



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE
PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA
AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS
POTOSÍ”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

Presenta:

Maribel Emilia Martínez Partida

Asesor:

Dr. Antonio Cardona Benavides

Coasesor:

Dr. Germán Giácoman Vallejos.

San Luis Potosí, S. L. P.

Julio de 2019





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE
PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA
AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS
POTOSÍ”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

Presenta:

Maribel Emilia Martínez Partida

Asesor:

Dr. Antonio Cardona Benavides

Coasesor:

Dr. Germán Giacomán Vallejos.

Comité tutelar:

Dr. Hilario Charcas Salazar

Dr. Alfonso Lorenzo Flores

San Luis Potosí, S. L. P.

Julio de 2019





Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ingeniería
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE
PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA
AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS
POTOSÍ”**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

MAESTRA EN TECNOLOGÍA Y GESTIÓN DEL AGUA

Presenta:

Maribel Emilia Martínez Partida

SINODALES:

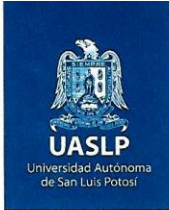
PRESIDENTE: Dr. Antonio Cardona Benavides _____

SECRETARIO: Dr. Hilario Charcas Salazar _____

VOCAL: Dr. Germán Giácoman Vallejos _____

VOCAL: Dr. Alfonso Lorenzo Flores _____





16 de mayo de 2019

**Q. MARIBEL EMILIA MARTÍNEZ PARTIDA
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Antonio Cardona Benavides y Germán Giacomán Vallejos** Asesor y Co-asesor de la Tesis que desarrollará Usted, con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Tecnología y Gestión del Agua**. Me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 16 de mayo del presente, fue aprobado el Temario propuesto:

TEMARIO:

“Caracterización hidrogeoquímica y de plaguicidas en el agua subterránea en la zona agrícola de El Refugio - Cd. Fernández, San Luis Potosí”

Introducción.

1. Antecedentes, justificación y objetivos.
2. Descripción de la zona de estudio.
3. Materiales y métodos de trabajo.
4. Caracterización hidrogeoquímica.
5. Evaluación espacial y temporal de plaguicidas.
6. Análisis estadístico multivariado.
7. Discusión de resultados

Conclusiones.

Referencias.

“MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO”

A T E N T A M E N T E

M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ
DIRECTOR.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DIRECCIÓN

www.uaslp.mx

Copia. Archivo.
*etn.

Av. Manuel Nava 8
Zona Universitaria • CP 78290
San Luis Potosí, S.L.P.
tel. (444) 826 2330 al39
fax (444) 826 2336

“2019, aniversario 160 de la fundación del Instituto Científico y Literario de San Luis Potosí”

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO:

“Caracterización hidrogeoquímica y de plaguicidas en el agua subterránea en la zona agrícola de El Refugio – Cd. Fernández, San Luis Potosí”

PROYECTO REALIZADO EN:

Área de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

CON FINANCIAMIENTO DE:

Proyecto 280769 Consolidación del Laboratorio Nacional de Espectrometría de Masas con Aceleradores, 2017, responsable técnico por parte de la UASLP, Dr. Javier Castro Larragoitia.

Proyecto 294537, LEMA 2018, Laboratorio de Espectrometría de Masas con Aceleradores, 2018, responsable técnico por parte de la UASLP, Dr. Javier Castro Larragoitia.

Fondo de Apoyo a la Investigación (FAI) de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2018, a través del convenio C18-FAI-05-08.08. Presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en el agua subterránea de la zona agrícola El Refugio: Acuífero 2415, Rioverde, San Luis Potosí. Responsable Técnico Dr. Antonio Cardona Benavides.

AGRADEZCO:

Al Programa de maestría en Tecnología y Gestión del Agua a través del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC).

Al Laboratorio de Análisis de agua y suelo del Área de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ingeniería y al Laboratorio de Geoquímica del Instituto de Geología, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Responsable Dra. María Elena García Arreola, y su grupo de trabajo Q. Miguel Ángel Cortina Rangel y M.C. Ana María Guadalupe López Hernández.

Al laboratorio de Ingeniería Ambiental dirigido por el Dr. Germán Giacomán Vallejos en calidad de Jefe de Laboratorio y al Cuerpo Académico de Ingeniería Ambiental bajo la coordinación de la Dra. María del Carmen Ponce Caballero, ambas adscritas a la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), por la labor conjunta y coordinada de investigación con los miembros del Área de Ciencias de la Tierra de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí (UASLP), bajo la dirección del Dr. Antonio Cardona Benavides, que desde el año 2011 hacen posible que se lleven a cabo trabajos de investigación y tesis a nivel de posgrado en temas como manejo sustentable y calidad del agua subterránea para diversos usos en México.

Al laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán por las facilidades otorgadas para mi estancia corta académica. Al M.C. Avel Adolfo González Sánchez, Técnico Académico del Laboratorio de Ingeniería Ambiental por su asesoría en la implementación, validación y análisis de plaguicidas en agua subterránea.

Al Consejo Técnico de Aguas Subterráneas del Acuífero Rioverde, A.C. (COTAS). Responsable Ing. Antonio Sánchez.

Al Servicio Meteorológico Nacional por la información facilitada de estaciones meteorológicas automáticas del área de estudio, Responsable Técnico Ing. Emmanuel Álvarez Ramírez. <https://smn.cna.gob.mx/es/observando-el-tiempo/estaciones-meteorologicas-automaticas-ema-s>

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a mi Comité tutelar, al Dr. Antonio Cardona Benavides Jefe del área de Ciencias de la Tierra por su asesoría, facilidades para la realización de la estancia académica en la UADY y la oportunidad de trabajar en su grupo de investigación. Al Dr. Germán Giácoman Vallejos, miembro del Cuerpo Académico de Ingeniería Ambiental por su asesoría, valiosas observaciones y las facilidades para la realización de mi estancia en la Universidad Autónoma de Yucatán, así como el apoyo en el análisis de plaguicidas realizados con equipo e instalaciones del laboratorio de Ingeniería Ambiental a su cargo. Al Dr. Alfonso Lorenzo Flores por los comentarios y apoyo durante la redacción de este trabajo así como sus enseñanzas y ayuda en el trabajo de campo. Al Dr. Hilario Charcas Salazar por compartirme sus conocimientos para el enriquecimiento de este trabajo.

Especial agradecimiento a Dr. Jorge Aceves de Alba, Dr. Hermann Rocha Escalante, Dr. Gregorio Álvarez Fuentes, M.C: Sócrates Alonso Torres, M.C. Cristian Abraham Rivera Armendariz y M.C. Isidro Montes Ávila por haber compartido sus conocimientos, su tiempo y por su paciencia.

M.C. Roberto Pat Canul académico del laboratorio de ingeniería ambiental, de la Universidad Autónoma de Yucatán, a la Sra. Aleida Oyuki Pérez Caballero.

A mi padre y hermanos por los consejos y respaldo en este reto. A mi madre†, quien siempre me alentó en todas mis metas.

Para Ana Gaby, Moni y Luis Armando por todo su amor y apoyo sin el cual este trabajo no hubiese sido posible.

ÍNDICE

| | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------|
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPÍTULO I. ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS..... | 3 |
| 1. ANTECEDENTES..... | 3 |
| 1.1. Agua subterránea..... | 3 |
| 1.1.1. Contaminación del agua subterránea..... | 3 |
| 1.1.2. Contaminación de agua subterránea por agroquímicos..... | 3 |
| 1.2 JUSTIFICACIÓN..... | 7 |
| Preguntas de investigación..... | 9 |
| Hipótesis..... | 9 |
| 1.3. OBJETIVOS..... | 9 |
| 1.3.1. OBJETIVO GENERAL..... | 9 |
| 1.3.2. OBJETIVOS PARTICULARES..... | 9 |
| CAPÍTULO II..... | 10 |
| 2. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO..... | 10 |
| 2.1. Fisiografía..... | 11 |
| 2.2. Geología..... | 12 |
| 2.3. Clima..... | 14 |
| 2.3.1. Distribución de temperatura y precipitación..... | 14 |
| 2.4. Edafología..... | 15 |
| 2.5. Hidrología..... | 18 |
| 2.6. Vegetación y Agricultura..... | 19 |
| CAPÍTULO III..... | 22 |
| 3. MATERIALES Y MÉTODOS DE TRABAJO..... | 22 |
| 3.1. MARCO TEÓRICO..... | 22 |
| 3.1.1. Acuíferos..... | 22 |
| 3.1.2. Tipos de acuíferos..... | 22 |
| 3.1.3. Sistemas de flujo..... | 22 |
| 3.1.4. Modelo conceptual del acuífero..... | 24 |
| 3.1.5. Características y clasificación de los plaguicidas..... | 24 |
| 3.1.6. Cuantificación de plaguicidas..... | 28 |
| 3.1.8. Sistemas de información geográfica..... | 29 |
| 3.1.9. Análisis estadístico. Análisis de componentes principales..... | 29 |
| 3.2. METODOLOGÍA..... | 30 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.2.1. Selección de pozos para la red de monitoreo de la calidad del agua subterránea..... | 30 |
| 3.2.2. Muestreo | 30 |
| 3.2.3. Mediciones de parámetros en campo..... | 33 |
| 3.2.3.1. Mediciones del nivel de agua subterránea..... | 33 |
| 3.2.3.2. Mediciones en campo de parámetros fisicoquímicos..... | 34 |
| 3.2.3.3. pH. | 36 |
| 3.2.3.4. Temperatura..... | 36 |
| 3.2.3.5. Conductividad eléctrica..... | 36 |
| 3.2.3.6. Oxígeno disuelto (OD)..... | 37 |
| 3.2.3.7. Alcalinidad de campo..... | 40 |
| 3.2.3.8. Potencial de óxido-reducción, Eh..... | 40 |
| 3.2.4. Mediciones de parámetros en laboratorio..... | 42 |
| 3.2.4.1. Alcalinidad por carbonatos y bicarbonatos..... | 42 |
| 3.2.4.2. Dureza cálcica..... | 42 |
| 3.2.4.3. Dureza total..... | 44 |
| 3.2.4.4. Análisis de nitratos..... | 44 |
| 3.2.4.5. Análisis de sulfatos..... | 44 |
| 3.2.5. Análisis de plaguicidas..... | 45 |
| 3.2.5.1. Extracción en fase sólida..... | 46 |
| 3.2.5.2. Determinación de plaguicidas por Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC- MS)..... | 48 |
| 3.2.6. Análisis de metales..... | 50 |
| 3.2.7. Metodología para la identificación de los sistemas de flujo..... | 51 |
| 3.2.8. Metodología para interpretación hidrogeoquímica..... | 52 |
| CAPÍTULO IV..... | 53 |
| 4. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA..... | 53 |
| 4.1. Muestreo..... | 53 |
| 4.2. Piezometría..... | 60 |
| 4.3. Análisis fisicoquímicos y cuantitativos de muestras de agua..... | 61 |
| 4.3.1. Potencial redox..... | 64 |
| 4.3.2. Electroneutralidad..... | 65 |
| 4.3.3. Contenido de iones mayoritarios..... | 67 |
| 4.4. Diagrama de Piper y familias de agua por ion dominante..... | 71 |
| 4.5. Diagramas de Stiff..... | 74 |
| 4.5.1. Contenido de sulfatos..... | 78 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.5.2. Conductividad eléctrica..... | 81 |
| 4.5.3. Contenido de nitratos..... | 84 |
| 4.5.4. Alcalinidad (HCO_3^-)..... | 93 |
| 4.5.5. Contenido de cloruros..... | 94 |
| 4.5.6. Dureza Total..... | 95 |
| 4.5.7. Elementos traza..... | 96 |
| 4.6. Relación de adsorción de sodio (sodium adsorption ratio SAR)..... | 98 |
| 4.7. Modelo hidrogeológico conceptual..... | 102 |
| CAPÍTULO V | 104 |
| 5. EVALUACION ESPACIAL Y TEMPORAL DE PLAGUICIDAS | 104 |
| 5.1 Análisis de plaguicidas: Validación del método analítico..... | 104 |
| 5.1.1. Linealidad del método de análisis..... | 104 |
| 5.1.2. Límites de detección y cuantificación..... | 106 |
| 5.1.3. Porcentajes de recobro de plaguicidas..... | 107 |
| 5.2. Análisis cuantitativo de plaguicidas..... | 109 |
| 5.3. Análisis espacio-temporal de plaguicidas..... | 109 |
| 5.4. Comportamiento espacial y temporal de plaguicidas..... | 116 |
| CAPÍTULO VI | 122 |
| 6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO | 122 |
| 6.1. Análisis de componentes principales (ACP)..... | 122 |
| CAPÍTULO VII | 137 |
| 7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 137 |
| CONCLUSIONES | 139 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS | 141 |
| APÉNDICES | 145 |
| I. CONTENIDO DE ELEMENTOS TRAZA..... | 145 |
| II. CONTENIDO DE PLAGUICIDAS ORGANOCLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS..... | 145 |
| III. ESPECTROS DE MASAS DE PLAGUICIDAS..... | 145 |
| IV. MATRICES DE CORRELACIÓN, ACP..... | 145 |
| V. HOJAS DE CAMPO..... | 145 |

