo Jensen Mauricio. 2013. Modelo de flujo del sistema acuífero de la cuenca Alto Atoyac, Oaxaca. IPN, CIIDIR- unidad Oaxaca.
- Bozau, E., S. Häußler, et al. 2015. Hydrogeochemical modelling of corrosion effects and barite scaling in deep geothermal wells of the North German Basin using PHREEQC and PHAST. *Geothermics* 53: 540-547. 2015.
- Bozau, E., 2013. Prozessmodellierung hochsalinärer Wässer mit einem erweiterten PHREEQC-Datensatz. *Grundwasser* 18, 93–98.
- Bozau, E., van Berk, W., 2013. Hydrogeochemical modeling of deep formationwater applied to geothermal energy production. *Proc. Earth Planet. Sci.* 7,97–100.
- C. Dalai, R. Jha, V.R. Desai. 2015. Rice husk and sugarcane baggase based activated carbon for iron and manganese removal, *Aquat. Procedia* 4 -1126–1133.
- Cloutier, Vincent, Lefebvre, René, Therrien, René, Savard, Martine 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*. Vol. 353, 294-313. DOI <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.02.015>
- Compendio de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Nazareno Etlá, Oaxaca clave geoestadística 20063. 2010
- CONABIO. Comisión Nacional para el conocimiento y uso de la Biodiversidad. Geoportal de sistema nacional de información sobre biodiversidad. 2012. Consulta en línea en: <http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/>
- Custodio Emilio y Llamas Manuel Ramón. 1983. *Hidrología Subterránea*. Tomo I. segunda edición. Ed. Omega.
- D. Kirk Nordstrom, R. Blaine McCleskey, James W. Ball. 2008. Sulfur geochemistry of hydrothermal waters in Yellowstone National Park: IV Acid-Sulfate waters. *US Geological Survey* 24, 2: 191-207.

-
-
- Demlie, M., E. Hingston, et al. 2014. A study of the sources, human health implications and low cost treatment options of iron rich groundwater in the northeastern coastal areas of KwaZulu-Natal, South Africa. *Journal of Geochemical Exploration* 144, Part C: 504-510.
- DOF. Diario oficial de la federación. Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero de Valles Centrales (2025) estado de Oaxaca. 2015. [Fecha de consulta: septiembre 2016] Disponible en: http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103981/DR_2025.pdf
- DOF. Diario oficial de la federación. Número de acuíferos. [Fecha de consulta: septiembre 2016] Disponible en: www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5339732&fecha=08/04/2014
- Douglas A. Skoog, Donald M. West, et. al. 2015. *Fundamentos de química analítica*. Editorial Cengage Learning. 9ª edición.
- EASYQUIM. Diseñado por el Grupo de Hidrología Subterránea - Departamento de Ingeniería del Terreno de la UPC. Cálculo de los balances químicos en análisis de agua y su representación gráfica <https://h2ogeo.upc.edu/es/software-hidrologia-subterranea/11-software-hidrologia-subterranea/42-easy-quim>
- EPA. Environmental Protection Agency. 1993. *Subsurface Characterization and Monitoring Techniques: A Desk Reference Guide. Volume I: Solids and Ground Water*. US, EPA/625/R-93/003a. 488 p.
- Fagundo, J. R., Carrillo-Rivera, J. J., Antigüedad, I., González, P., Peláez, R., Hernández, R., Cáceres, D., Hernández-Santana, J. R., Suárez, M., Melián, C., Rodríguez-Piña, M. 2008. *Chemical and geological control of spring water in Eastern Guaniguanico, Pinar del Río, Cuba: Environmental Geology*, Springer-Verlag, 247-267.
- Fagundo, J.R. 1990a. Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales, *Hidrogeología*, 5: 33-46.

-
-
- Fagundo, J.R. 1990b. Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. 1- Estudio mediante simulación química del efecto de la litología, *Voluntad Hidráulica*, 82: 28-37.
- Fagundo-Sierra, J., J.R. Fagundo, P. González, M. Suárez. 2001. Modelación de las aguas naturales Contribución a la Educación y la Protección Ambiental: La Habana, Cuba ISCTN. 2, 8.
- FAO. Informe de la organización de la Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura 2010.
- FENZL N. 1988. Introducción a Hidrogeoquímica. Eds: Gráfica e Editora Universitaria.
- Flores-Márquez, E. L., R. E. Chávez, R. G. Martínez-Serrano, J. Herrera-Barrientos, A. Tejero-Andrade & S. Belmonte. 2001 Geophysical characterization of the Etlá Valley aquifer, Oaxaca, Mexico. *Geofísica Internacional* 40(4), 245-257.
- Fontana, M.G.1988. Corrosion Engineering, third edition, Ed. McGraw Hill, 1988, pág. 453.
- García García Leonardo. 2014. Modelado computacional del sistema acuífero granular de Nazareno Etlá, Oaxaca utilizando visual Modflow. IPN, CIIDIR- unidad Oaxaca.
- Gomo, M., Masemola, E. 2016. Groundwater hydrogeochemical characteristics in rehabilitated coalmine spoils. *Journal of African Earth Sciences*. Vol. 116, 114-126. DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.12.015>.
- Guillermo Ayala gallego. 2015. Estadística básica
- Güler, C., G. D. Thyne, J. E. McCray, y K. A. Turner (2002), Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, *Hydrogeology Journal*, 10(4), 455-474.
- Harvie, C.E., Møller, N., Weare, J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities innatural waters: the Na K Mg Ca H Cl SO4OH HCO3CO3CO2H2Osystem to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48,723–751.

-
-
- Hodgkinson, J., M. E. Cox, et al. 2008. Coupling mineral analysis with conceptual groundwater flow modelling: The source and fate of iron, aluminium and manganese in a back-barrier island.
- I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis. 2014. Application of biological processes for the removal of arsenic from ground waters, *Water Res.* 38 17–26.
- INEGI. Compendio de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos Nazareno Etlá, Oaxaca clave geoestadística 20063. 2010.
- Iron Metal MSDS. 2016. Science Lab.com. <https://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924400> (Accessed Marzo 2017).
- K. Singh, A. Malik, S. Sinha. 2005. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomati river (India) using multivariate statistical techniques- a case study, *Anal. Chim. Acta* 538 355–374.
- Kemper, K.E. 2004. Groundwater—from development to management. *Hydrogeol. J.* 12, 3–5.
- Lenntech, Iron. 2017. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/fe.htm> (Accessed Marzo 2017).
- Lenntech, Manganese. 2016. <http://www.lenntech.com/periodic/elements/mn.htm> (Accessed Marzo 2017).
- M. Gad, K. Dahab, H. Ibrahim. 2016. "Impact of iron concentration as a result of groundwater exploitation on the Nubian sandstone aquifer in El Kharga Oasis, western desert, Egypt.
- M.M. Ghazi, M.H. Qomi. 2015. Removal of manganese from an aqueous solution using micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) with SDS surfactants, *Adv. Environ. Technol.* 1, 17–23.
- M.S. Burger, C.A. Krentz, S.S. Mercer, G.A. Gagnon. 2008. Manganese removal and occurrence of manganese oxidizing bacteria in full-scale biofilters, *J. Water Supply Res Technol.* 57, 351–359.

