

IDENTIFICACIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS E HIDROGEOQUÍMICAS DE DEL ACUÍFERO MORELIA-QUERÉNDARO, MICHOACÁN, MÉXICO.

Juan Rodrigo González-Sosa¹, Joel Hernández Bedolla², Sonia Tatiana Sánchez Quispe³, Marco Antonio Martínez Cinco⁴

^{1,2,3,4} Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Avenida Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, C.P. 58030, Morelia, Michoacán de Ocampo

¹1340099d@umich.mx

RESUMEN

Diferentes parámetros de calidad del agua son de importancia en las aguas subterráneas ya que condicionan el tipo de agua, puede ser proveniente de fuentes contaminantes o por composición natural de la roca. En el presente estudio se interpretaron datos fisicoquímicos e isotópicos de 69 muestras de agua colectadas en una campaña de muestreo de febrero de 2021 en el municipio de Morelia, Michoacán, México. Los objetivos de esta investigación son: (1) identificar los principales procesos que rigen la geoquímica del agua subterránea del municipio de Morelia, (2) evaluar el estado actual de los recursos hídricos subterráneos mediante las composiciones hidrogeoquímicas e isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) y (3) proporcionar datos de referencia para estudios futuros. Se realizó un análisis multivariante que determinó 3 grupos que demuestran química similar entre las muestras mediante un análisis de conglomerado jerárquico (HCA) y análisis de componentes principales (PCA) que en los tres primeros factores se obtuvo un 85.6 % de variación explicada. Por medio del diagrama de Piper se identificaron principalmente dos tipos de aguas, bicarbonatada magnésica/cálcica y bicarbonatada sódica. Además, los isótopos estables de la molécula del agua ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) demuestran que principalmente el agua subterránea proviene de fuentes meteóricas.

Palabras clave

Hidrogeoquímica, Isótopos, Agua subterránea

1. INTRODUCCIÓN

El agua subterránea es importante dentro de los recursos hídricos. Se utiliza como recurso para usos domésticos, industriales y agrícolas cuando el agua superficial no es suficiente para las distintas actividades humanas. Existen procesos naturales que controlan la calidad del agua subterránea. Sin embargo, el efecto de la contaminación ha contribuido al deterioro del agua. Por lo tanto, es importante entender los procesos que ocurren en el agua subterránea y así evaluar los efectos que causan las actividades humanas [1]. La composición química del agua subterránea está influenciada por las interacciones con el material geológico en que se encuentra en la zona [2] además de las actividades antropogénicas que se desarrollen en las zonas de recarga. Las características hidrogeoquímicas pueden variar dependiendo del tipo de acuífero, su litología, recarga, grado de confinamiento, vulnerabilidad y uso del suelo,

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

características que pueden ser evidenciadas por medio de la caracterización hidrogeoquímica en espacial y temporalmente [2].

En México, 90 millones de habitantes se abastecen de agua proveniente de los acuíferos [3] la importancia del agua subterránea en México queda de manifiesto derivado de que representa el 64% del volumen para abastecimiento público, el 33% del destinado al uso agropecuario y el 24% del que utiliza la industria autoabastecida. Cuando se supera el límite máximo permitido de NO_3^- en agua para consumo humano (50 mg / L como NO_3^-) establecido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [4] produce efectos nocivos sobre la salud, además en cuestión ambiental provoca la eutrofización, el cual promueve el aumento en la densidad del fitoplancton y produce cambios en la diversidad de un sistema de agua, generando una pérdida de la calidad de la misma.