RELACIÓN DE TABLAS

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabla 1. Disponibilidad media anual de agua subterránea del acuífero de Rioverde (DOF, 04 enero 2018) | 11 |
| Tabla 2. Tipos de suelo en la zona de estudio. | 15 |
| Tabla 3. Simbología de la carta edafológica F14C16. | 17 |
| Tabla 4. Registros sanitarios de plaguicidas (COFEPRIS). | 21 |
| Tabla 5. Características de los plaguicidas objetivo. | 25 |
| Tabla 6. Persistencia de plaguicidas (COFEPRIS, 2002). | 27 |
| Tabla 7. Plan de muestreo. | 30 |
| Tabla 8. Muestreo de agua subterránea. | 31 |
| Tabla 9. Parámetros medidos a muestras de agua subterránea | 32 |
| Tabla 10. Clasificación de agua subterránea en base a salinidad. | 37 |
| Tabla 11. Solubilidad de oxígeno (mg/L) en agua dulce a varias temperaturas (°C) y presiones (mm Hg)... | 38 |
| Tabla 12. Factores de corrección por salinidad (adimensionales) para oxígeno disuelto en agua basados en la conductancia específica (μS/cm)..... | 39 |
| Tabla 13. Valores de ORP a diferentes temperaturas para el electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl 3M | 42 |
| Tabla 14. Condiciones cromatográficas para el análisis de plaguicidas..... | 48 |
| Tabla 15. Condiciones para la cuantificación de plaguicidas (Espectrometría de masas)..... | 49 |
| Tabla 16. Iones de cualificación utilizados en Espectrometría de masas. | 49 |
| Tabla 17. Sitios de muestreo. | 53 |
| Tabla 18. Tipo de aprovechamientos muestreados. | 56 |
| Tabla 19. Parámetros fisicoquímicos..... | 61 |
| Tabla 20. Electroneutralidad..... | 66 |
| Tabla 21. Cuantificación de iones mayores. | 67 |
| Tabla 22. Estadística descriptiva. | 70 |
| Tabla 23. Calidad del agua por el contenido de nitratos..... | 93 |
| Tabla 24. NOM-127-SSA1-1994: Límites máximos permisibles de elementos traza..... | 96 |
| Tabla 25. Contenido de fluoruros..... | 97 |
| Tabla 26. Valores de SAR obtenidos para las muestras de agua subterránea en los tres periodos de muestreo de la zona de estudio..... | 98 |
| Tabla 27. Clases de agua en la zona de estudio en base a salinidad. | 101 |
| Tabla 28. Análisis cromatográfico de plaguicidas, tiempos de retención..... | 106 |
| Tabla 29. Límites de detección y cuantificación calculados. | 106 |
| Tabla 30. Porcentajes de recobro en el análisis de plaguicidas..... | 108 |
| Tabla 31. Relación de sitios de muestreo con las máximas concentraciones encontradas de plaguicidas. | 113 |
| Tabla 32. Identificación y cuantificación de los plaguicidas DDT, DDE y DDD. | 115 |
| Tabla 33. Estadística descriptiva. | 117 |
| Tabla 34. Valores verdaderos de la matriz de correlación, M1 | 122 |
| Tabla 35. Coordenadas factoriales de las variables, M1. | 123 |
| Tabla 36. Valores verdaderos de la matriz de correlación. M2 | 128 |
| Tabla 37. Coordenadas factoriales de las variables, M2 | 129 |
| Tabla 38. Eigenvalues de la matriz de correlación y estadísticos relacionados, M3 | 133 |
| Tabla 39. Correlaciones factor-variable, M3..... | 134 |

RELACIÓN DE FIGURAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1. Efectos de ingredientes activos de plaguicidas altamente peligrosos autorizados en México (RAPAM, 2017) | 5 |
| Fig. 2. Uso de plaguicidas en México en el periodo 2000 – 2016 (FAOSTAT, 2019). | 6 |
| Fig. 3. Localización del área de estudio. | 10 |
| Fig. 4. Fisiografía, estado de San Luis Potosí (INEGI, 2002). | 12 |
| Fig. 5. Mapa Geológico de la zona de estudio (Modificado de F14C16, SGM). | 13 |
| Fig. 6. Distribución de precipitación y temperatura, 2017. | 14 |
| Fig. 7. Distribución de precipitación y temperatura, 2018. | 15 |
| Fig. 8. El Refugio, carta edafológica F14C16, escala 1:50 000 (CETENAL, 1973) | 17 |
| Fig. 9. Hidrología superficial de la zona de estudio..... | 18 |
| Fig. 10. Superficie sembrada en El Refugio (Cd. Fernández y Rioverde), año 2017. Datos de Servicio de información Agroalimentaria y pesquera (SIAP, 2019) | 19 |
| Fig. 11. Superficie sembrada por tipo de cultivo, suma de las modalidades Riego y Temporal, El Refugio (Cd. Fernández y Rioverde), año 2017. Datos: Servicio de información Agroalimentaria y pesquera (SIAP, 2019). | 20 |
| Fig. 12. Muestreo en pozos a) de abastecimiento público y b) agrícola. | 31 |
| Fig. 13. Muestreo de agua subterránea..... | 31 |
| Fig. 14. Pozo de abastecimiento público urbano (P-16), El Refugio, durante la medición de la piezometría. | 34 |
| Fig. 15. Multiparámetros YSI. | 34 |
| Fig. 16. Celda de aislamiento (izquierda), equipo multiparámetros y pHmetro (derecha). | 34 |
| Fig. 17. Hoja para registro de datos de campo. | 35 |
| Fig. 18. Sonda electroquímica. | 38 |
| Fig. 19. Titulación potenciométrica para alcalinidad de campo, cartuchos con H ₂ SO ₄ | 40 |
| Fig. 20. Determinación de calcio por titulación con EDTA e indicador murexida. | 43 |
| Fig. 21. Reacción desarrollada en la determinación de dureza cálcica. | 43 |
| Fig. 22. Espectrofotómetro HACH DR/2000. Determinación de sulfatos. | 45 |
| Fig. 23. Equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, UAdY | 45 |
| Fig. 24. . Equipo CG-MS. Universidad Autónoma de Yucatán. | 45 |
| Fig. 25. Procedimiento de extracción en fase sólida..... | 47 |
| Fig. 26. Sistema automatizado de evaporación de solvente. | 48 |
| Fig. 27. Condiciones cromatográficas. | 49 |
| Fig. 28. Equipo ICP-OES | 51 |
| Fig. 29.a, b, c. Distribución espacial de aprovechamientos para muestreo de agua, líneas equipotenciales y dirección de flujo subterráneo..... | 57 |
| Fig. 30. Evolución de nivel estático de pozo, periodo Octubre 2017 – Octubre 2018 | 61 |
| Fig. 31. Clasificación de aguas naturales por su condiciones de potencial redox /pH | 65 |
| Fig. 32. Diagrama de Piper, M1 | 72 |
| Fig. 33. Diagrama de Piper, M2. | 73 |
| Fig. 34. Diagrama de Stiff. | 74 |
| Fig. 35. Distribución de facies hidrogeoquímicas en tres periodos de muestreo. | 75 |
| Fig. 36. Diagrama de cajas y bigotes para distribución de sulfatos. | 78 |
| Fig. 37. Diagrama de cajas y bigotes, aprovechamientos con tres periodos de muestreo..... | 79 |
| Fig. 38.a. Gráfico de dispersión sulfatos vs. CE, M1 | 79 |
| Fig. 39. Gráfico de cajas de conductividad eléctrica para 27 sitios..... | 82 |
| Fig. 40. Parámetros utilizados para la elaboración de cajas y bigotes. | 82 |
| Fig. 41. Histograma de conductividad y gráficos de cajas y bigotes agrupados por familias de agua para tres muestreos. | 83 |
| Fig. 42. Descomposición de urea. | 84 |
| Fig. 43. Nitratos, aprovechamientos con 3 temporadas de muestreo. | 85 |
| Fig. 44. Representación espacial del contenido de nitratos. Octubre 2017..... | 86 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Fig. 45. Representación espacial del contenido de nitratos. Enero 2018 | 87 |
| Fig. 46. Representación espacial del contenido de nitratos. Mayo 2018 | 87 |
| Fig. 47. Representación espacial del contenido de nitratos, Octubre 2018..... | 88 |
| Fig. 48. Diagrama de cajas para contenido de nitratos en el total de aprovechamientos y muestreos. | 89 |
| Fig. 49. Gráficos de Cuartil-Cuartil para la distribución de nitratos. | 91 |
| Fig. 50. Aprovechamientos agrícolas con afectación por nitratos..... | 92 |
| Fig. 51. Aprovechamientos de uso público urbano con alto contenido de nitratos. | 93 |
| Fig. 52. Alcalinidad como HCO ₃ ⁻ , aprovechamientos con tres muestreos. | 94 |
| Fig. 53. Diagrama de cajas y bigotes para distribución de cloruros..... | 95 |
| Fig. 54. Distribución de dureza total..... | 96 |
| Fig. 55. Diagrama de cajas y bigotes para distribución de valores de SAR calculados. | 99 |
| Fig. 56. Diagrama de Wilcox, M2..... | 101 |
| Fig. 57. Modelo hidrogeológico conceptual..... | 103 |
| Fig. 58. Cromatograma de mezcla de plaguicidas organoclorados y organofosforados. | 105 |
| Fig. 59. Contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, M1 | 110 |
| Fig. 60. Contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, M2. | 111 |
| Fig. 61. Contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, M3. | 112 |
| Fig. 62. Contenido total de plaguicidas organoclorados por aprovechamiento, M1. | 118 |
| Fig. 63. Contenido total de plaguicidas organofosforados por aprovechamiento, M1..... | 118 |
| Fig. 64. Contenido total de plaguicidas organoclorados por aprovechamiento, M2 | 119 |
| Fig. 65. Contenido total de plaguicidas organofosforados por aprovechamiento, M2..... | 119 |
| Fig. 66. Contenido total de plaguicidas organoclorados por aprovechamiento, M3 | 120 |
| Fig. 67. Contenido total de plaguicidas organofosforados por aprovechamiento, M3..... | 120 |
| Fig. 68. Gráfico de sedimentación, M1 | 123 |
| Fig. 69. Proyección de variables, plano CP1-CP2, M1 | 125 |
| Fig. 70. Proyección de sitios de muestreo en el plano CP1;CP2, M1 | 125 |
| Fig. 71. Relación entre SAR y contenido total de plaguicidas, M1. | 126 |
| Fig. 72. Proyección de variables, planos CP1-CP3 y CP2-CP3. M1 | 127 |
| Fig. 73. Gráfico de sedimentación, M2. | 129 |
| Fig. 74. Proyección de las variables en el plano-factor CP3-CP2. | 130 |
| Fig. 75. Proyección de sitios de muestreo en el plano CP1-CP2, M2. | 131 |
| Fig. 76. Proyección de variables, plano CP1-CP2,M2 | 131 |
| Fig. 77. Proyección de los sitios de muestreo en el plano CP3-CP1..... | 132 |
| Fig. 78. Proyección de variables, plano CP1-CP3, M2 | 132 |
| Fig. 79. Gráfico de sedimentación, M3 | 134 |
| Fig. 80. Proyección de las variables en los planos (2x1) y (2x3), M3 | 135 |
| Fig. 81. Proyección de pozos en el plano-factor (3x1), M3..... | 136 |
| Fig. 82. Proyección de variables en el plano-factor (3x1)..... | 136 |