-
-
- Manganese MSDS. 2016. Science Lab.com.
<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924577> (Accessed Marzo 2017).
- Matthes, G. 1982. The properties of Groundwater. John Wiley and Sons Inc., New York, 406 pp.
- Murguía Aguilar. 2014. Estudio de metales y aniones en pozos de agua: un acercamiento a la percepción de riesgo en salud en el municipio de Nazareno Etna, Oaxaca. IPN, CIIDIR- unidad Oaxaca.
- Nikolaos Voutsis, Efstratios Kelepertzis, Evangelos Tziritis, Akindynos Kelepertzis. 2015. Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island. Journal of Geochemical Exploration,30.
Greece, using multivariate statistical methods
- Norma Oficial Mexicana 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 “.
- Ortega Rivera María Amabel. 2008. La tierra: Hidrología. Nuestra Tierra. [en línea] Número 9, página 15. [fecha de consulta: 13 de mayo 2016] Disponible en: <http://www.geologiason.unam.mx/images/nuestratierra/primavera2008.pf>
- Pitzer, K.S., 1991. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press, Boca Raton.
- Pourbaix, M.: “Lecciones de corrosión electroquímica, tercera edición”, Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección, 1987.
- Powell, D., Cortez, J. and Mellon, E. K. A. laboratory exercise introducing students to the Pourbaix diagram for cobalt. Journal of Chemical Education, 1987, 64(2), 165-166.
- R lenguaje de programación y entorno para análisis estadístico, gráfico y modelaje, versión 3.5.1 para sistema operativo Windows [fecha de consulta: febrero 2017] Disponible en: <https://cran.r-project.org/bin/windows/base/>.
- RStudio (interfase) versión gratuita [fecha de consulta: febrero 2017] Disponible en: <https://www.rstudio.com/products/rstudio/download/>

-
-
- Roy CN, Andrews NC. 2001. Recent advances in disorders of iron metabolism: mutations, mechanisms and modifiers. *Hum Mol Genet*, 10, 2181-86.
- S. Selvakumara, N. Chandrasekara, G. Kumar. 2017. Hydrogeochemical characteristics and groundwater contamination in the rapid urban development areas of Coimbatore, India. *Water Resources and Industry*, 17, 26-33.
- Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS). PHREEQC software y manual [en línea], [fecha de consulta: 8 de noviembre 2016] Disponible en: http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/
- SGM. 2010. Carta Geológico Minera Oaxaca de Juárez E14-D47 Oaxaca. Servicio Geológico Mexicano: Pachuca, Hidalgo, México.
- SGM. 2010. Carta Magnética Oaxaca de Juárez E14-D47 Oaxaca. Servicio Geológico Mexicano: Pachuca, Hidalgo, México.
- Stumm, W.S. and J.J. Morgan. 1981. *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibrium in natural Water*. Ed. Wiley-Interscience, Nueva York, London, Sydney, Toronto, 583 Págs.
- Carl I. Steefel a., Donald J. DePaolo a,b, Peter C. Lichtner. 2005. *Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences*.
- Tarbuck Edward y Lutgens Frederick. 2010. *Ciencias de la Tierra una introducción a la geología física*. Ed. Pearson. Madrid, España, 400 págs.
- Takeo, M. (2005). *Atlas de diagramas Eh-pH*. Geol. Survey of Japan, Open File Report N° 419, <https://www.gsj.jp/data/openfile/no0419/openfile419e.pdf>.
- Tom Gleeson, Yoshihide Wada, Marc F. P. Bierkens & Ludovicus P. H. van Beek. 2012. *Water balance of global aquifers revealed by groundwater footprint*. Fecha de consulta: Noviembre 2016, de Nature Sitio web: <http://www.nature.com/nature/journal/v488/n7410/full/nature11295.html>

Vance, D.B., 1994. Iron the environmental impact of a universal element. *Natl. Environ. J.* 4 (3), 24–25.

WWDR. The United Nations World Water Development Report. Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015. Fecha de consulta: diciembre 2016, de ONESCO Sitio web: www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5339732&fecha=08/04/2014

Y. Anu. 2015. Bioremediation of wastewater using various sorbents and vegetable enzymes. <https://scienceflora.org/journals/index.php/rib/article/view/2482/2460> (Accessed 4 September 2017).

Zabala, M.E.Manzano, M Vives. 2015. The origin of groundwater composition in the Pampeano Aquifer underlying the Del Azul Creek basin, Argentina.

Zhu, Bingqi, Wang, Xunming Rioual, Patrick. 2017. Multivariate indications between environment and ground water recharge in a sedimentary drainage basin in northwestern China. *Journal of hydrology*. Vol. 549, 92-113. DOI <http://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.03.058>

Apéndice y Anexos

5.1. Apéndice 1: NOM-230-SSA1-2002 Procedimiento de muestreo.

PROYECTO de Norma Oficial Mexicana PROY-NOM-230-SSA1-2002, Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Requisitos sanitarios que deben cumplir con los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo.

INDICE

0. Introducción
1. Objetivo y campo de aplicación
2. Referencias
3. Definiciones
4. Especificaciones
5. Control sanitario y medidas preventivas
6. Procedimientos sanitarios para el muestreo
7. Concordancia con normas internacionales y mexicanas
8. Bibliografía
9. Observancia de la norma
0. Introducción

La vigilancia de la calidad del agua es fundamental para reducir los riesgos de transmisión de enfermedades a la población por su consumo, como las de tipo gastrointestinal y las producidas por contaminantes tóxicos; esta vigilancia se ejerce a través del cumplimiento de los límites permisibles de calidad del agua y complementariamente, inspeccionando que las características de las construcciones,

instalaciones y equipos de las obras hidráulicas de captación, plantas cloradoras, plantas de potabilización, tanques de almacenamiento o regulación, líneas de conducción, redes de distribución, cisternas de vehículos para el transporte y distribución y tomas domiciliarias protejan el agua de contaminación. El resultado de la verificación e inspección de las características mencionadas, se evalúa comparando las condiciones que presentan los sistemas de abastecimiento, con los requisitos sanitarios que permiten preservar la calidad del agua.

En el caso de obras nuevas, la selección del sitio de ubicación y su protección, tienen importancia vital para el abastecimiento de agua segura. Proteger el agua de la contaminación, siempre será preferible a proporcionarle tratamiento cuando ya está contaminada.

1. Objetivo y campo de aplicación

1.1 Esta Norma Oficial Mexicana establece los requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo del agua, para preservar la calidad del agua para uso y consumo humano, así como los procedimientos sanitarios para su muestreo.

1.2 Esta Norma Oficial Mexicana es de observancia obligatoria en todo el territorio nacional y es aplicable a todos los organismos operadores de los sistemas de abastecimiento público y privado o cualquier persona física o moral que realice el manejo del agua para uso y consumo humano.

2. Referencias

2.1 NOM-008-SCFI-1993	Sistema General de Unidades de Medida.
2.2 MODIFICACION a la 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.
2.3 NOM-179-SSA1-1998	Vigilancia y evaluación del control de calidad del agua para uso y consumo humano, distribuido por sistemas de abastecimiento público.

2.4 NOM-026-STPS-1998	Colores y señales de seguridad e higiene e identificación de riesgos por fluidos conducidos en tuberías.
2.5 NOM-018-STPS-2000	Sistemas para la identificación y comunicación de peligros y riesgos para sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo.

3. Definiciones

Para propósitos de esta Norma se aplican las definiciones siguientes:

3.1 ademe: al tubo generalmente metálico o de policloruro de vinilo (PVC), de diámetro y espesor definido, liso o ranurado cuya función es evitar el derrumbe o colapso de las paredes del pozo que afecten la estructura integral del mismo; en su porción ranurada permite el flujo del agua hacia los elementos mecánicos de impulsión de la bomba.

3.2 agua para uso y consumo humano: aquella que no contiene contaminantes objetables, ya sean químicos o agentes infecciosos y que no causa efectos nocivos para la salud.

3.3 agua superficial: aquella que fluye sobre la superficie del terreno, o se almacena en embalses, sean naturales o artificiales.

3.4 bitácora: libro de registro foliado.

3.5 brocal: base de concreto perimetral al ademe del pozo, colocada en el extremo superior del mismo.

3.6 caja colectora: depósito que sirve para la captación, almacenamiento y distribución de agua que proviene de fuentes de almacenamiento.

3.7 cisterna: depósito que se instala sobre un vehículo para transportar y distribuir agua para uso y consumo humano.

3.8 contra ademe: tubería, generalmente de acero, utilizada en la ampliación de la parte superior de un pozo, cuya función es evitar derrumbes, entradas de aguas superficiales e infiltraciones que contaminen el acuífero.

3.9 contracuneta: extensión de talud de la cuneta revestida de concreto, la cual se construye para proteger a ésta de deslaves.

3.10 cuneta: zanja de desagüe de la precipitación pluvial, revestida de concreto.

3.11 desinfección: destrucción de organismos patógenos por medio de la aplicación de productos químicos o procesos físicos.