Diversos estudios han demostrado que utilizar en conjunto las propiedades geoquímicas de aguas subterráneas y los isótopos estables de la molécula del agua ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) son el instrumento más eficaz y poderoso disponible para estimar la vulnerabilidad, la sostenibilidad y la calidad de los recursos hídricos. La disolución de iones en el agua puede ser utilizada para mostrar los procesos que controlan la calidad del agua y son útiles para la evaluación de la relación entre la mineralogía de un acuífero y la composición química del agua subterránea [1]. Un enfoque para comprender la química de las muestras de agua consiste en investigar las relaciones estadísticas entre sus constituyentes disueltos y los parámetros ambientales, como la litología, utilizando estadísticas multivariantes [5]. Las técnicas estadísticas multivariantes, como el análisis de conglomerados [6], pueden proporcionar una potente herramienta para analizar los datos de las muestras de agua. Estos métodos pueden utilizarse para analizar los datos de calidad del agua y determinar si las muestras pueden agruparse en poblaciones distintas (grupos) que puedan ser significativas en el contexto químico, así como desde un punto de vista estadístico.

1.1. ÁREA DE ESTUDIO

El municipio de Morelia es la capital del estado de Michoacán el cual ocupa 3% del territorio nacional, que lo ubica en el lugar 16 del país (México). De acuerdo con el instituto municipal de planeación, Morelia se localiza al nororiente de Michoacán Figura 1, a una altitud promedio de 1,920 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.). Morelia se ubica en el antiguo valle de Guayangareo, tiene una extensión de 25 km de oriente a poniente y de 15 km del norte al sur. Rodeando a la ciudad se encuentran los volcanes de Atécuaro y Punhuato de edad Mioceno-Plioceno y los volcanes Quinceo-Las Tetillas y El Águila de edad Cuaternaria. Estos últimos forman parte del Cinturón Volcánico Mexicano.

1.2. GEOLOGÍA

La Ciudad de Morelia se encuentra localizada en una zona donde se presentan rocas volcánicas y sedimentarias de dos provincias geológicas importantes: las secuencias volcánicas de la Sierra de Mil Cumbres relacionada a la Sierra Madre Occidental, y vulcanismo y tectonismo del Cinturón Volcánico Mexicano [7], se localiza en una subcuenca fluvio-lacustre comprendida dentro de la cuenca del Lago de Cuitzeo. Esta zona se caracteriza por la presencia de actividad sísmica y volcánica relacionada a numerosas estructuras activas con desarrollo e importancia regional, el caso más espectacular es la falla Acambay - Morelia [8]. La ciudad presenta diferentes estructuras con fenómeno de subsidencia-falla geológica-creep (ligado a sobreexplotación de acuíferos) con una media de

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

desplazamientos verticales, medidos en 1996, del orden de 4 a 6 cm/año en promedio [9] y la presencia de fallas potencialmente sísmicas (La Colina, La Paloma y Tarímbaro).