INTRODUCCIÓN.

El agua debido a sus propiedades fisicoquímicas es esencial para el mantenimiento del equilibrio térmico en el planeta y es primordial para el desarrollo de todos los seres vivos. Además, el agua interviene en todos los procesos socioeconómicos de una comunidad y su ausencia o su baja calidad influye de manera negativa en el bienestar y salud de la población. En 2018, la población mundial ascendía a 7597 millones de personas, principalmente concentradas en países en desarrollo y en zonas urbanas, México con una población de 131.788 millones de habitantes (123.518 millones en 2017) y una densidad poblacional de 67.09 hab/km² (62.9 hab/km² en 2017) ocupa el undécimo lugar entre los países con mayor población además de encontrarse en el lugar número siete de los países con mayor extracción de agua (87.84 X10⁶ m³/año) para usos agrícola, industrial y abastecimiento público (CONAGUA⁽¹⁾, 2018). Lo anterior debe considerarse ya que el crecimiento y distribución de la población aumenta la necesidad de proveer servicios y con ello la demanda de agua, que aunado al cambio climático puede provocar el abatimiento de acuíferos, lo que conduce a la necesidad de contar con la tecnología adecuada para la obtención del recurso a mayores profundidades en la cantidad y de la calidad requerida.

De acuerdo a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA, 2018) la disponibilidad promedio anual de agua en el mundo es de 1386 billones de hectómetros cúbicos (1386X10¹² hm³), de este volumen el 97.5% (1351.35 X10¹² hm³) es agua salada y solamente un 2.5% (34.65 X10¹² hm³) corresponde a agua dulce, de la cual solamente el 0.77 % es viable para el consumo del ser humano. Del agua dulce un 69.30 % (24.255 X10¹² hm³) se encuentra distribuida en glaciales, hielo y nieve; solo el 0.40 % aproximadamente (0.140 X10¹² hm³) se encuentra en lagos, ríos y humedales y el 30.30 % (10.5 X10¹² hm³) es agua subterránea.

De acuerdo a reportes de la FAO (2011), los usos del agua extraída a nivel mundial se dividen en 70% para uso agrícola, 19% para uso industrial y en el porcentaje restante se encuentra el uso para abastecimiento público.

En México para el año 2017, el 39.1 % del volumen total concesionado para usos consultivos (usos doméstico, municipal, agricultura, ganadería, industria, minería y generación de energía térmica) era agua subterránea.

Por lo cual es de importancia el estudio de los procesos que se llevan a cabo en el agua subterránea, así como los sistemas de flujo y los mecanismos por los cuales se altera la calidad y cantidad de la misma.

El presente trabajo se realizó en la región agrícola de El Refugio-Cd. Fernández ubicada en la zona media del estado de San Luis Potosí, perteneciente al acuífero Rioverde con clave 2415 (SIGMAS) de la Región hidrológico-administrativa Cuenca IX, Golfo Norte. El objeto de esta investigación fue la caracterización hidrogeoquímica y de plaguicidas en el agua subterránea así como las implicaciones en la calidad del agua subterránea.

La metodología consistió en monitoreo de parámetros de campo y la toma de 3 muestras de agua para análisis de aniones, cationes - elementos traza, y para plaguicidas. Se monitorearon un promedio de 35 aprovechamientos que incluyeron canales de riego, una presa, agua de lluvia y pozos de uso agrícola y público urbano durante las campañas de muestreo clasificadas en M1-octubre 2017 como muestreo de finales de lluvias; M1-enero 2018 como muestreo de nortes; M2-mayo 2018 como muestreo de finales de época de estiaje e inicio de lluvias y M3-octubre 2018 como muestreo de finales de lluvias.

Las técnicas de análisis químico utilizadas fueron la espectroscopia de emisión óptica en plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectroscopia de Emisión en plasma acoplado inductivamente – espectrometría de masas (ICP-MS), cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS), espectroscopía UV-Vis y técnicas de análisis por volumetría.

Los resultados de hidrogeoquímica mostraron las familias de agua presentes en la región; agua de la familia bicarbonatada cálcica en el extremo suroeste del valle, área cercana a la Sierra, es agua de buena calidad que circula por el acuífero granular con valores de conductividad eléctrica que van desde 221 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta 561 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (M1), después se tienen valores hasta un máximo de 1005 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en el aprovechamiento MC27 cercano al Arroyo Morales y a la zona de agua de la familia sulfatada cálcica. Esta última familia de agua se encontró hacia el norte y este de la zona de estudio, cercanos al Rio Verde con valores de conductividad eléctrica que varían entre 365 y 2979 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

En el caso del contenido de nitratos en el agua subterránea, cuyo origen puede ser por retornos de riego y su asociación con el uso de fertilizantes nitrogenados como una fuente de contaminación difusa, varían desde valores de 5mg/l de NO_3^- hasta 260 mg/l, se observó que durante el periodo del estudio se encontraron desde 28% hasta un 32.5% de aprovechamientos que sobrepasan el límite máximo permisible por la NOM-127-SSA1-1994; además se observó espacialmente la evolución en el contenido de nitratos indicando la respuesta un incremento en la dirección del flujo del agua subterránea.

Los resultados mostraron que en los pozos en los cuales se cuantificaron las mayores concentraciones y el mayor número de plaguicidas organoclorados u organofosforados fueron los pozos agrícolas P-6A(4,4'-DDD, Beta BHC o β -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane, Dieldrin, Dimetoato, Famfur y O,O,O-Trietilfosforotioato), P16 (β -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane, α -clordano, dieldrin, heptacloro, metil-paration y forato) y p17 (4,4'-DDD, Disulfoton, endosulfan-I, γ -1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane, forato y sulfotep). Los plaguicidas Dieldrin, heptacloro y su epóxido se encontraron por arriba de los límites máximos permitidos por la NOM-127-SSA1-1994. Además de los plaguicidas organoclorados DDT, Heptacloro y Aldrin, también se encontraron productos de su degradación, lo que implica que la aplicación de los plaguicidas puede no ser reciente.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES, JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.

1. ANTECEDENTES.

1.1. Agua subterránea.

Desde el Derecho Romano el agua ha sido considerada como un bien de uso común del que podían disfrutar todos los hombres, pero sólo se referían al agua superficial debido a la importancia que se le otorgaba dentro de los equilibrios ambientales; en el caso del agua subterránea se consideraba parte de los suelos y por lo tanto propiedad privada (Domínguez y Carrillo, 2007). En México, hacia 1847, con el inicio de la perforación de los primeros pozos empieza la historia del aprovechamiento del agua subterránea, pero no fue hasta 1946, con la Ley de aguas de propiedad nacional (DOF, 13/07/1946) cuando se muestra la preocupación y conciencia del caudal de extracción y de las consecuencias ambientales negativas que esto provoca. Hoy en día, aunado a la extracción excesiva del agua subterránea y las alteraciones que esto provoca en otros componentes del ambiente, se enfrenta el problema de su posible contaminación debida a actividades antropogénicas.