3.12 estación de bombeo o rebombeo: conjunto de estructuras y equipos que sirven para aumentar la presión del agua con el fin de elevarla a niveles más altos o para mantener uniforme la presión en las redes de distribución.

3.13 línea de conducción e interconexión: tuberías y accesorios para llevar el agua desde captaciones, estaciones de bombeo o plantas de potabilización hasta los tanques o redes de distribución.

3.14 manejo del agua: es la acción de captación, conducción, almacenamiento, regulación, potabilización y distribución del agua, así como su transporte mediante cisternas.

3.15 mantenimiento: a las acciones de lavado, desinfección y conservación de los sistemas de abastecimiento y cisternas.

3.16 material sanitario: al que es liso, fácil de lavar, desinfectar, no absorbente, inerte, que no ceda sustancias tóxicas.

3.17 muestreo: a las actividades desarrolladas para obtener volúmenes de agua en sitios seleccionados del sistema de abastecimiento, de tal manera que sean representativos de éste, con el propósito de evaluar características físicas, químicas, microbiológicas y radiactivas.

3.18 obra de captación: estructura que sirve para extraer el agua de las fuentes de abastecimiento superficiales o subterráneas.

3.19 organismo operador: instancia responsable de operar, mantener y administrar el sistema de abastecimiento.

3.20 parámetro: a la característica del agua que se evalúa o mide.

3.21 planta de potabilización: conjunto de estructuras, instalaciones, procesos y operaciones que sirven para mejorar la calidad del agua, haciéndola apta para uso y consumo humano.

3.22 plantilla: losa de concreto perimetral al brocal para protección superficial del pozo.

3.23 pozo: obra de ingeniería en la que se utilizan maquinarias y herramientas mecánicas para su construcción y que permite extraer agua del subsuelo, con fines de abastecimiento de agua para uso y consumo humano, en sistemas públicos y privados.

3.24 preservación de la muestra: al proceso y medidas por los cuales, se reducen al mínimo los cambios de las características de la muestra durante el tiempo que transcurre entre el muestreo y el análisis.

3.25 punto de muestreo: posición precisa en una zona determinada donde son tomadas las muestras.

3.26 red de distribución: conjunto de tuberías que sirve para llevar el agua hasta el usuario.

3.27 registro: abertura con tapa que permite la entrada de personal para acciones de limpieza y mantenimiento.

3.28 requisitos sanitarios de los sistemas de abastecimiento: características que deben cumplir las construcciones, instalaciones y equipos que los integran, para proteger el agua de contaminación.

3.29 riesgo asociado: al que se deriva de un agente físico, químico o biológico que puede ocasionar un daño a la salud.

3.30 rompeolas: mamparas fijas en el interior de la cisterna, colocadas transversal y verticalmente para evitar movimientos violentos de agua.

3.31 sistema de abastecimiento de agua: conjunto de elementos integrados por las obras hidráulicas de captación, conducción, potabilización, desinfección, almacenamiento o regulación y distribución.

3.32 sardinel: estructura en el borde superior del registro donde descansa la tapa.

3.33 tanque de almacenamiento o regulación: depósito superficial o elevado que sirve para almacenar el agua o regular su distribución.

4. Especificaciones

4.1 Para pozos:

Deben de contar con la protección sanitaria siguiente:

4.1.1 El ademe debe sobresalir cuando menos 0.50 m por encima del nivel del terreno natural o sobreelevado.

4.1.2 El contraademe debe sobresalir 0.20 m, del nivel del terreno natural o sobreelevado, o bien 0.50 m, dependiendo del diseño del pozo. El espacio anular entre el contraademe y la formación adyacente será rellenado por completo con una lechada de cemento normal.

4.1.3 Brocal, cuyo tipo y dimensiones serán de acuerdo al diseño del pozo.

4.1.4 Plantilla alrededor del pozo que debe construirse con una pendiente del 2% (dos por ciento).

4.2 Para sistemas de abastecimiento de agua, público o privado:

4.2.1 Las obras de captación, tanques de almacenamiento o regulación, plantas potabilizadoras y estaciones de bombeo, deben protegerse mediante cercas de malla de alambre o muros que impidan la introducción de desechos sólidos, líquidos o excretas y el paso de animales.

4.2.2 El acceso a las obras de captación, tanques de almacenamiento o regulación, plantas potabilizadoras y estaciones de bombeo, deben protegerse con cerraduras, candados o sistemas de seguridad y permitir la entrada únicamente a personal autorizado.

4.2.3 En función de las características de construcción las obras de captación, tanques de almacenamiento, regulación y estaciones de bombeo, deben protegerse de contaminación exterior debida a escurrimientos o infiltraciones de agua u otros vectores, mediante lo siguiente:

4.2.3.1 Losa de concreto, cunetas, contracunetas o canales de desviación, ubicadas en el perímetro de la instalación.

4.2.3.2 Sellos impermeables en juntas y uniones de tuberías, equipos y sus accesorios, así como resane e impermeabilización de fisuras o fracturas en estructuras que contengan agua, y

4.2.3.3 Tela tipo mosquitero o similar, en dispositivos de ventilación rejillas, tubos u otros ductos.

4.2.4 Las áreas interiores de estaciones de bombeo y plantas potabilizadoras deben mantenerse siempre aseadas. Se deben limpiar y desinfectar con la frecuencia que determinen las condiciones del sistema, equipo y proceso de manera que se eliminen los riesgos asociados.

4.2.5 Las tuberías que conducen agua en las distintas etapas del proceso o fluidos diferentes de ésta, se deben identificar de acuerdo con el código propio de la empresa. Cualquier forma y código de identificación debe ser visible para el personal.

4.2.6 Las instalaciones destinadas al almacenamiento y aplicación de desinfectantes, sea cloro, compuestos de cloro u otros productos químicos, se deben mantener con el piso

seco y ventilación adecuada que permita circulación cruzada del aire. Se debe evitar el almacenamiento de productos ajenos a la potabilización.

4.2.7 Los tanques de almacenamiento o regulación y estaciones de bombeo para abastecer agua directamente a la red de distribución, deben contar con los siguientes dispositivos:

4.2.7.1 Ductos de ventilación en forma de u o de codo invertido, de tal manera que la entrada-salida del aire apunte hacia el suelo.

4.2.7.2 Caja colectora de sedimentos dependiendo de sus características.

4.2.7.3 Registros de acceso con tapa envolvente al sardinel que impidan escurrimientos al interior del tanque, y

4.2.7.4 Tubos para desfogue.

4.2.8 Las paredes interiores de los tanques de almacenamiento o regulación, los cárcamos de bombeo, las cajas colectoras o repartidoras deben ser o estar recubiertos de material sanitario. Debe existir un programa de limpieza que garantice la preservación de la calidad del agua. La limpieza debe incluir la extracción de sólidos sedimentados y remoción de materiales incrustados. Se deben limpiar y desinfectar las paredes y piso con la frecuencia que determinen las condiciones del tanque de manera que se eliminen los riesgos asociados.

4.2.9 En los casos de nuevos proyectos de redes de distribución, ampliaciones o rehabilitaciones deben eliminarse los extremos terminales o muertos.

4.3 Para cisterna para el transporte y distribución de agua:

4.3.1 La cisterna debe recibir su carga de fuentes o líneas de distribución del sistema de abastecimiento de agua, público o privado.

4.3.2 La cisterna debe cumplir con los siguientes requisitos sanitarios:

4.3.2.1 Las paredes internas y rompeolas de la cisterna deben ser o revestirse con material resistente a la oxidación y corrosión.

4.3.2.2 La cisterna debe contar con registro que permita el acceso de una persona al interior de la misma, para efectuar el mantenimiento; en el caso que los rompeolas formen compartimientos separados, cada uno de ellos debe tener registro de acceso.

4.3.2.3 Para el vaciado completo la cisterna debe contar con válvula o dispositivo de salida de cierre hermético en el fondo.

4.3.2.4 El dispositivo del registro para la ventilación de la cisterna, no debe permitir derrames de agua o introducción de material extraño.

4.3.2.5 Para la distribución del agua, la cisterna debe contar con válvula de salida de cierre hermético y manguera de distribución flexible y de material inerte al agua.