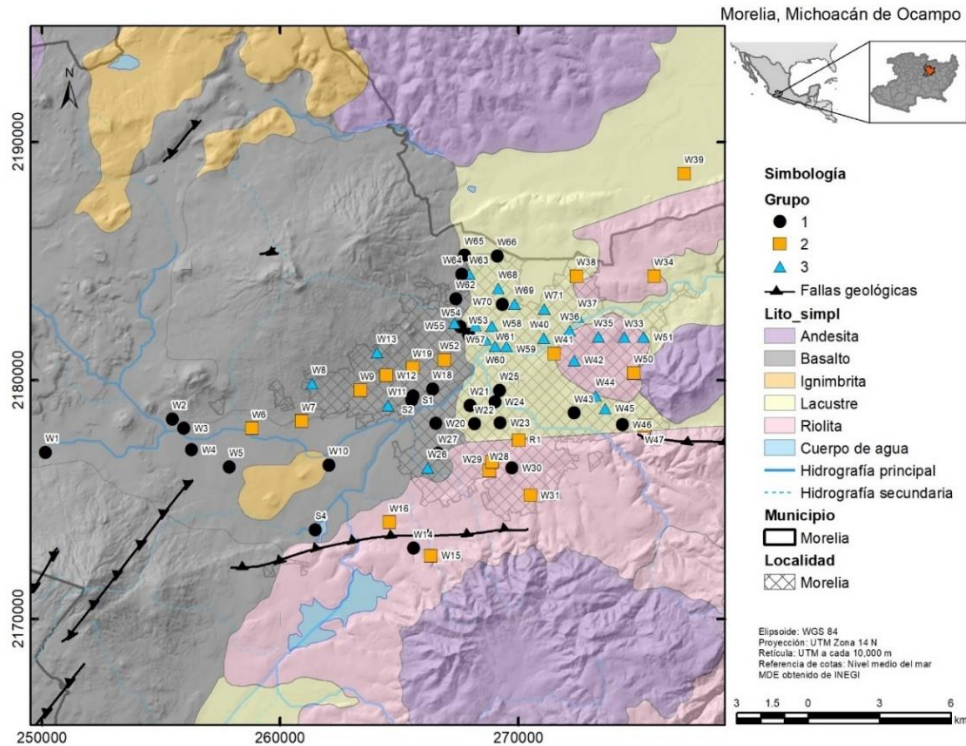


Figura 1. Geología regional y ubicación espacial de las muestras en la zona de estudio. Nota: etiquetas W para pozos, S para manantiales y R para agua superficial.

2. METODOLOGÍA

2.1. RECOLECCIÓN DE MUESTRAS

Se realizó una campaña de muestreo donde se colectaron 76 sitios, donde 69 corresponden a pozos de producción de agua subterránea, 4 a muestras de manantiales y el afluente de 1 planta potabilizadora de agua en febrero de 2021 lo que representa la época de sequía. Los lugares se seleccionaron de acuerdo a criterios, como lo son la distribución geográfica, para cubrir la mayor parte posible y no tomar muestras de pozos que se encuentren relativamente cercanos entre sí. Los pozos se purgaron hasta que las mediciones de pH y la conductividad eléctrica se estabilizaron antes de recoger la muestra de agua subterránea. Parámetros de campo como la temperatura (T), el pH, el oxígeno disuelto (DO), la conductividad eléctrica (EC), los sólidos disueltos totales (TDS) y el potencial óxido-reducción (ORP) se determinaron in situ utilizando un equipo multiparamétrico precalibrado de la marca Hanna (HI 98194). Las especies de carbonatos (HCO_3^-) se determinaron en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos Geotérmicos del Instituto de Geofísica, Unidad Michoacán, mediante la técnica de titulación volumétrica con indicador visual. Cada muestra de agua se filtró utilizando una membrana de celulosa de acetato de $0.45 \mu\text{m}$ y se depositó a un recipiente de polietileno de baja densidad prelavado y se almacenó a 4°C durante el traslado para el análisis de laboratorio.

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

Las concentraciones de los iones mayoritarios se determinaron por cromatografía iónica con sistema de supresor. Los isótopos estables de la molécula del agua ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) se determinaron por medio de la técnica Espectroscopía de Absorción Láser de Intracavidad (CRDS), utilizando un equipo Picarro L2130i, con vaporizador de alta precisión; dicho equipo se localiza en el Laboratorio de Geoquímica de Fluidos Geotérmicos (L-GFG), del Instituto de Geofísica, Unidad Michoacán. Los Materiales de Referencia Certificados (MRC) empleados fueron VSMOW2 (Vienna Standard Mean Ocean Water, RM 8535a) y GRESP (Greenland Summit Precipitation water). Las muestras y los MRC fueron leídas 7 veces de 3 viales diferentes y en diferentes días.