1.1.1. Contaminación del agua subterránea.

Dentro de las fuentes de contaminación de recursos hídricos (Cardona, 2003) se encuentran: los lixiviados provenientes de sitios de disposición de residuos sólidos municipales e industriales; la eliminación de aguas residuales industriales y urbanas sin tratamiento previo (Cardona et al., 2008), la contaminación por labores agrícolas debido a la aplicación de fertilizantes y plaguicidas, que contribuyen como fuentes de contaminación difusa. Esta disposición del agua servida, sin tratamiento previo, pueden conducir al incremento de la concentración de los contaminantes en los efluentes utilizados para riego. Además se encuentra la contaminación generada por ganadería, aguas superficiales sin tratamiento, aguas salinas, actividades mineras, actividades nucleares y la contaminación a través de pozos mal construidos o abandonados (Custodio y Llamas, 1996).

1.1.2. Contaminación de agua subterránea por agroquímicos

En México, la agricultura es un sector productivo de gran importancia, del área total del país de 198 millones de hectáreas, cerca de 30 millones de hectáreas son tierras de cultivo (AGROANALISIS AC, 2009). En 2017 se registró el valor de la producción en miles de pesos en 587 232 968.42, con una superficie sembrada de 21 590 574.60 hectáreas y una superficie cosechada de 20 791 702.65 hectáreas (SIAP, 2018).

El uso de plaguicidas y fertilizantes en la agricultura a nivel mundial ha tenido diferentes impactos, por un lado favorece una mayor producción agrícola, pero al mismo tiempo contribuye a aumentar la contaminación ambiental y puede afectar los mecanismos para el control natural de plagas.

Los plaguicidas se definen como “cualquier sustancia o mezcla de sustancias con ingredientes químicos o biológicos destinados a repeler, destruir o controlar cualquier plaga o a regular el crecimiento de las plantas” (OMS y FAO, 2014), debido a que no son componentes naturales del ambiente, éstos tienen la capacidad de contaminar suelos, agua y aire. En el caso de los cuerpos de agua, superficial o subterránea, los plaguicidas pueden llegar por escurrimiento durante lluvias o riego agrícola, infiltración y erosión de suelos en donde se han aplicado (Ongley, 1997).

La Organización Mundial de la Salud (OMS) en conjunto con la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés) han creado el Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas (OMS-FAO; 2014) para contribuir al logro de acuerdos Internacionales como son el Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes y el Convenio Rotterdam (Commission for Environmental Cooperation, 2009). La FAO en conjunto con la Red de Acción de plaguicidas Internacional (PAN) utilizan los siguientes criterios para la identificación de plaguicidas altamente peligrosos: Toxicidad aguda, Efectos tóxicos a largo plazo, disruptor endócrino, persistencia, bioacumulación, toxicidad a organismos acuáticos, riesgo para los servicios del ecosistema, causante de alta incidencia de efectos adversos graves o irreversibles (PAN International, 2018).

A nivel mundial se han reportado 6400 ingredientes activos de plaguicidas, los cuales al combinarse con otros compuestos dan como resultado alrededor de 100000 plaguicidas comerciales (PAN, 2016). Sin embargo, en México no se cuenta con información detallada sobre los grupos o los ingredientes activos más utilizados (García et al., 2018), de acuerdo con RAPAM (2017) el número total de ingredientes activos de plaguicidas altamente peligrosos (PAP) autorizados en México es de 183, lo cual representa el 33% de los ingredientes activos (IA) publicados en el catálogo Oficial de plaguicidas (CICLOPLAFEST, 2016). En la Fig. 1 se muestran los efectos de los PAP autorizados en México, se puede observar que del total de PAP autorizados, 82 ingredientes activos (44.81%) son tóxicos para abejas y 43 ingredientes activos (23.50%) son probables carcinógenos de acuerdo a la EPA.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

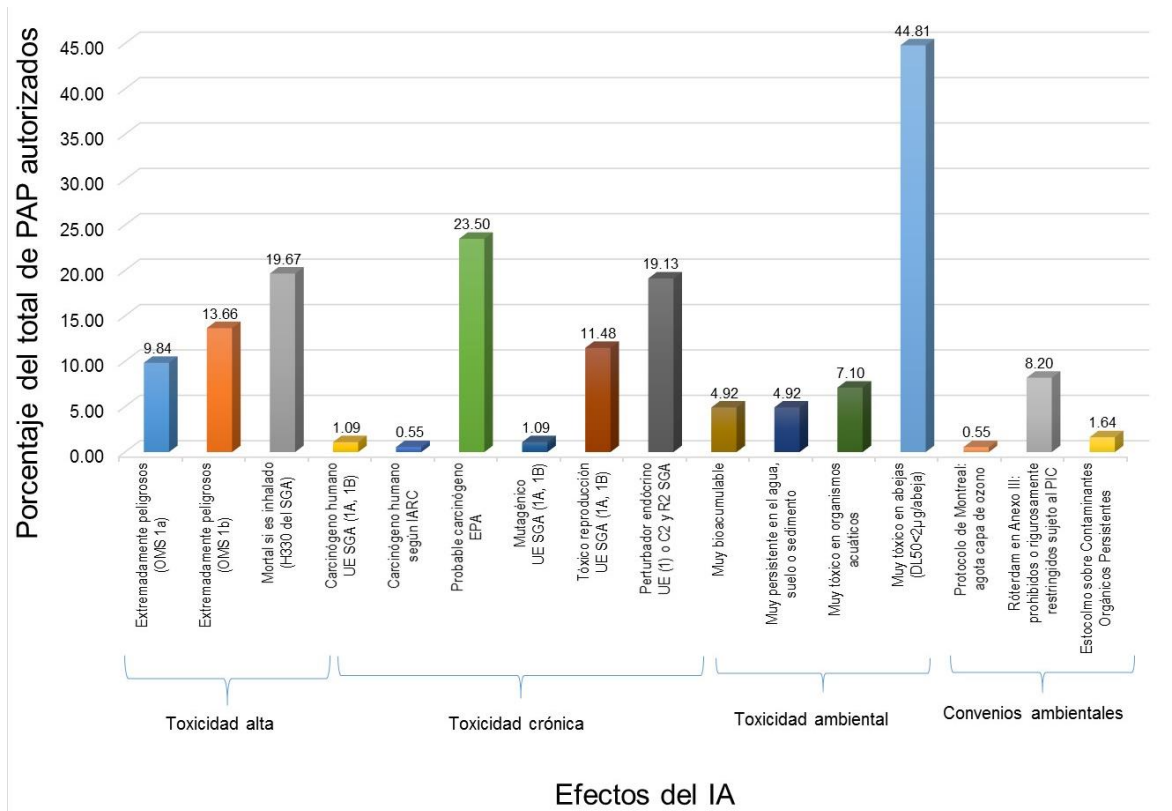


Fig. 1. Efectos de ingredientes activos de plaguicidas altamente peligrosos autorizados en México (RAPAM, 2017)

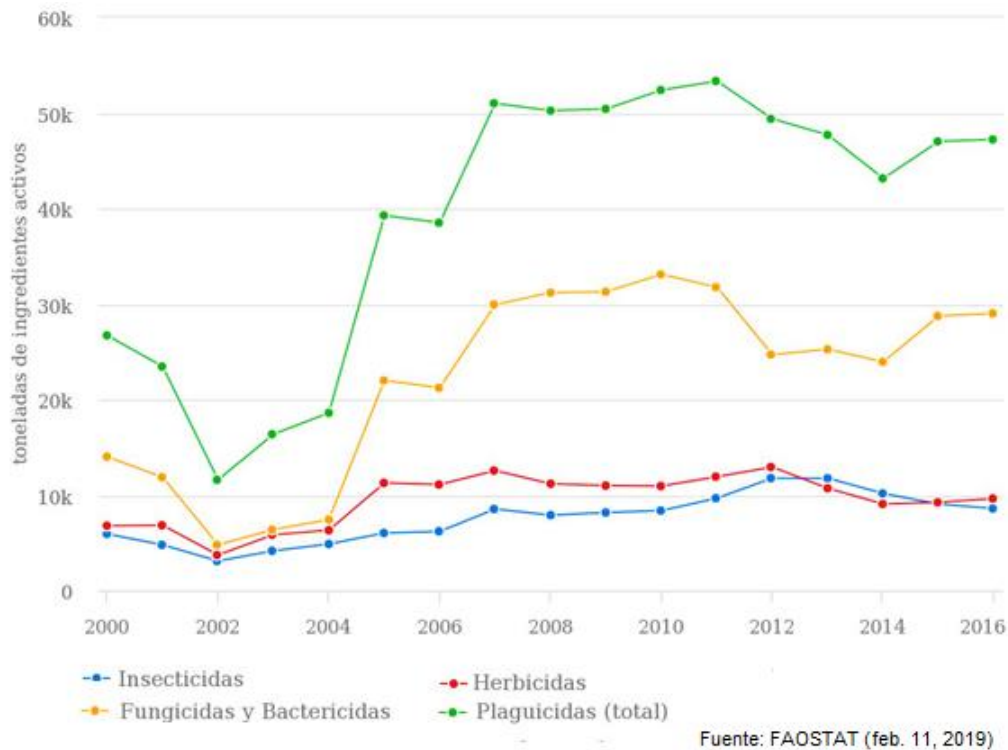


Fig. 2. Uso de plaguicidas en México en el periodo 2000 – 2016 (FAOSTAT, 2019).

En México su comunidad científica ha mostrado interés en contar con un programa adecuado por medio del cual se realicen de manera exhaustiva y confiable el monitoreo y la evaluación de sustancias tóxicas persistentes bioacumulables (PBTs), que ayude a comprender su movilidad y persistencia en las diferentes matrices en el medio ambiente, además de comprender los daños que logren provocar en la salud de los seres humanos y las medidas que se puedan implementar para reducir el riesgo.

A nivel nacional recientemente se han realizado estudios sobre la contaminación de agua subterránea por plaguicidas (Lorenzo et al., 2017), (Giacoman et al., 2018), sin embargo en el estado de San Luis Potosí no se cuenta con información publicada sobre la contaminación del agua subterránea por plaguicidas organofosforados.