4.3.2.6 La manguera de distribución debe encontrarse en buenas condiciones, sin presentar fugas, evitándose en todo momento el contacto de sus extremos con el piso.

4.3.2.7 Las conexiones entre la cisterna, válvula y manguera de distribución no deben presentar fugas de agua.

4.3.2.8 Si la cisterna cuenta con bomba para la distribución de agua, la misma no debe presentar fugas de combustible o lubricantes, y

4.3.2.9 Al terminar la operación de llenado, se debe mantener cerrada la cisterna de un vehículo hasta realizar nuevamente la operación de llenado.

4.3.3 La cisterna debe utilizarse exclusivamente para el transporte de agua para uso y consumo humano, asimismo, debe mantenerse limpia y ostentar en el exterior de la cisterna y en ambos lados, con letras y números grandes, visibles y en color contrastante lo siguiente:

4.3.3.1 La leyenda Agua Potable.

4.3.3.2 Clave asignada por el organismo operador a conformada por siglas del organismo operador y número secuencial.

4.3.3.3 Identificación de la persona o personas encargadas de la distribución (nombre, dirección y teléfono).

4.3.4 El organismo operador de la cisterna debe exhibir copia de la bitácora del último mantenimiento efectuado a la cisterna, así como de los resultados de los últimos análisis físicos, químicos y microbiológicos, a solicitud de la autoridad sanitaria competente.

5. Control sanitario y medidas preventivas

5.1 Para efectos de verificación oficial la determinación de cloro residual libre debe efectuarse con un comparador con características mínimas de medición a través de escala colorimétrica, entre los valores obligatorios de 0.2 a 1.5 mg/l, con marcas de comparación en los valores de 0.2, 0.5, 1.5 y 2.0 mg/l, utilizando reactivo DPD (dialquil-1,4-fenilendiamina o N,N-dietil-p-fenilendiamina).

5.2 Sistemas de abastecimiento de agua, público y privado:

5.2.1 No deben considerarse como fuentes de abastecimiento para uso y consumo humano, aquellas que por el tipo, magnitud y toxicidad de sus componentes físicos, químicos y microbiológicos presentes, sean potencialmente un riesgo a la salud humana, a menos que se realice tratamiento para su potabilización.

5.2.2 Debe preservarse la calidad microbiológica del agua en cualquier parte del sistema hasta en los puntos más alejados de la red de distribución, mediante la desinfección continua y permanente del agua.

5.2.3 Cuando se presenten interrupciones del suministro, debidas a fallas mecánicas, eléctricas, por mantenimiento o de cualquier otra causa, al restablecimiento del servicio se debe reforzar la desinfección.

5.2.4 En los casos de obra nueva de almacenamiento, conducción y distribución, o en el caso de mantenimiento preventivo o correctivo de cualquier elemento del sistema de abastecimiento, debe limpiarse y desinfectarse antes de iniciar su operación.

5.2.5 Las acciones de limpieza, drenado y desinfección deben registrarse en una bitácora y estar disponibles cuando la autoridad sanitaria competente los requiera. Esta disposición es obligatoria para todos los sistemas de abastecimiento.

5.3 Para cisternas para el transporte y distribución de agua:

El organismo operador de la cisterna debe cumplir con los siguientes requisitos:

5.3.1 Bitácora, la cual debe contener la siguiente información:

5.3.1.1 Clave de identificación de la cisterna.

5.3.1.2 Reporte de los resultados de las determinaciones de cloro residual libre, por zona de distribución, en el que se incluya: fecha y nombre de la persona que realiza el servicio.

5.3.1.3 Reporte del mantenimiento en el que se incluya: fecha y responsable de este servicio.

5.3.1.4 Tipo y localización de la(s) fuente(s) de abastecimiento o línea(s) de distribución de agua potable, donde se surte la cisterna.

5.3.1.5 Zonas de distribución de agua, y

5.3.1.6 Volumen diario de agua distribuido.

6. Procedimientos sanitarios para el muestreo

Este Apartado establece los procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en los sistemas de abastecimiento y cisternas para el transporte y distribución, público y privado, incluyendo características microbiológicas, físicas, químicas y radiactivas, así como criterios para manejo, preservación y transporte de muestras.

El procedimiento de muestreo debe iniciar con la toma de muestras para análisis microbiológico.

6.1 Material, reactivos y equipo de muestreo.

6.1.1 Envases para toma de muestra.

6.1.1.1 Para análisis microbiológico.- Frascos de vidrio con tapón esmerilado, frascos estériles desechables o bolsas estériles con cierre hermético y capacidad de 125 o 250 ml.

6.1.1.2 Para análisis físicos y químicos.- Envases de plástico o vidrio inertes al agua con tapones del mismo material que proporcionen cierre hermético.

6.1.1.3 El material del envase, así como el volumen de muestra requerido y el método de preservación para la determinación de los diferentes parámetros, deben ser los señalados en la Tabla 1.

6.1.2 Termómetro que permita mediciones en un intervalo de -1 a 50°C con graduación de 1°C.

6.1.3 Potenciómetro portátil o comparador visual para determinación de pH.

6.1.4 Colorímetro portátil o comparador visual para determinación de cloro residual.

6.1.5 Hielera con tapa.

6.1.6 Bolsas refrigerantes o bolsas con hielo cerradas.

6.1.7 Agua destilada o desionizada.

6.1.8 Solución de hipoclorito de sodio con una concentración de 100 mg/l.

6.1.9 Gasas o torundas de algodón, estériles.

6.1.10 Equipos muestreadores comerciales.

6.2 Preparación de envases para toma de muestras.

Los recipientes para la toma de muestras deberán ser proporcionados con hoja de cadena de custodia por el laboratorio responsable del análisis, para análisis

microbiológico o físico y químico, ya que deberá ser lavado y con la preparación adecuada para el análisis general o particular de los parámetros seleccionados.

6.2.1 Para análisis microbiológico.

6.2.1.1 En el caso de frascos no estériles para muestras de agua sin cloro residual libre. Colocar papel resistente a la temperatura de esterilización en forma de capuchón sobre el tapón o tapa del frasco. Deben esterilizarse en estufa a 170°C, por un tiempo mínimo de 60 min. o en autoclave a 120°C durante 15 min. o a 15 PSIA durante 20 min.

6.2.1.2 En el caso de frascos no estériles para muestras con cloro residual libre. Previo a la esterilización agregar 0.1 ml de tiosulfato de sodio al 3% por cada 120 ml de capacidad de los mismos. A continuación proceder como se indica en el numeral 6.2.1.1.

6.2.1.3 La colecta de muestras con alto contenido de metales, incluyendo cobre o zinc (mayor a 1.0 mg/l) los frascos para el muestreo deben contener 0.3 ml de solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) al 15 por ciento (ajustar el pH de la solución a 6.5 antes de su uso) en frasco de 120 ml de capacidad adicionar por separado al frasco de muestreo antes de la esterilización o combinarse con la solución de tiosulfato de sodio antes de la adición.

6.2.2 Para análisis físicos, químicos y radiactivos, de acuerdo a los parámetros a determinar, considerar lo especificado en la tabla 1 del numeral 6.7.

6.3 Procedimiento para toma de muestra.

6.3.1 Para análisis microbiológico.

6.3.1.1 En bomba de mano o grifo.

El agua de los grifos debe provenir directamente del sistema de distribución. No debe efectuarse toma de muestra en grifos que presenten fugas entre el tambor y el cuello, ya que el agua puede correr por la parte exterior del grifo y contaminar la muestra. Deben removerse los accesorios o aditamentos externos como mangueras, boquillas y filtros de plástico o hule antes de tomar la muestra.

6.3.1.1.1 Si la limpieza del grifo seleccionado es dudosa elegir otro grifo. Si se requiere tomar la muestra en el grifo de dudosa limpieza por propósitos especiales del muestreo, debe limpiarse el orificio de salida con una gasa estéril o torunda de algodón impregnada de solución de hipoclorito de sodio con una concentración de 100 mg/l.