2.2. ANÁLISIS DE DATOS

Para llevar un control de calidad del trabajo analítico en la química del recurso hídrico, el cálculo del balance de iones resulta un procedimiento simple, preciso y cuyos datos son fáciles de interpretar; el mismo que provee una medida clara de la calidad analítica y, en algunos casos, permite ubicar errores analíticos al comparar los balances y datos de regresión inter-iones [10]. Se estimó el porcentaje de error mediante la ecuación del balance iónico (1) para comprobar el balance de cargas para las 76 muestras analizadas durante la campaña de muestreo de febrero de 2021. La electroneutralidad de los resultados muestra un balance aceptable para la mayoría de los sitios de muestreo. Los sitios W17 (*Lomas del Valle*), W32 (*Ciudad Industrial II*), W48 (*Jardines de Rincón*), W49 (*Mil cumbres*), S3 (*San Miguel del Monte*), W56 (*Infonavit Quinceo*) y W67 (*La Palma*) presenta un valor superior al porcentaje aceptable de error, el cual es $\pm 12\%$. Esto como consecuencia de un error de medición o a la influencia de otros cationes. Quedando así con 69 muestras en total con las cuales se trabajó la hidrogeoquímica.

$$\% \text{ Error} = \frac{\sum \text{Cationes} - \sum \text{Aniones}}{\sum \text{Cationes} + \sum \text{Aniones}} * 100 \quad (1)$$

El análisis estadístico multivariante es una técnica comúnmente utilizada para la clasificación de las aguas subterráneas y proporciona información sobre las relaciones entre los diferentes parámetros hidroquímicos para un conjunto dado de muestras de aguas subterráneas. En esta investigación, se llevaron a cabo dos métodos estadísticos multivariantes utilizando el software Minitab versión 20.3 [11]: un análisis de conglomerados jerárquico (HCA) y un análisis de componentes principales (PCA). El HCA y el PCA se aplican a un subgrupo del conjunto de datos hidrogeoquímicos completo. El conjunto de datos utilizado en este análisis constituye una matriz de datos de 69 sitios de muestreo por ocho parámetros químicos. Las variables seleccionadas incluyen los aniones y cationes mayoritarios Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , excluyendo los parámetros de campo y los isótopos estables de la molécula del agua $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ como se ha realizado en algunos trabajos [12], [13]. Usualmente, la estructura de la mayoría de los parámetros químicos no sigue una distribución normal; por lo tanto, para evitar correlaciones erróneas, se aplicó una técnica de datos composicionales, a través de una transformación logarítmica centrada (clr). Esta transformación consiste en dividir cada componente (x) por la media geométrica (g(X)) de todas las variables, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{clr}(x_i) = \ln \frac{x_i}{g(X)} \quad (2)$$

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

Una vez transformados los datos, se realizó el HCA para determinar grupos significativos de muestras de agua mediante el método de vinculación de Ward [14]. La diferencia de las variables entre los grupos se comparó mediante una prueba de análisis de varianza (ANOVA) en un nivel de significancia de $p < 0.05$. Después de realizar el HCA, se implementó un PCA para extraer variables e inferir los principales factores naturales o antropogénicos controlando la variación de cada grupo de aguas subterráneas. El método de rotación normalizada varimax se aplicó como rotación factorial para lograr una mejor distribución de pesos de los datos geoquímicos [15], [16].