Aunque existe la Red Nacional de Monitoreo de parámetros físicos, químicos y bacteriológicos de cuencas hidrológicas (CONAGUA, 2015), la información no es suficiente en el caso de la zona de estudio. Hasta ahora la información disponible se refiere a análisis fisicoquímicos (iones principales, temperatura, conductividad, pH, dureza total, sólidos totales disueltos) (CONAGUA, 2015), pero no existe información amplia sobre contaminantes orgánicos persistentes y sobre los niveles de contaminación en cuerpos de agua de abastecimiento y los riesgos asociados con la exposición por consumo de agua contaminada.

En años recientes se han realizado avances en la investigación sobre la toxicidad de plaguicidas a través de sistemas in vitro e in vivo (García et. al., 2018), estudios sobre la presencia de plaguicidas o mezclas de plaguicidas organoclorados en mujeres (suero materno y sangre de cordón umbilical) (Alvarado, 2013) y niños (Perez et al., 2007) que viven cerca de zonas agrícolas; además estudios sobre alteraciones en ciclo menstrual de adolescentes expuestas no ocupacionalmente a una mezcla de plaguicidas de una comunidad agrícola de SLP (Rodríguez et. al., 2018). Algunas investigaciones reportan que la bioacumulación de plaguicidas en los organismos se ve facilitada por su alto coeficiente de partición (octanol / agua) lo cual expresa su carácter lipofílico (facilita su acumulación en tejido graso). Sin embargo, sólo se refiere al aire como medio de transferencia de los contaminantes; no existe información sobre la calidad del agua para consumo humano y su relación con la calidad del agua del acuífero al que pertenece el municipio de Ciudad Fernández y el valle de Rioverde en lo que se refiere a la concentración de plaguicidas organoclorados, organofosforados y sus productos de transformación debido a la hidrólisis, oxidación, biodegradación o fotólisis.

La migración de contaminantes hacia el agua subterránea depende de las características de la zona no saturada y del tipo de acuífero. El acuífero de la zona de estudio se ha clasificado como un acuífero libre, heterogéneo y anisotrópico, constituido por un medio superior granular y uno inferior fracturado (CONAGUA, 2015).

El uso principal del agua extraída en la zona de estudio es agrícola, sin embargo también existen pozos para abastecimiento de agua a la población que debe cumplir con las NOM-127-SSA1-1994, modificada en octubre de 2000. Dentro de los parámetros marcados en la norma se encuentran los nitratos (uso de fertilizantes) y plaguicidas, éstos últimos son objeto de investigación de este trabajo, además del estudio de la relación entre la hidrogeoquímica y la caracterización/migración de plaguicidas.

1.2 JUSTIFICACIÓN.

En la zona agrícola de la región media de San Luis Potosí, donde se ubica el acuífero de Rioverde, se ha utilizado plaguicidas durante las últimas décadas (Velasco et al., 2014; Yañez, 2017). En esta zona, el agua que se extrae mediante pozos, se utiliza para el riego agrícola y para el abasto a la población. Sin embargo, actualmente no existe información sobre la presencia de plaguicidas en el agua subterránea, principal fuente de abastecimiento de la región. Considerando la importancia de un manejo sustentable del agua subterránea, mediante este trabajo de investigación se realizará la caracterización de la calidad del agua subterránea de la zona, con base en aspectos de hidrogeoquímica inorgánica y el contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados.

Desde el punto de vista ambiental, mediante los resultados de este estudio se pretende actualizar y complementar la información sobre la calidad del agua

subterránea en la zona en estudio, principalmente en lo que se refiere a la información cuantitativa de plaguicidas.

En el aspecto científico, la importancia de este trabajo radica en conocer los factores que rigen la movilidad y disponibilidad de contaminantes como plaguicidas y fertilizantes en el agua subterránea.

La importancia de este trabajo desde el punto de vista económico se puede relacionar con el hecho de los países requieren una mayor producción de alimentos por la creciente población, y se ha visto que los cultivos son afectados de forma negativa por la proliferación de plagas, lo que conduce a un mayor uso de plaguicidas. Esa proliferación de plagas es agravada por algunos factores como el cambio climático, la modificación de las cadenas tróficas de enemigos de plagas (control biológico), así como la resistencia genética con lo que se promueve un mayor uso de plaguicidas (y en ocasiones las dosificaciones no son las adecuados para la nueva plaga) conduciendo a mayores niveles de contaminación de suelo y agua subterránea. Además, la falta de planificación del uso adecuado del agua subterránea (mayor bombeo), podría provocar abatimientos, lo que conduce a sequías y desarrollo de plagas.

El presente trabajo de investigación tiene importancia en el aspecto social debido a que el monitoreo e identificación de plaguicidas en el agua subterránea durante diferentes épocas del año permitirá tener evidencias del riesgo creciente y la peligrosidad asociada al uso excesivo de plaguicidas en la zona agrícola, considerando que el agua subterránea de la zona también se utiliza para consumo humano. Al mismo tiempo conlleva a considerar el promover mejores prácticas agrícolas (implementación de técnicas alternativas más seguras para el manejo de control de plagas), buscar métodos de eliminación de plaguicidas obsoletos, mejoras en los depósitos de recipientes/residuos de plaguicidas.

Preguntas de investigación.

- ¿Cuáles son los sistemas de flujo subterráneo en la zona de estudio y cómo influyen en el comportamiento espacio-temporal de los plaguicidas?
- ¿Cuáles son los plaguicidas que influyen en la calidad del agua de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994?
- ¿Cuál es el comportamiento espacio-temporal de los plaguicidas organofosforados y organoclorados en el sitio de estudio?

Hipótesis.

La aplicación de plaguicidas para el control de plagas en la zona de estudio, afecta la calidad de los sistemas de flujo subterráneo que son captados para el abastecimiento de la población.

1.3. OBJETIVOS.

1.3.1. OBJETIVO GENERAL.

Evaluar la presencia de plaguicidas organoclorados y organofosforados en el agua subterránea de la zona agrícola de El Refugio – Cd. Fernández y sus implicaciones en la calidad del agua de los sistemas de flujo subterráneo.

1.3.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Establecer los sitios para la toma de muestras de agua subterránea.
2. Identificar los sistemas de flujo mediante métodos hidrogeológicos e hidrogeoquímicos.
3. Realizar la evaluación de la calidad del agua.
4. Realizar la evaluación espacio-temporal de la presencia de los plaguicidas organoclorados y organofosforados.
5. Realizar el análisis de resultados mediante la técnica estadística de componentes principales (ACP).

CAPÍTULO II

2. DESCRIPCIÓN DE LA ZONA DE ESTUDIO

El municipio de Ciudad Fernández se ubica en la parte sur del estado de San Luis Potosí, entre los paralelos 22°08' y 21°51' de latitud norte y entre los meridianos 99°56' y 100°31' de longitud oeste, con desniveles topográficos entre 900 y 2600 msnm. Colinda al norte con el municipio de San Nicolás Tolentino; al este, sur y norte con el municipio de Rioverde, al oeste con los municipios de Santa María del Río, San Nicolás Tolentino y Zaragoza. (INEGI, 2009)

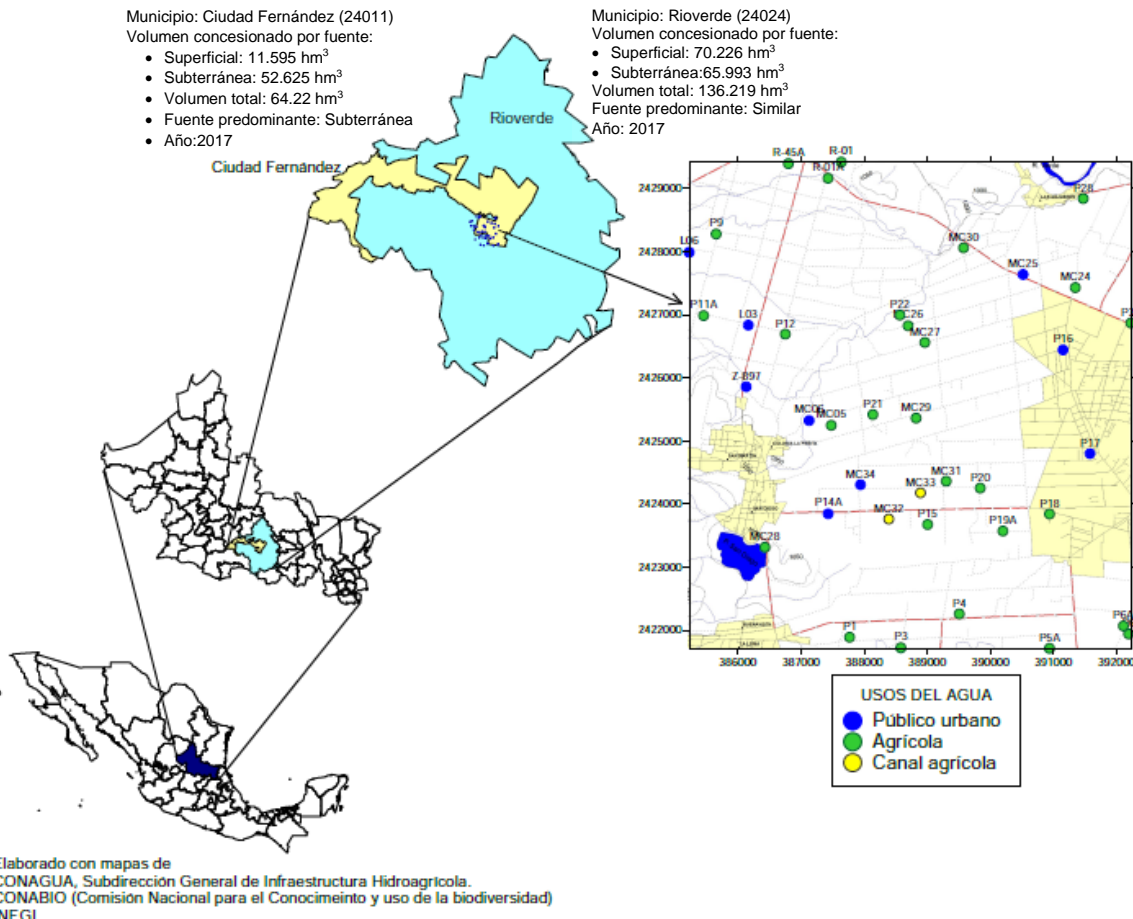


Fig. 3. Localización del área de estudio.