6.3.1.1.2 Debe dejarse correr el agua aproximadamente 3 min. hasta asegurarse que el agua que contenían las tuberías ha sido renovada o que la temperatura del agua sea

estabilizada antes de tomar la muestra. Reducir el volumen de flujo para permitir el llenado del frasco sin salpicaduras.

6.3.1.1.3 Colocarse los guantes y cubreboca.

6.3.1.1.4 Cerca del orificio de salida, en el caso de frascos de vidrio con tapón esmerilado y protegidos con papel, deben quitarse simultáneamente el tapón del frasco y el papel de protección, manejándolos como unidad, evitando que se contaminen el tapón, el papel de protección, o el cuello del frasco. Para lo anterior es necesario sostener el tapón o tapa con el esmeril o rosca hacia abajo; en el caso de frascos estériles desechables desprender y eliminar el sello de seguridad y mantener la tapa con la rosca hacia abajo; para el caso de uso de bolsas estériles desprender y eliminar el sello de seguridad de la bolsa.

6.3.1.1.5 Proceder a tomar la muestra sin pérdida de tiempo y sin enjuagar el frasco; se debe dejar el espacio libre requerido para la agitación de la muestra previa al análisis (aproximadamente 10% de volumen del frasco). Efectuada la toma de muestra, deben colocarse el tapón con el papel de protección o la tapa al frasco; en el caso de las bolsas proceder al cerrado hermético.

6.3.1.2 En captación de un cuerpo de agua superficial o tanque de almacenamiento.

6.3.1.2.1 Deben lavarse manos y antebrazos con agua y jabón, y colocarse guantes y cubreboca.

6.3.1.2.2 En el caso de frascos de vidrio con tapón esmerilado quitar únicamente el papel de protección evitando que se contamine, y en el caso de frascos y bolsas estériles desechables, desprender el sello de seguridad.

6.3.1.2.3 Sumergir el frasco en el agua con el cuello hacia abajo hasta una profundidad de 15 a 30 cm, destapar y a continuación girar el frasco ligeramente permitiendo el llenado (en todos los casos debe evitarse tomar la muestra de la capa superficial o del fondo, donde puede haber nata o sedimento y en el caso de captación en cuerpos de agua superficiales, no deben tomarse muestras muy próximas a la orilla o muy distantes del punto de extracción); si existe corriente en el cuerpo de agua, la toma de muestra debe efectuarse con la boca del frasco a contracorriente. Efectuada la toma de muestra debe colocarse el tapón o tapa, sacar el frasco del agua y colocar el papel de protección en su caso. Para el caso en el que se utilice bolsa, sumergirla a la profundidad arriba indicada. Tomar la muestra y cerrar la bolsa bajo el agua, posteriormente sellar ésta fuera del agua.

En el caso de tanques de almacenamiento, si no es posible la toma de muestra como se indica en este punto, debe procederse como se menciona en 6.3.1.4.

6.3.1.3 En pozo profundo.

6.3.1.3.1 Si el pozo cuenta con grifo para toma de muestra, debe procederse como se indica en el numeral 6.3.1.1.

6.3.1.3.2 Si el pozo no cuenta con grifo para toma de muestra, debe abrirse la válvula de una tubería de desfogue, dejarse correr el agua por un mínimo de 3 min. y a continuación se procede como en 6.3.1.1.3 y 6.3.1.1.4.

6.3.1.4 En pozo somero o fuente similar.

6.3.1.4.1 Cuando no es posible tomar la muestra con la extensión del brazo, debe atarse al frasco un sobrepeso usando el extremo de un cordel limpio, o en su caso equipo muestreador comercial.

6.3.1.4.2 Deben quitarse simultáneamente el tapón y el papel de protección, de acuerdo a lo estipulado en el numeral 6.3.1.1.4.

6.3.1.4.3 Proceder a tomar la muestra, bajando el frasco dentro del pozo hasta una profundidad de 15 a 30 cm, evitando que el frasco toque las paredes del pozo.

6.3.1.4.4 Efectuada la toma de muestra, deben colocarse la tapa o el tapón con el papel de protección al frasco, o en su caso sellar la bolsa.

6.3.1.5 En grifo de muestreo o boca de manguera de distribución de cisterna de vehículo:

6.3.1.5.1 Si la toma de muestra se efectúa en grifo, válvula de descarga o boca de la manguera, proceder como se indica en el numeral 6.3.1.1.

6.3.2 Para análisis físico, químico y radiactivo.

El volumen de muestra debe tomarse como se indica en la Tabla 1 de este Apartado.

6.3.2.1 En bomba de mano o grifo del sistema de distribución o pozo profundo.

6.3.2.1.1 Debe dejarse correr el agua aproximadamente por 3 min. o hasta que la temperatura de la muestra sea estable antes de la toma o hasta asegurarse que el agua contenida en la línea ha sido renovada.

6.3.2.1.2 El muestreo debe realizarse cuidadosamente, evitando que se contaminen el tapón, boca e interior del envase; se requiere tomar un poco del agua que se va a analizar, se cierra el envase y agitar fuertemente para enjuagar, desechando esa agua;

se efectúa esta operación dos o tres veces, procediendo enseguida a la toma de muestra.

6.3.2.2 En captaciones de agua superficial, tanque de almacenamiento, pozo somero o fuente similar, debe manejarse el envase siguiendo las indicaciones comprendidas en 6.3.1.2.1. y 6.3.1.2.3.

6.4 Manejo de muestras.

6.4.1 Las muestras tomadas deben colocarse en hielera con bolsas refrigerantes o bolsas de hielo cerradas para su transporte al laboratorio, a una temperatura entre 4 y 10°C, cuidando de no congelar las muestras.

6.4.2 El periodo máximo que debe transcurrir entre la toma de muestra y el inicio del análisis es:

6.4.2.1 Para análisis microbiológico en óptimas condiciones de preservación y transporte hasta 24 horas.

6.4.2.2 Para análisis físicos, químicos y radiactivos el periodo depende de la preservación empleada para cada parámetro como se indica en la Tabla 1 del numeral 6.7.

6.5 Identificación y control de muestras.

6.5.1 Para la identificación de las muestras deben etiquetarse los frascos y envases con la siguiente información:

6.5.1.1 Número de control para identificar la muestra, independientemente del número de registro del laboratorio.

6.5.1.2 Fecha y hora de muestreo.

6.5.2 Para el control de la muestra debe llevarse un registro en formato establecido previamente con los datos anotados en la etiqueta del frasco o envase, así como la siguiente información:

6.5.2.1 Identificación del punto o sitio de muestreo.

6.5.2.2 Temperatura del agua.

6.5.2.3 pH.

6.5.2.4 Cloro residual libre.

6.5.2.5 Tipo de análisis a efectuar.

6.5.2.6 En su caso, reactivo empleado para la preservación.

6.5.2.7 Observaciones relativas a la toma de muestra, en su caso, y

6.5.2.8 Nombre de la persona que realizó el muestreo.

6.6 Selección de puntos de muestreo.

La selección de puntos de muestreo debe considerarse para cada sistema de abastecimiento en particular. Sin embargo, existen criterios que deben tomarse en cuenta para ello. Estos criterios son:

6.6.1 Los puntos de muestreo deben ser representativos de las diferentes fuentes de agua que abastecen el sistema.

6.6.2 Debe haber una distribución uniforme de los puntos de muestreo a lo largo del sistema y, en su caso, considerar los lugares más susceptibles de contaminación:

6.6.2.1 Puntos muertos.

6.6.2.2 Zonas de baja presión.

6.6.2.3 Zonas con antecedentes de problemas de contaminación.

6.6.2.4 Zonas con fugas frecuentes.

6.6.2.5 Zonas densamente pobladas y con alcantarillado insuficiente.

6.6.2.6 Tanques de almacenamiento abiertos y carentes de protección, y

6.6.2.7 Zonas periféricas del sistema más alejadas de las instalaciones de tratamiento.

6.6.3 Los puntos se localizarán dependiendo del tipo de sistemas de distribución y en proporción al número de ramales.

6.6.4 Debe haber como mínimo un punto de muestreo inmediatamente a la salida de las plantas de tratamiento, en su caso.

6.7 Preservación de muestras.

Tabla 1. PRESERVACION DE MUESTRAS

Determinación	Material de envase	Volumen mínimo (ml)	Preservación	Tiempo máximo de almacenamiento
Arsénico	p, v p(A), v(A)	200	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	14 días
Bario	p, v	100	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	28 días
Cianuros	p, v	1000	Adicionar NaOH a pH>12; refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	24 horas
Cloro residual	p, v	50	Analizar inmediatamente	
Cloruros	p, v	200	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	48 horas
Color	p, v	500	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	48 horas
Dureza total	p, v	100	Adicionar HNO ₃ o H ₂ SO ₄ a pH<2 (*)	14 días
Fenoles	p, v PTFE	500	Adicionar H ₂ SO ₄ a pH<2 y refrigerar de 4 a 10°C	Analizar tan pronto sea posible
Fluoruros	P	500	Refrigerar de 4 a 10°C	28 días
Hidrocarburos aromáticos (BTEX)	S	25	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	7 días
Metales en general	p, v (A)	1000	Adicionar HNO ₃ a pH <2	180 días
Mercurio	p(A), v(A)	1000	Adicionar HNO ₃ a pH <2. Refrigerar de 4 a 10°C	5 semanas

Nitratos	p, v	100	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	48 horas
Nitritos	p, v	100	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	
Nitrógeno amoniacal	p, v	500	Adicionar H ₂ SO ₄ a pH<2 y refrigerar de 4 a 10°C	7 días
Olor	V	500	Analizar tan pronto como sea posible. Refrigerar	6 hrs.
pH	p, v	50	Analizar inmediatamente	
Plaguicidas	s	1000	Refrigerar de 4 a 10°C; adicionar 1000 mg/l; de ácido ascórbico, si se detecta cloro residual.	7 días almacena miento máximo será de 40 días
Radiactividad alfa global	p,v	1000	Adicionar HCl o HNO ₃ a pH <2.	180 días
Radiactividad beta global	p,v	1000	Adicionar HCl o HNO ₃ a pH <2.	180 días
Sólidos	p, v	200	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	7 días
Sodio	p, v	100	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	18 días
Sulfatos	p, v	100	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	28 días
Sustancias Activas al Azul de Metileno	p, v	250	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	48 horas
Temperatura	p, v		Determinar inmediatamente	
Trihalometanos	S	25	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	7 días

Turbiedad	p, v	100	Refrigerar de 4 a 10°C y en la oscuridad	24 horas
Yodo	v (ámbar)	50	Analizar inmediatamente	

*Omitir la preservación en caso de que la muestra se analice inmediatamente.

p - plástico

p(A) enjuagado con HNO₃ 1+1

pH - potencial de hidrógeno

s - vidrio enjuagado con solventes orgánicos; interior de la tapa del envase recubierta con teflón

v - vidrio

v(A) enjuagado con HNO₃ 1+1

PTFE tapa de politetrafluoroetileno

BTEX benceno, tolueno, etilbenceno, xileno

7. Concordancia con normas internacionales y mexicanas

Esta Norma Oficial Mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional o mexicana.

8. Bibliografía

8.1 Comisión Nacional del Agua-Secretaría de Salud. 1996. Manual de Muestreo y Determinación de Cloro Residual Libre. Primera Edición. México, D.F.

8.2 Organización Mundial de la Salud. 1995. Guías para la Calidad del Agua Potable. Volumen 1. Recomendaciones. Segunda Edición. Ginebra. Págs. 26-30; 137-150; 183; 187.

8.3 SEMARNAP. 1992. Ley de Aguas Nacionales. Diario Oficial de la Federación-diciembre. México, D.F. Artículo 119 fracciones VI, VII, XIII.

8.4 SECOFI. 1992. Guía para la Redacción, Estructuración y Presentación de las Normas Oficiales Mexicanas-Proyecto de Revisión. México, D.F.

8.5 Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. Comisión Nacional del Agua. SARH. 1991. Manual No. 6 1a. Edición. Págs. 10-11.

8.6 Secretaría de Salud. 1988. Reglamento de la Ley General de Salud en Materia de Control Sanitario de Actividades, Establecimientos, Productos y Servicios. Diario Oficial de la Federación-18 de enero. México, D.F. Artículo 214 fracciones I y V, pág. 27; artículo 216, pág. 27; artículos 218, 222 y 224.

8.7 Francisco Unda Opazo. 1967. Ingeniería Sanitaria Aplicada a la Salud Pública. UTEHA. Santiago, Chile. Págs. 93-99; 176-184.

8.8 APHA. AWWA. WPCF. Standard Methods for the Examination of Water of Wastewater.

9. Observancia de la Norma

La vigilancia del cumplimiento de esta Norma Oficial Mexicana corresponde a la Secretaría de Salud y a los Gobiernos de las Entidades Federativas en sus respectivos ámbitos de competencia.

México, D.F., a 27 de junio de 2003.- El Presidente del Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario, Ernesto Enríquez Rubio.- Rúbrica.

5.2. Anexo 1: Muestreo



Pozo profundo 1 para abastecimiento de agua potable



Pozo profundo 2 para abastecimiento de agua potable



Pozo profundo 3 para abastecimiento de agua potable



Pozo profundo 4 para riego



Pozo profundo 5 para riego



Pozo noria 6



Pozo noria 7



Pozo noria 8



Pozo noria 9

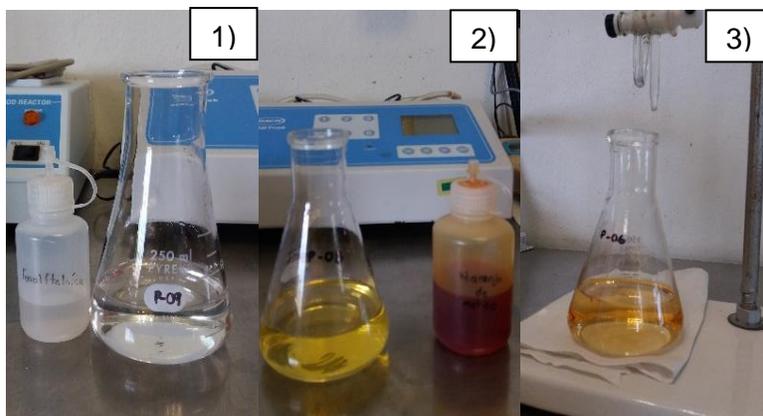


Pozo noria 10

5.3. Anexo 2 Metodología de Laboratorio

NMX-AA-036-SCFI-2001

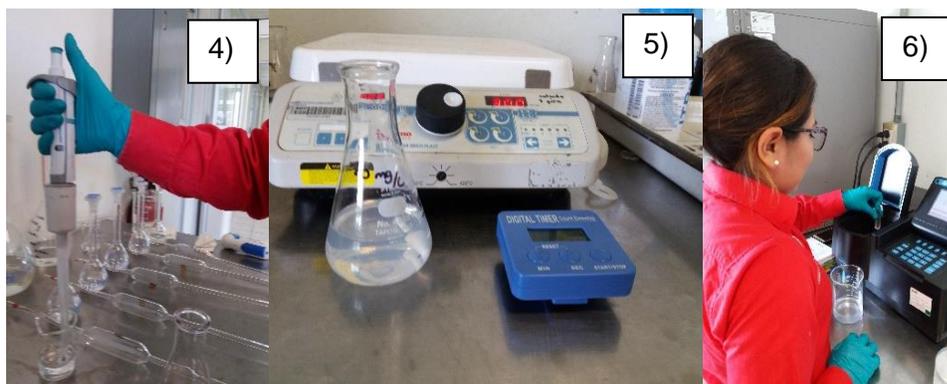
Análisis de agua - determinación de acidez y Alcalinidad en aguas naturales, residuales y Residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-036-1980)



1) Muestra con el indicador fenolftaleína, 2) con indicador anaranjado de metilo y 3) Vire de la muestra al agregar ácido clorhídrico (HCl) con una concentración 0.14N

NMX-AA-074-SCFI-2014

Análisis de agua - medición del ion sulfato en Aguas naturales, residuales y residuales Tratadas – método de prueba - (cancela a la NMX-AA-074-1981).