3. RESULTADOS

Los resultados detallados obtenidos de la Los HCA se muestran en la Figura 2. De acuerdo con estos resultados, las muestras de agua se clasificaron en tres grupos definidos por sus similitudes estadísticas. La línea horizontal discontinua (fenotipo) se utilizó para definir los tres grupos de muestras. Los dos primeros eigenvectores (PC1 y PC2) del PCA son representado en la Figura 3a, que incluye las puntuaciones de cada sitio de muestreo en ambos componentes principales, que en conjunto explicaron el 64.9% de la varianza total en el conjunto de datos. El primer y segundo cuadrante (I y II) de la Figura 3a está ubicado en la dirección del vector de NO_3^- , lo que indica que esta área (grupo 1) existe un aumento de la concentración de NO_3^- . Ambos cuadrantes se asocian con fuentes de contaminación del agua subterránea derivadas de las aguas residuales domésticas, así como fertilizantes naturales como estiércol, que concuerda con el uso del suelo de la zona. Los cuadrantes III y IV en la Figura 3a representan las puntuaciones positivas de PC1, que corresponden a la mayor cantidad de HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ y K^+ asociado a una zona de transición principalmente en los grupos 2 y 3. Los valores de pH variaron de 6.68 a 8.27 con un valor medio de 7.44, lo que indica una alcalinidad débil. La temperatura oscila entre 16.17 y 34.31 °C. Los valores de oxígeno disuelto (DO) y sólidos disueltos totales (TDS) tuvieron un rango de 1.48-5.52 mg/L y 85.0-871.0 mg/L, respectivamente. Los valores de TDS no superaron el límite permitido (1000 mg/L) para la norma de agua potable propuesto por la Organización Mundial de la Salud (OMS) [4]. Las concentraciones medias de cationes y aniones siguieron el orden $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ y $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. El catión y anión dominantes fueron el Na^+ (2.17-270.91 mg/L) y los HCO_3^- (81.0-1041.0 mg/L) en el sistema de aguas del área de estudio. En el grupo 1 se localiza las muestras con mayor concentración de NO_3^- , siendo específicamente el sitio W25 localizado en la zona centro de estudio el que registro una concentración de 25.5 mg/L superando el límite recomendado por la OMS (10 mg/L) y la normatividad mexicana [17] la cual establece 11 mg/L como límite. Los valores de CE variaron en todos los grupos de 2.9 a 1,744 $\mu\text{S}/\text{cm}$; el grupo 3 tuvo una media de 811.65 $\mu\text{S}/\text{cm}$, que fue significativamente superior ($p < 0.01$) a la de los grupos 1 y 2, las cuales fueron comparadas mediante la prueba HSD de Tukey-Kramer.

Las relaciones isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, expresadas en desviación en ‰ respecto al patrón VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), $\delta^{18}\text{O}$, obtenidas en muestras colectadas en 65 pozos, presentan un rango de variación desde -22.04 ‰ hasta -5.98 ‰, es decir 16.06 ‰ de diferencia, y para $\delta^2\text{H}$ de -167.2 ‰ hasta -38.85 ‰ a una cota promedio de 1930 m.s.n.m., la menor cota corresponde al sitio W39 con 1850 m.s.n.m., y la mayor al sitio W1 con una altitud de 2098 m.s.n.m. La Figura 3b muestra los valores de $\delta^{18}\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ frente a $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$, que se encuentran en la tendencia de la línea de agua meteórica global (GMWL; [18]), lo que sugiere que su origen es meteórico y que las aguas no han sufrido algún proceso de

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

fraccionamiento importante. En la Figura 4 se observa el diagrama de Piper generado con los datos químicos de las muestras colectadas y de forma general se encontraron dos tipos de agua, la bicarbonatada cálcica y/o magnésica ($\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$) para la mayoría de las muestras y la bicarbonatada sódica ($\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$). Eso indica que el tipo de agua encontrada en los sitios de muestreo es de baja mineralización, baja alcalinidad, y con un corto tiempo de permanencia en el acuífero.