En el estado de San Luis Potosí una de las regiones agrícolas más importantes lo constituyen los municipios de Rioverde y Ciudad Fernández, pertenecientes a la Región hidrológico-administrativa Golfo Norte, con una superficie total de 4,210 ha, la superficie total regada es de 1,801 ha con agua superficial, un volumen de agua total de 34, 454, 670 m³ y 1,136 usuarios (CONAGUA, 2016). En el acuífero Rioverde (censo de aprovechamientos, 2006) se registraron 575 aprovechamientos de agua subterránea; 470 están activos de los cuales 407 son pozos, 62 norias y 1 manantial (CONAGUA, 2015), los cuales son utilizados para la irrigación de cultivos y abastecimiento de agua potable a localidades de ambos Municipios.

En Enero de 2018, se publicó en el Diario Oficial de la Federación un ACUERDO por el que se actualiza la disponibilidad media anual de agua subterránea de acuíferos, para este caso particular se reportan cifras en millones de metros cúbicos anuales al 31 de diciembre del 2015 (DOF, 04 enero 2018) del Acuífero Rioverde, con Clave 2415, que corresponde a la Región hidrológica administrativa IX Golfo Norte, de San Luis Potosí (Tabla 1).

Tabla 1. Disponibilidad media anual de agua subterránea del acuífero de Rioverde (DOF, 04 enero 2018)

| R | DNC | Volumen de extracción de aguas subterráneas | | | | Disponibilidad media anual de agua del subsuelo | |
|-------|-------|---------------------------------------------|----------|----------|----------|-------------------------------------------------|----------|
| | | VCAS | VEALA | VAPTYR | VAPRH | POSITIVA | NEGATIVA |
| 415.8 | 251.4 | 92.030794 | 0.336000 | 3.190144 | 0.000000 | 68.843062 | 0.000000 |

R. Recarga total media anual.

DNC. Descarga natural comprometida.

VCAS. Volumen concesionado/ asignado de aguas subterráneas.

VEALA. Volumen de extracción de agua en las zonas de suspensión provisional de libre alumbramiento y los inscritos en el Registro Nacional Permanente.

VAPTYR. Volumen de extracción de agua pendiente de titulación y/o registro en el REPDA.

VAPRH. Volumen de agua correspondiente a reservas, reglamentos y programación hídrica.

2.1. Fisiografía.

El municipio de Ciudad Fernández se encuentra dentro de la provincia de la Sierra Madre Oriental y de la subprovincia de Sierras Llanuras Occidentales y discontinuidad Carso Huasteco. Las topofomas existentes son: Sierra plegada con llanuras, llanura desértica, Sierra alta escalpada, llanura desértica de piso rocoso o cementado, llanura desértica de piso rocoso o cementado y salino, llanura aluvial intermontana (INEGI, 2009).

La zona de estudio se encuentra localizada en la región de la facies post arrecifal del complejo calcáreo conocido como Formación El Abra (KatCz), del periodo Cretácico, época del Albiano al Turoniano.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

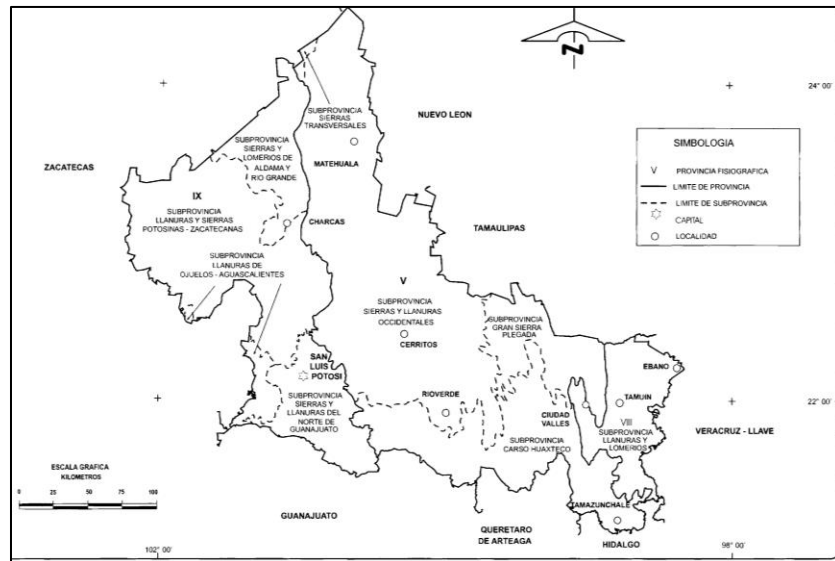


Fig. 4. Fisiografía, estado de San Luis Potosí (INEGI, 2002).

2.2. Geología.

La zona se encuentra dentro del terreno Guachichil, delimitado por fallas. Parte del terreno está cubierto por rocas carbonatadas y rocas sedimentarias marinas del Cretácico y volcánicas del terciario. El valle de Rioverde está constituido por una fosa tectónica, entre el material de relleno se encuentran rocas volcánicas máficas y materiales sedimentarios de origen continental.

Rocas sedimentarias marinas: se encuentran las formaciones Guaxcamá del Cretácico Inferior constituida por yesos estratificados en capas de 5 a 40 cm de espesor con calizas intercaladas del Cretácico Medio constituida por calizas con zonas de dolomitización local, huellas de disolución y líneas estilolíticas.

Rocas ígneas: están representadas por rocas volcánicas del Terciario que afloran en la zona suroeste, de composición entre andesita y riodacita de las Formaciones Ignimbrita El órgano (Tor) y Riodacita El Carmen (Trc). Además conglomerados del Terciario, Neógeno (TnCgp-Ar) son conglomerados polimícticos de guijarros de rocas volcánicas y sedimentarias.

Del periodo Cuaternario material sedimentario continental que incluye arenas y limos (Qptar-Im) del periodo Cuaternario, época del Pleistoceno, que se encuentran relleno la cuenca del Río Verde; Qhola, del holoceno, unidades de depósitos lacustres limos, arcillas y sulfatos, que rellenan el valle del Río Verde; y Qhoal, del periodo Cuaternario, época del holoceno, aluvión (depósitos clásticos de gravas y arenas en los depósitos de ríos y arroyos, se encuentra en los valles y también como parte del material de relleno de la fosa tectónica. Existen varios tipos como son los depósitos de origen mecánico o clástico (conglomerados y materiales de origen lacustre como sedimentos formados por arenas, gravillas y limos), los de tipo aluvial en la planicie de Rioverde compuestos por gravas, arenas, limos y arcillas; y los

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

depósitos del tipo químico ejemplificados por calizas lacustres, caliche y travertino (Ballín et al., 2004).

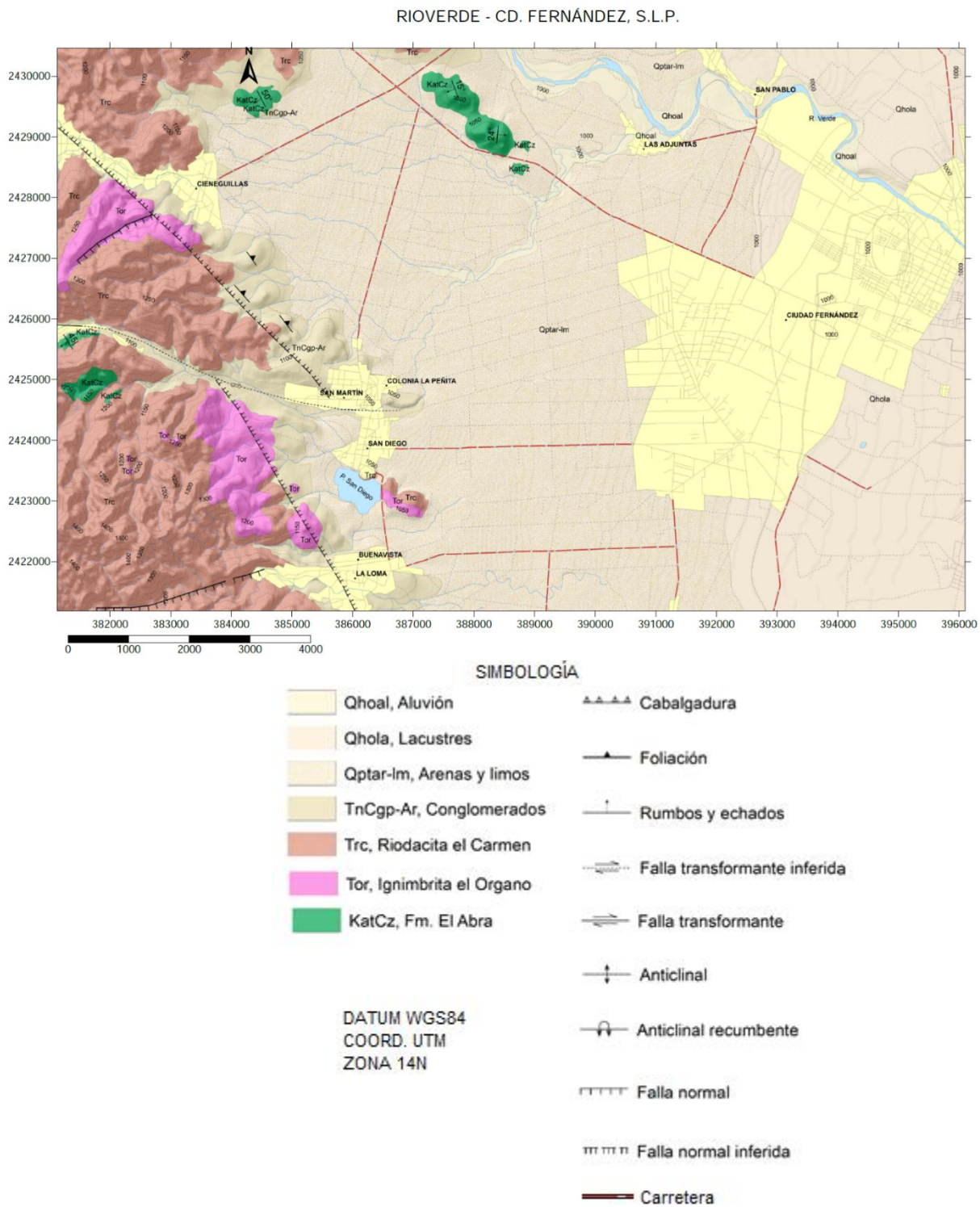


Fig. 5. Mapa Geol3gico de la zona de estudio (Modificado de F14C16, SGM).