4) Preparación de muestra para sulfatos 100 ml, 5) se agrega cloruro de bario a la muestra y se agita por un minuto, 6) se vacía la muestra en una celda para medir la turbiedad.

NMX-AA-079-SCFI-2001

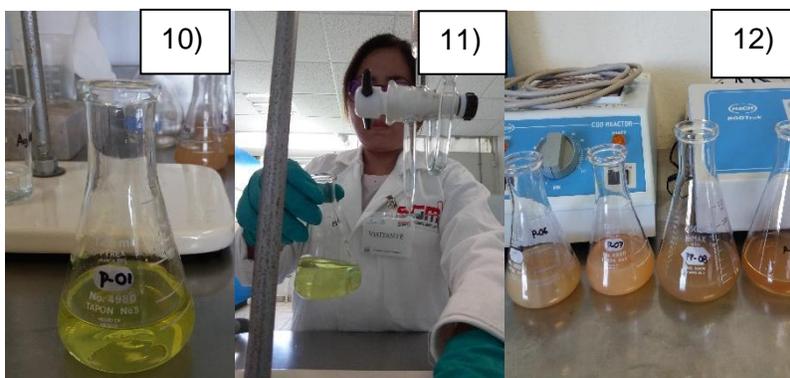
Análisis de aguas -determinación de nitratos en Aguas naturales, potables, residuales y Residuales tratadas - método de prueba (cancela a la MNX-AA-079-1986)



7) muestra de 10 ml, 8) gradilla de tubos de reacción con las 10 muestras, testigo y patrones, 9) muestra con contenido alto de nitratos (método sulfato de brucina).

NMX-AA-073-SCFI-2001

Análisis de agua - determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba (cancela a la NMX-AA-073-1981)



10) 100ml de muestra con indicador de cromato de potasio, 11) Valoración de la muestra con la disolución con nitrato de plata, 12) Vire de la muestra de color amarillo a naranja.

NMX-AA-051-SCFI-2001

Análisis de agua - determinación de metales por Absorción atómica en aguas naturales, potables, Residuales y residuales tratadas - método de Prueba (cancela a la NMX--051-1981)



13) Preparación de la muestra para digestión, 14) horno de microondas para digestión de la muestra a 170°C en una rampa de 25 minutos, 15) Lectura de las muestras en ICP-masas para 32 metales

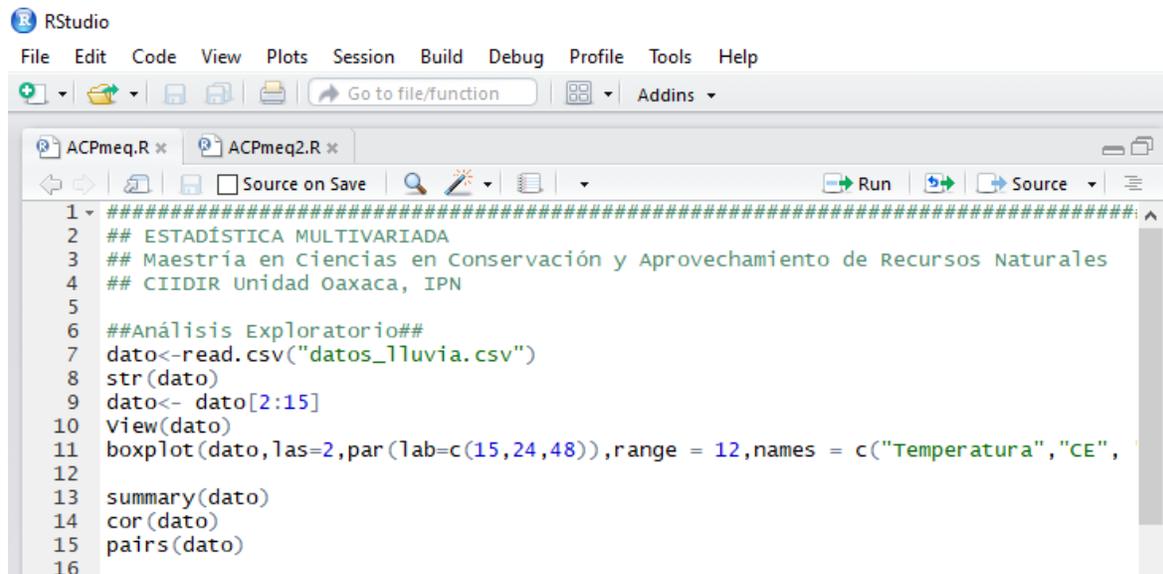
5.4. Anexo 3 Resultados de los análisis en laboratorio.

ID	N° de control	Bicarbonatos como CaCO ₃ en mg/L	Cloruros (mg/L)	Nitratos (mg/L)	Sulfatos (mg/L)	Al (mg/L)
P-01	269074	367.2	43.67	0.14	108.00	0.01
P-02	269075	265.2	53.60	<0,05	139.67	0.02
P-03	269076	423.3	44.67	3.04	27.13	0.001
P-03 DUPL	269077	418.2	42.68	3.05	27.30	0.001
P-04	269078	260.1	39.70	0.17	64.83	0.01
P-05	269079	341.7	71.47	<0,5	319.33	0.001
P-06	269080	443.7	118.12	1.45	20.27	0.001
P-07	269081	331.5	81.39	0.13	15.44	0.01
PP-08	269084	198.9	29.78	<0,05	13.98	0.001
P-09	269082	147.9	12.90	<0,05	10.44	0.001
P-10	269083	255	53.60	<0,05	21.89	0.11
ID	Sb(mg/L)	As(mg/L)	Ba(mg/L)	Be(mg/L)	Bi(mg/L)	Cd(mg/L)
P-01	0.00002	0.001	0.57	0.00001	0.00001	0.00004
P-02	0.00002	0.0002	0.42	0.00001	0.00001	0.00004
P-03	0.00002	0.005	0.98	0.00001	0.00001	0.00004
P-03 DUPL	0.00002	0.005	0.98	0.00001	0.00001	0.00004
P-04	0.00002	0.002	0.33	0.00001	0.00001	0.00004
P-05	0.00002	0.0002	0.07	0.00001	0.00001	0.00004
P-06	0.00002	0.0002	0.06	0.00001	0.00001	0.00004
P-07	0.00002	0.0002	0.14	0.00001	0.00001	0.00004
PP-08	0.00002	0.0002	0.14	0.00001	0.00001	0.00004
P-09	0.00002	0.0002	0.15	0.00001	0.00001	0.00004
P-10	0.00002	0.0002	0.07	0.00001	0.00001	0.00004
ID	Ca(mg/L)	Co(mg/L)	Cu(mg/L)	Cr(mg/L)	Sc(mg/L)	Sn(mg/L)
P-01	105.2	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-02	93.53	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-03	113.82	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-03 DUPL	114.97	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-04	72.92	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-05	117.12	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-06	119.41	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-07	94.95	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
PP-08	84.99	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006
P-09	73.05	0.000003	0.01	0.002	0.0001	0.00006
P-10	59.45	0.000003	0.0001	0.00006	0.0001	0.00006