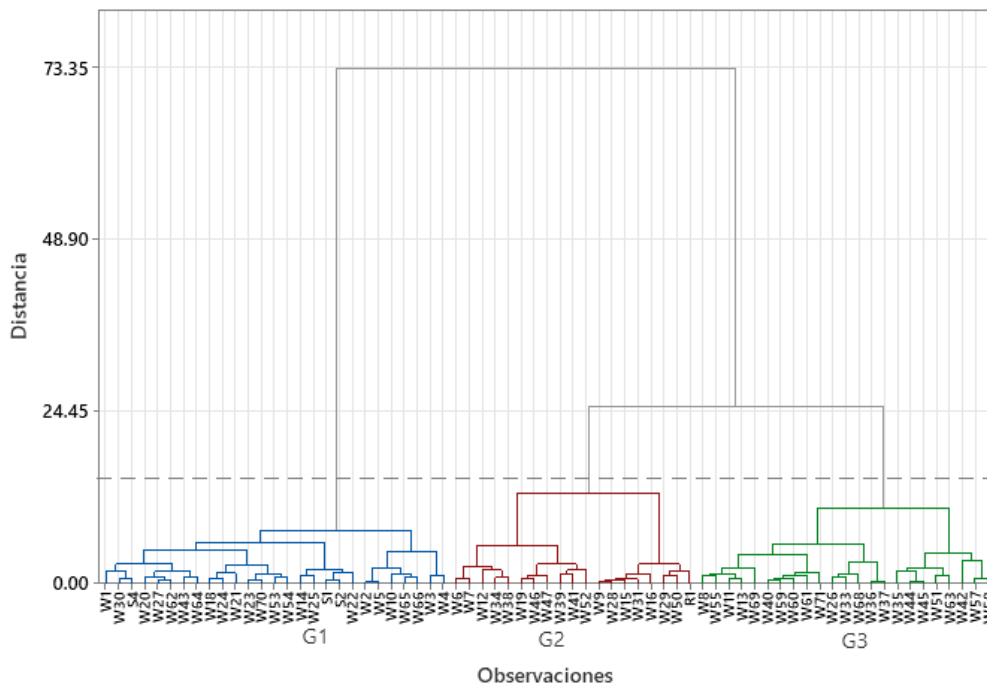


Figura 2. Dendrograma derivado con HCA utilizando el conjunto de datos de la química del agua e isotopos estandarizados para la campaña de muestreo de febrero de 2021.

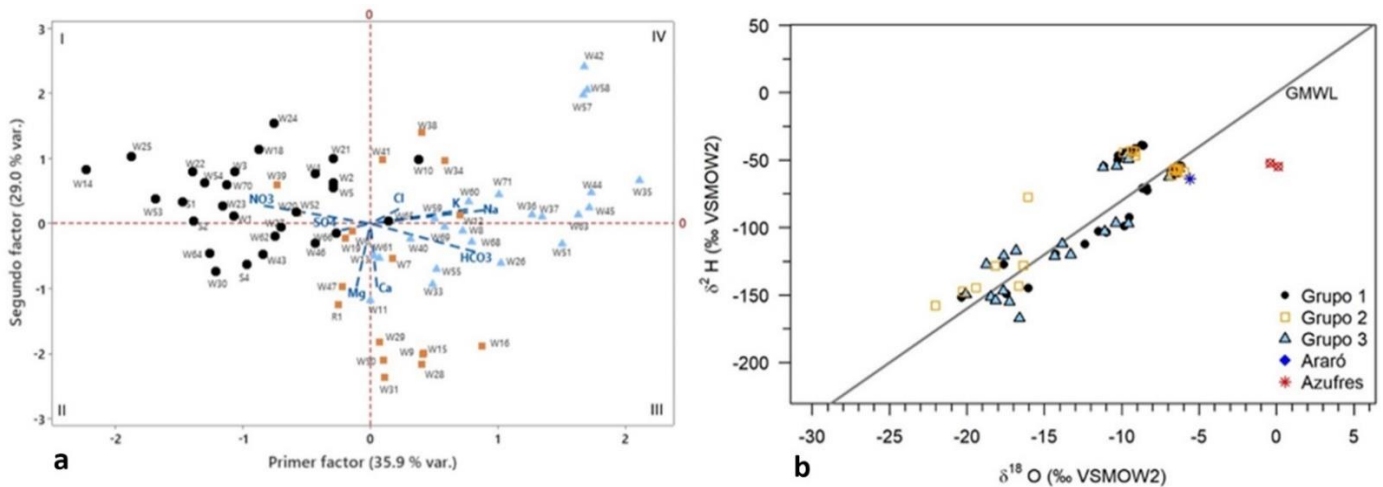


Figura 3. a) Representación del análisis de componentes principales (PC1 y PC2) de las variables químicas de muestras colectadas en febrero de 2021; b) Valores de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ en los sitios de muestreo de la zona de estudio; Las muestras Araró y los Azufres fueron tomadas solo como referencia visual del trabajo [19].