2.3. Clima

La temperatura media anual es de 21.5 °C, durante la primavera y parte del verano se alcanzan los 40 °C. La mayor parte de la zona presenta clima semiseco semicálido, seco semicálido (8.7%), templado subhúmedo con lluvias en verano (3.2%), semicálido subhúmedo con lluvias en verano (3%) y escasas lluvias en invierno. La precipitación media anual se encuentra en el intervalo de 400 mm a 700 mm (Ballín-Cortés, 2004).

2.3.1. Distribución de temperatura y precipitación.

En los gráficos se muestran temperatura promedio mensual y precipitación total mensual calculadas a partir de los datos registradas por la estación meteorológica automática Rioverde, clave 983 ESIME (Servicio Meteorológico Nacional), ubicada a 2424459.93 de latitud norte, 397091.54 de longitud oeste y altitud 983 m, durante el periodo comprendido de enero de 2017 a diciembre de 2018.

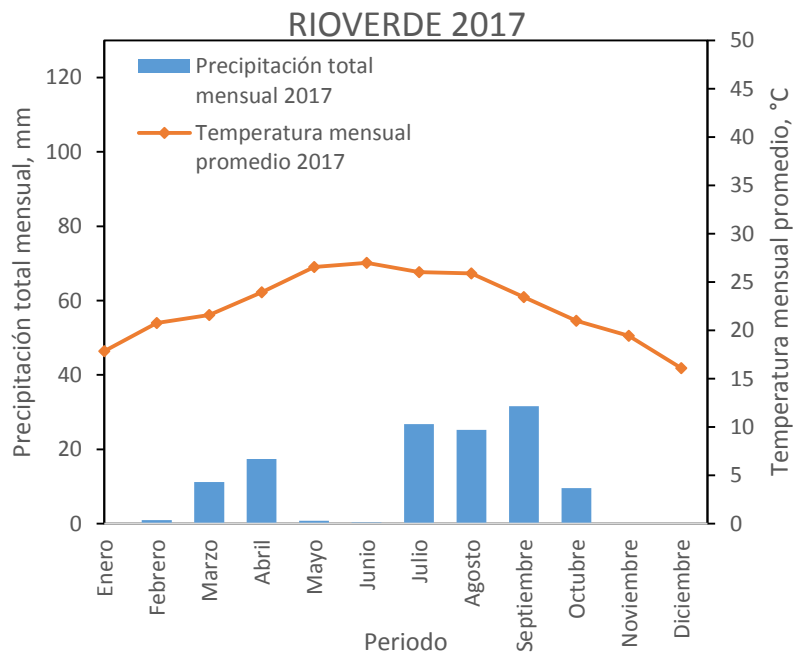


Fig. 6. Distribución de precipitación y temperatura, 2017.

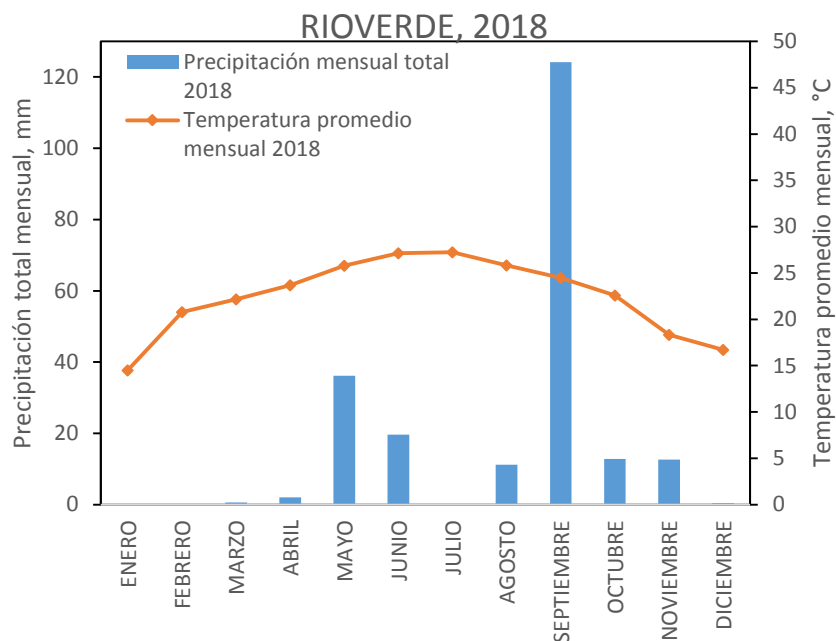


Fig. 7. Distribución de precipitación y temperatura, 2018.

2.4. Edafología

Como consecuencia del largo proceso de interacción que ocurre entre la litósfera, la atmósfera, la hidrósfera y la biósfera se forma lo que se conoce como suelo. Dicho proceso recibe el nombre de edafogénesis.

En el caso del municipio de Ciudad Fernández (INEGI, 2009), los tipos de suelo dominantes son Leptosol (40.9%), Phaeozem (29.7%), Gypsisol (11.6%), Vertisol (10.5%), Fluvisol (1.6%), Regosol (1.4%), Solonchak (1.1%), Calcisol (0.7%) y Chernozem (0.3%). Las unidades de suelo se representan en la figura 8 y en la tabla 2. Para el municipio de Rioverde el suelo dominante reportado es Leptosol (34.7%), Phaeozem (26.5%), Gypsisol (11%), Calcisol (10.6%), Chrnozem (6%), Solonchak (5%), Kastañozem (3.5%), Luvisol (1.2%), Vertisol (0.4%), Fluvisol (0.2%), Regosol (0.2%) y Cambisol (0.1%).

Algunas características de los tipos de suelo reportados se mencionan en la siguiente tabla:

Tabla 2. Tipos de suelo en la zona de estudio.

| | |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Leptosol | Suelos muy someros sobre roca continua, extremadamente gravillosos, con limitación severa para enraizamiento, en ocasiones la poca profundidad y el drenaje interno excesivo pueden causar problemas de sequía. |
| Phaeozem | Suelo oscuro, superficial rico en humus y alta saturación con bases; suelo poroso, fértil, excelentes tierras agrícolas. |
| Gypsisol | Suelos de regiones secas con acumulación de yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pueden ser muy productivos si se encuentran cercanos al agua, |

- pero la agricultura bajo riego suele tener el problema de la rápida disolución del yeso.
- Vertisol** Suelos fuertemente influenciados por el agua, pueden presentar condiciones alternadas de saturación y sequía, ricos en arcillas expandibles. Ventajas: tienen gran potencial agrícola, pero con manejo adecuado, buena fertilidad química y buena recuperación en planicies extensas, laboreo mecánico. Desventajas: características físicas, agrietamiento y difícil manejo del agua.
- Fluvisol** Suelos desarrollados en depósitos aluviales, predominantemente depósitos recientes, bajo condiciones normales se inundan con frecuencia, la mayoría de los fluvisoles tienen buena fertilidad, presentan perfiles con evidencia de estratificación.
- Calcisol** Suelos de regiones secas con acumulación de carbonato de calcio. Se encuentran en ambientes áridos, semiáridos. Material parental altamente calcáreo. Se han usado para cultivos bajo riego y con fertilización de N, P, Fe y Zn.
- Chernozem** Suelos negros ricos en humus y alta saturación. El material parental principalmente son sedimentos eólicos. Horizonte mólico pardo oscuro a negro (superficial), horizonte cámbico o árgico (subs superficial) y carbonatos secundarios u horizonte cálcico (subsuelo). Están clasificados dentro de los mejores suelos para cultivos.
- Regosol** Suelos relativamente jóvenes, desarrollo de perfil poco significativo, o arenas muy homogéneas. Suelos minerales débilmente desarrollados en materiales no consolidados de grano fino, no tienen un horizonte mólico o úmbrico. Generalmente este tipo de suelo se encuentra en tierras erosionadas, en áreas áridas, semiáridas y terrenos montañosos.
Para uso agrícola, se debe considerar que tienen baja capacidad de retención de humedad, lo que obliga a la frecuente aplicación de agua de riego.
- Solonchak** Son suelos salinos ya que tienen alta concentración de sales solubles en alguna época del año. Se encuentran en zonas áridas, semiáridas y en regiones costeras en todos los climas. El material parental puede ser cualquier material no consolidado. Con perfil desde débil hasta fuertemente meteorizado, pueden tener perfil de color gléyico.

(Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, 2008).