ID	Sr(mg/L)	P(mg/L)	Fe(mg/L)	Mg(mg/L)	Mn(mg/L)	Mo(mg/L)
P-01	1.63	0.75	5.99	38.11	2.15	0.0002
P-02	1.02	0.42	4.58	30.34	1.6	0.0002
P-03	1.91	0.04	0.009	49.95	0.14	0.0002
P-03 DUPL	1.93	0.03	0.009	48.98	0.14	0.0002
P-04	1.37	0.24	0.76	29.32	0.67	0.0002
P-05	1.22	0.18	8.72	49.37	1.86	0.0002
P-06	1.7	0.21	0.1	67.83	1.41	0.0002
P-07	1.56	0.16	0.61	53.21	3.17	0.0002
PP-08	1.2	0.05	5.74	47.65	0.81	0.0002
P-09	0.97	0.05	2.34	35.13	0.94	0.0002
P-10	0.69	0.06	0.49	26.53	0.5	0.0002
ID	Ni(mg/L)	Ag(mg/L)	Pb(mg/L)	K(mg/L)	Se(mg/L)	Na(mg/L)
P-01	0.00007	0.0001	0.0001	2.22	0.0007	63.76
P-02	0.00007	0.0001	0.0001	3.77	0.0007	69.06
P-03	0.00007	0.0001	0.0001	3.31	0.0007	46.46
P-03 DUPL	0.00007	0.0001	0.0001	3.36	0.0007	45.75
P-04	0.00007	0.0001	0.0001	2.24	0.0007	49.99
P-05	0.00007	0.0001	0.0001	3.91	0.0007	114.29
P-06	0.00007	0.0001	0.0001	5.53	0.0007	116.74
P-07	0.00007	0.0001	0.0001	4.01	0.0007	84.37
PP-08	0.00007	0.0001	0.0001	2.91	0.0007	70.8
P-09	0.00007	0.0001	0.0001	2.52	0.0007	62.09
P-10	0.00007	0.0001	0.0001	2.95	0.0007	51.97
ID	Tl(mg/L)	Te(mg/L)	Ti(mg/L)	W(mg/L)	U(mg/L)	V(mg/L)
P-01	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.00001	0.00006
P-02	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.00001	0.00006
P-03	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.002	0.027
P-03 DUPL	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.002	0.027
P-04	0.000007	0.0003	0.04	0.00008	0.00001	0.01
P-05	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.00001	0.00006
P-06	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.001	0.007
P-07	0.000007	0.0003	0.03	0.00008	0.001	0.00006
PP-08	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.00001	0.00006
P-09	0.000007	0.0003	0.02	0.00008	0.00001	0.00006
P-10	0.000007	0.0003	0.07	0.00008	0.00001	0.002

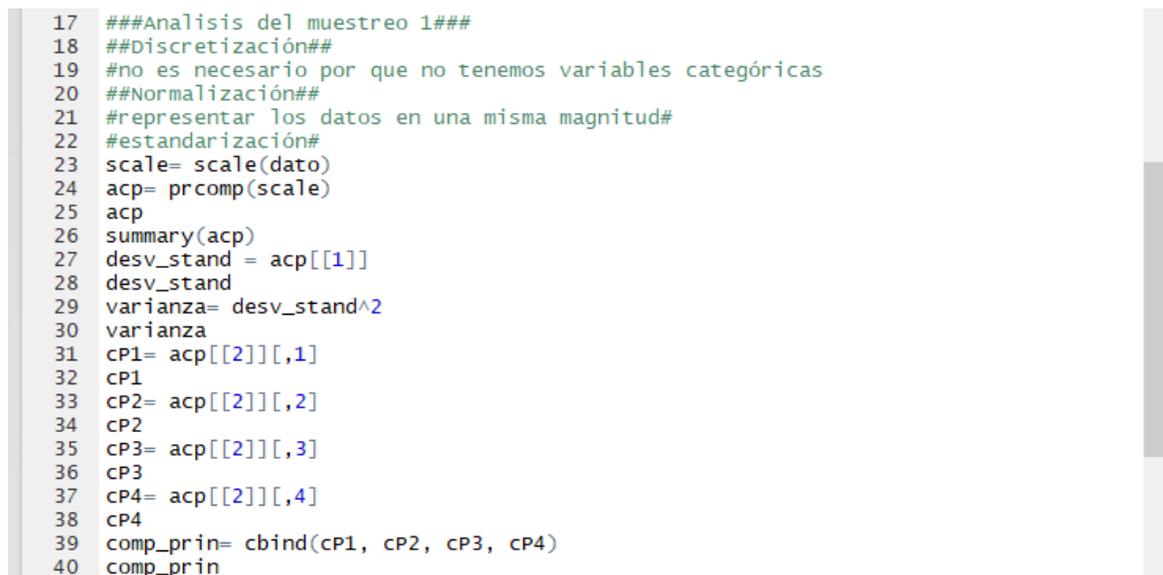
5.5 Anexo 4: Algoritmo R

El programa R cuenta con cuatro ventanas en la primera se pueden visualizar el algoritmo, en la segunda se observan los resultados de los comandos ejecutados, la tercera se observan las variables y en la cuarta se muestran los gráficos. Para realizar los cálculos en el software R se utilizó el siguiente algoritmo con una base de datos guardada en formato CSV delimitado por comas, sin espacios en ceros ni N/A, en unidades de meq/L.



```
RStudio
File Edit Code View Plots Session Build Debug Profile Tools Help
Go to file/function Addins
ACPmeq.R x ACPmeq2.R x
Source on Save Run Source
1 #####
2 ## ESTADÍSTICA MULTIVARIADA
3 ## Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales
4 ## CIIDIR Unidad Oaxaca, IPN
5
6 ##Análisis Exploratorio##
7 dato<-read.csv("datos_lluvia.csv")
8 str(dato)
9 dato<- dato[2:15]
10 View(dato)
11 boxplot(dato,las=2,par(lab=c(15,24,48)),range = 12,names = c("Temperatura","CE",
12
13 summary(dato)
14 cor(dato)
15 pairs(dato)
16
```

Primero asignamos un nombre a la base de datos, seleccionamos las columnas que se utilizaron en el cálculo. Se realizó un gráfico de diagramas de cajas utilizando la función `boxplot` y con la función `summary` muestra el resumen del análisis calculando las medias y los cuartiles de la matriz de datos. La función `cor` es para conocer la correlación de la matriz.



```
17 ###Análisis del muestreo 1###
18 ##Discretización##
19 #no es necesario por que no tenemos variables categóricas
20 ##Normalización##
21 #representar los datos en una misma magnitud#
22 #estandarización#
23 scale= scale(dato)
24 acp= prcomp(scale)
25 acp
26 summary(acp)
27 desv_stand = acp[[1]]
28 desv_stand
29 varianza= desv_stand^2
30 varianza
31 cP1= acp[[2]][,1]
32 cP1
33 cP2= acp[[2]][,2]
34 cP2
35 cP3= acp[[2]][,3]
36 cP3
37 cP4= acp[[2]][,4]
38 cP4
39 comp_prin= cbind(cP1, cP2, cP3, cP4)
40 comp_prin
```

Una vez estandarizados los datos se utilizó la función `prcomp` para realizar el análisis de componentes principales y se nombró cada objeto para observar las variables que conforman cada componente. Nombramos al objeto `eig` para calcular los eigenvalores, y el objeto `vari` para la varianza contenida en cada componente.

Se instalaron la librerías `ade4`, `devtools` y `ggbiplots` para realizar los gráficos de barras y circulares.

```
43 # Standard deviations: desviación estándar de los componentes principales (la ra
44 acp$sdev
45 # Rotation: matriz de cargas. Las columnas son los eigenvectores.
46 acp$rotation
47 # Muestra la media original de cada variable. FALSE si no se usa el argumento
48
49 ## Exploremos la variación retenida por cada componente principal
50 eig <- (acp$sdev)^2 ; eig # Cálculo de los eigenvalores
51
52 vari <- eig*100/sum(eig); vari # Varianza contenida en cada componente (en porcer
53
54 cumvar <- cumsum(vari); cumvar # Varianza acumulada
55
56 ## Se pueden juntar todos los datos de variación
57
58 var.dato <- data.frame(eig = eig, vari = vari, cumvar = cumvar); var.dato
59
60
61 #Grafico sin color
62 install.packages(ade4)
63 library(ade4)
64 s.corcircle(comp_prin[,-3], sub="cP1 y cP2", possub = "topright")
65
66 ##Gráficos
67 barplot(vari, ylab="Porcentaje de variación retenida", xlab="Componente", names.a
68 screeplot(acp) # Un gráfico análogo pero con valores de varianza en lugar de porc
69
70
71 install.packages("devtools") # instala devtools
72 library(devtools) # activa el paquete
73
74 install_github("vqv/ggbiplot") # instala otros paquetes requeridos
75
76
77 library(ggbiplot) # activa el paquete
78
79 #diagramas de cajas
80 g = ggbiplot(acp, obs.scale = 1, var.scale = 1, ellipse = TRUE, circle = TRUE)
81 g = g + scale_color_discrete(name = '')
82 g = g + opts(legend.direction = 'horizontal', legend.position = 'top')
83
84 print(g)
85
```