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

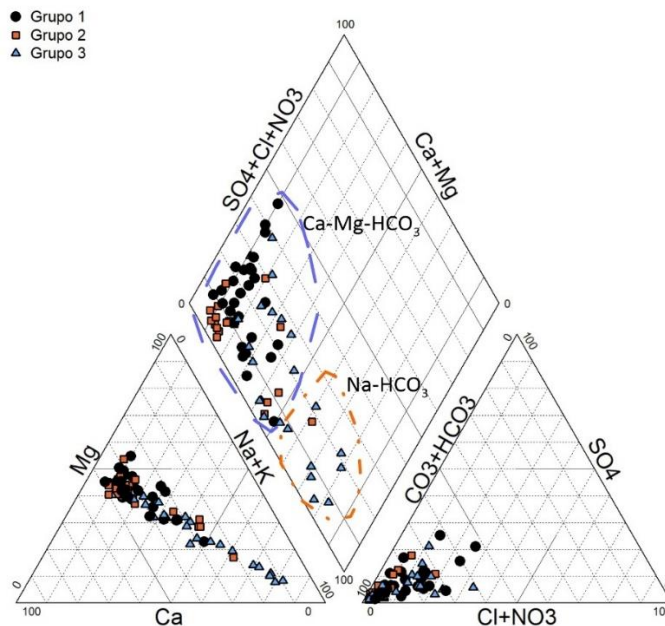


Figura 4. Diagrama de Piper.

4. CONCLUSIONES

La recarga al acuífero procede de agua de lluvia local correspondiente a la facie Ca^{2+} - Mg^{2+} - HCO_3^- característica de agua de baja mineralización y con un corto tiempo de permanencia en el acuífero. Los isótopos ambientales son consistentes con los parámetros fisicoquímicos e iones mayores en relación al origen meteórico del agua subterránea y sus posteriores procesos de circulación e interacción antrópica. Por lo anterior, el modelo conceptual queda descrito como un sistema dominado por la presencia de flujos subterráneos someros y circulación rápida, con cortas distancias entre la recarga y la descarga, y en muchos algunos casos mostrando contaminación de las aguas (fundamentalmente indicada por la concentración del ion NO_3^-) en las zonas próximas a las áreas urbanas.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo de beca otorgada al primer autor de esta investigación; al Programa de Cátedras CONACYT y al Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica de la UNAM por los recursos económicos proporcionados; al apoyo logístico de Organismo Operador de Agua Potable Alcantarillado y Saneamiento de Morelia (OOAPAS) durante la campaña de muestreo; al Laboratorio de Geoquímica de fluidos geotérmicos del Instituto de Geofísica de la UNAM, Unidad Morelia, por el análisis de isótopos estables del agua.

6. REFERENCIAS

- [1] C. A. J. Appelo and D. Postma, *GEOCHEMISTRY, GROUNDWATER AND POLLUTION*, 2nd ed. 2005.
- [2] T. A. Bortolin, P. A. R. Reginato, M. I. Leão, and V. E. Schneider, "Hidrogeología e hidroquímica dos aquíferos fraturados associados às rochas vulcânicas ácidas no Município de

SMART WATER:

Transición hacia sistemas inteligentes, sostenibles y resilientes

- Carlos Barbosa (RS),” *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, vol. 9, no. 1, pp. 445–458, Mar. 2014, doi: 10.4136/ambi-agua.1270.
- [3] INEGI and CONAGUA, “Estadísticas del agua en México,” 2017.
- [4] OMS, “Guías para la calidad del agua potable,” *WHO Chron*, vol. 1, no. 3, pp. 104–108, 2017.
- [5] J. I. Drever and P. Hall, *The Geochemistry of Natural Waters Surface and Groundwater Environments Third Edition*. 1997. doi: <https://doi.org/10.2134/jeq1998.00472425002700010037x>.
- [6] C. C. Bridges, “Hierarchical Cluster Analysis,” *Psychol Rep*, vol. 18, no. 3, pp. 851–854, Jun. 1966, doi: 10.2466/pr0.1966.18.3.851.
- [7] L. Ferrari, V. H. Garduño, G. Pasquare, and A. Tibaldi, “Volcanic and tectonic evolution of central Mexico. Oligocene to present.” 1994.
- [8] E. Arreygue-Rocha, V. H. Garduño-Monroy, P. Canuti, N. Casaglie, A. Iotti, and S. Chiesa, “Análisis geomecánico de la inestabilidad del escarpe La Paloma, en la Ciudad de Morelia, Michoacán, México,” *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, vol. 19, no. 2, pp. 91–106, 2002.
- [9] V. H. Garduño-Monroy, G. M. Rodríguez-Tórrez, E. Arreygue, I. Israde-Alcántara, P. Canuti, and S. Chiesa, “Efecto del clima (El niño) en los fenómenos de fluencia de las fallas geológicas de la Ciudad de Morelia,” *Union Geofísica Mexicana*, vol. 9, no. 2, pp. 84–93, 1999.
- [10] N. Voutsis, E. Kelepertzis, E. Tziritis, and A. Kelepertsis, “Assessing the hydrogeochemistry of groundwaters in ophiolite areas of Euboea Island, Greece, using multivariate statistical methods,” *J Geochem Explor*, vol. 159, pp. 79–92, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.gexplo.2015.08.007.
- [11] Minitab LLC, “Minitab.” 2021. Accessed: Jan. 17, 2023. [Online]. Available: www.minitab.com
- [12] V. Cloutier, R. Lefebvre, R. Therrien, and M. M. Savard, “Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system,” *J Hydrol (Amst)*, vol. 353, no. 3–4, pp. 294–313, May 2008, doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.02.015.
- [13] O. Ghesquière, J. Walter, R. Chesnaux, and A. Rouleau, “Scenarios of groundwater chemical evolution in a region of the Canadian Shield based on multivariate statistical analysis,” *J Hydrol Reg Stud*, vol. 4, pp. 246–266, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ejrh.2015.06.004.
- [14] J. H. Ward, “Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function,” *J Am Stat Assoc*, vol. 58, no. 301, pp. 236–244, Mar. 1963, doi: 10.1080/01621459.1963.10500845.
- [15] A. K. Tiwari, A. Pisciotta, and M. De Maio, “Evaluation of groundwater salinization and pollution level on Favignana Island, Italy,” *Environmental Pollution*, vol. 249, pp. 969–981, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.03.016.
- [16] N. Charizopoulos, E. Zagana, and A. Psilovikos, “Assessment of natural and anthropogenic impacts in groundwater, utilizing multivariate statistical analysis and inverse distance weighted interpolation modeling: the case of a Scopia basin (Central Greece),” *Environ Earth Sci*, vol. 77, no. 10, p. 380, May 2018, doi: 10.1007/s12665-018-7564-6.
- [17] DOF, “NOM-127-SSA1-2021,” 2022.
- [18] H. Craig, “Isotopic variations in meteoric waters,” *Science (1979)*, vol. 133, no. 3465, pp. 1702–1703, 1961, doi: 10.1126/science.133.3465.1702.
- [19] D. L. Pinti *et al.*, “Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes, $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}$ and $87\text{Sr}/86\text{Sr}$,” *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, vol. 249, pp. 1–11, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.jvolgeores.2012.09.006.