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

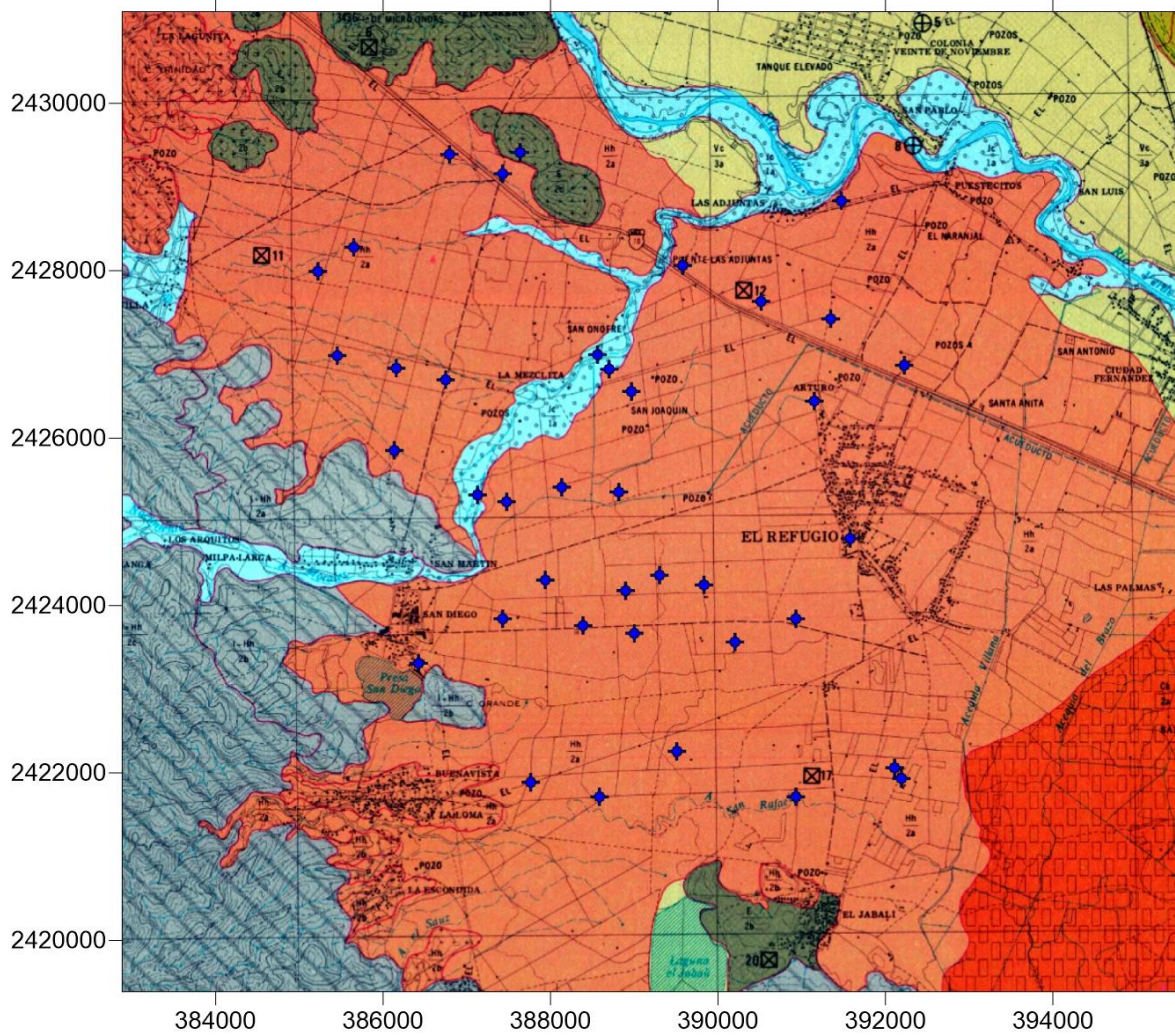


Fig. 8. El Refugio, carta edafológica F14C16, escala 1:50 000 (CETENAL, 1973)
 (★ Sitios de muestreo)

Tabla 3. Simbología de la carta edafológica F14C16.

| UNIDADES DE SUELO | | CLASE | | FASE |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| | | TEXTURAL | TOPOGRÁFICA | |
| $\frac{Hh}{2a}$ | H: PHAEOZEM Hh: Háplico | 2: media | a: Terreno plano a ligeramente ondulado, pendientes menores de 8 % | |
| $\frac{Hh + I}{2c}$ | Hh: Phaeozem Háplico (suelo predominante) I: Litosol (suelo secundario) | 2: media | c: De terreno con disección severa a terreno montañoso, pendientes mayores de 20 % | Lítica (lecho rocoso entre 10 y 50 cm de profundidad) |
| $\frac{E}{2c}$ | E: RENDZINA | 2: media | c: De terreno con disección severa a terreno montañoso, pendientes mayores de 20 % | Lítica (lecho rocoso entre 10 y 50 cm de profundidad) |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $\frac{I + Hh}{2b}$ | I: Litosol (suelo predominante) Hh: Phaeozem Háplico (suelo secundario) | 2: media | b: De lomerío a terreno montuoso, pendientes entre 8 y 20% | |
| $\frac{Hh}{2b}$ | H: PHAEOZEM Hh: Háplico | 2: media | b: De lomerío a terreno montuoso, pendientes entre 8 y 20% | Lítica (lecho rocoso entre 10 y 50 cm de profundidad) |
| $\frac{Vc}{3a}$ | V: VERTISOL Vc: Crómico | 3: fina | a: Terreno plano a ligeramente ondulado, pendientes menores de 8 % | |

2.5. Hidrología

La zona de estudio se encuentra en la región hidrológica RH26 Pánuco, en la cuenca Río Tamuín y subcuencas Río Verde y Río Santa María Alto. El Río Verde es una corriente de agua perenne y Santa Catarina, Arroyo Grande y Río Grande son corrientes de agua de tipo intermitentes. El Río Verde se forma por escurrimientos de la Sierra de Álvarez y recorre los municipios de Ciudad Fernández, Río Verde, San Ciro de Acosta, Rayón y Lagunillas.

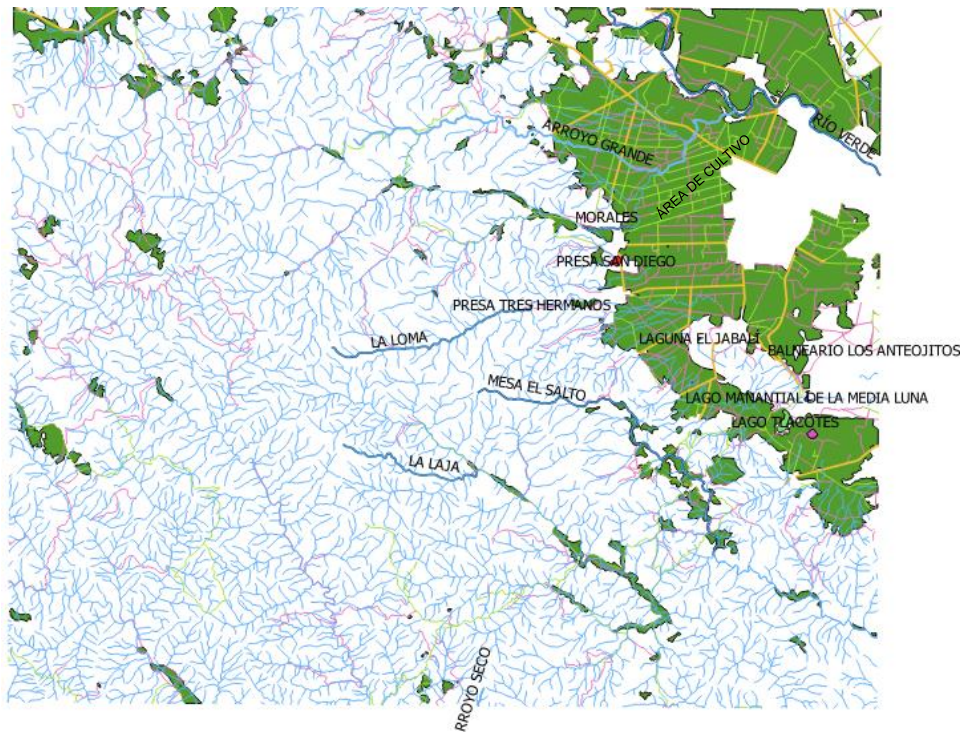


Fig. 9. Hidrología superficial de la zona de estudio.

Agua subterránea. El abastecimiento de agua de la zona de estudio lo constituye un acuífero tipo libre y de naturaleza heterogénea debido a que está constituido por un medio poroso, un medio fracturado y un medio cárstico. El agua presente en el acuífero Rioverde es bicarbonatada cálcica como resultado del flujo subterráneo a

través de las calizas o sedimentos provenientes de la erosión de las calizas (CONAGUA, 2015).

El acuífero granular, en donde se concentran pozos que aportan agua de buena calidad, está constituido por materiales arcillosos y arenosos con algunas gravas. Al norte del río Verde estos materiales suelen estar cubiertos por una capa de caliches y yesos, lo que provoca una disminución en su capacidad de infiltración, además de provocar la saturación en ciertas zonas del acuífero con sulfatos y carbonatos (SEGAM, SLP, 2000).

El medio fracturado está constituido por rocas volcánicas, y el medio cárstico por calizas de la formación El Abra y de la Formación Guaxcamá (Ballín et al., 2004). Ésta unidad de rocas calcáreas, originadas en las infiltraciones que ocurren en las calizas cársticas en las montañas del sur, conduce a un sistema de flujo regional que se desplaza a través de conductos de disolución y que se manifiestan como descarga en manantiales, como el de La Media Luna, donde la concentración de sólidos totales disueltos es superior a los 1,500 mg/l (DOF, Oct 2014).

2.6. Vegetación y Agricultura

En la zona de estudio la agricultura representa el 33.1 % del uso del suelo. Existen los cultivos perennes y dos ciclos agrícolas, en el gráfico de la figura 10 se representa la superficie total sembrada para el año 2017. Los principales cultivos de la región en el año agrícola 2017 se representan en la figura 11 por ciclo agrícola. En la región además se explotan recursos maderables como mezquite y huizache.

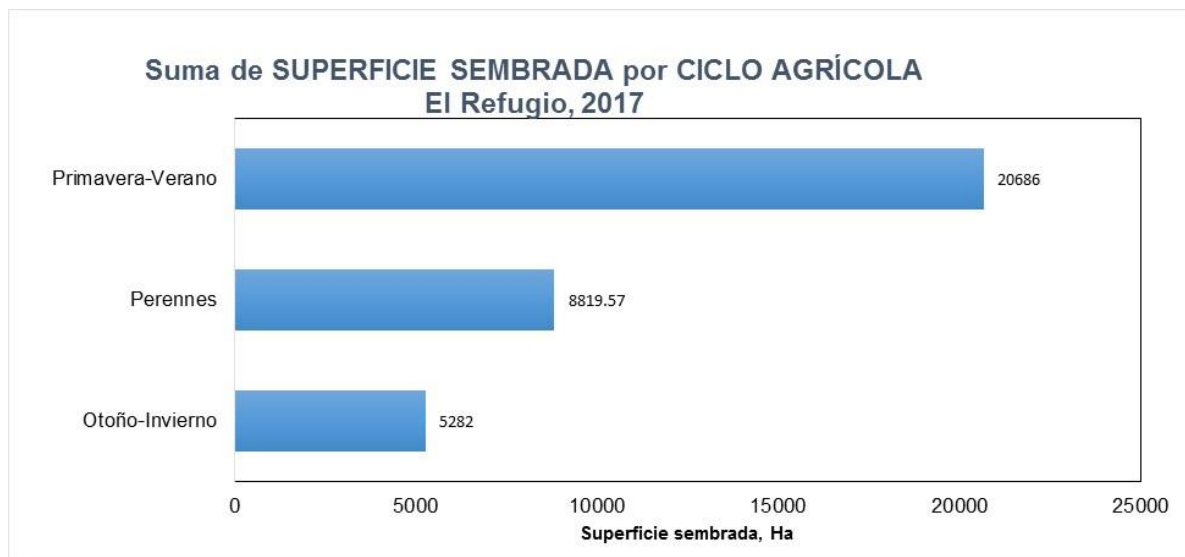


Fig. 10. Superficie sembrada en El Refugio (Cd. Fernández y Rioverde), año 2017. Datos de Servicio de información Agroalimentaria y pesquera (SIAP, 2019)

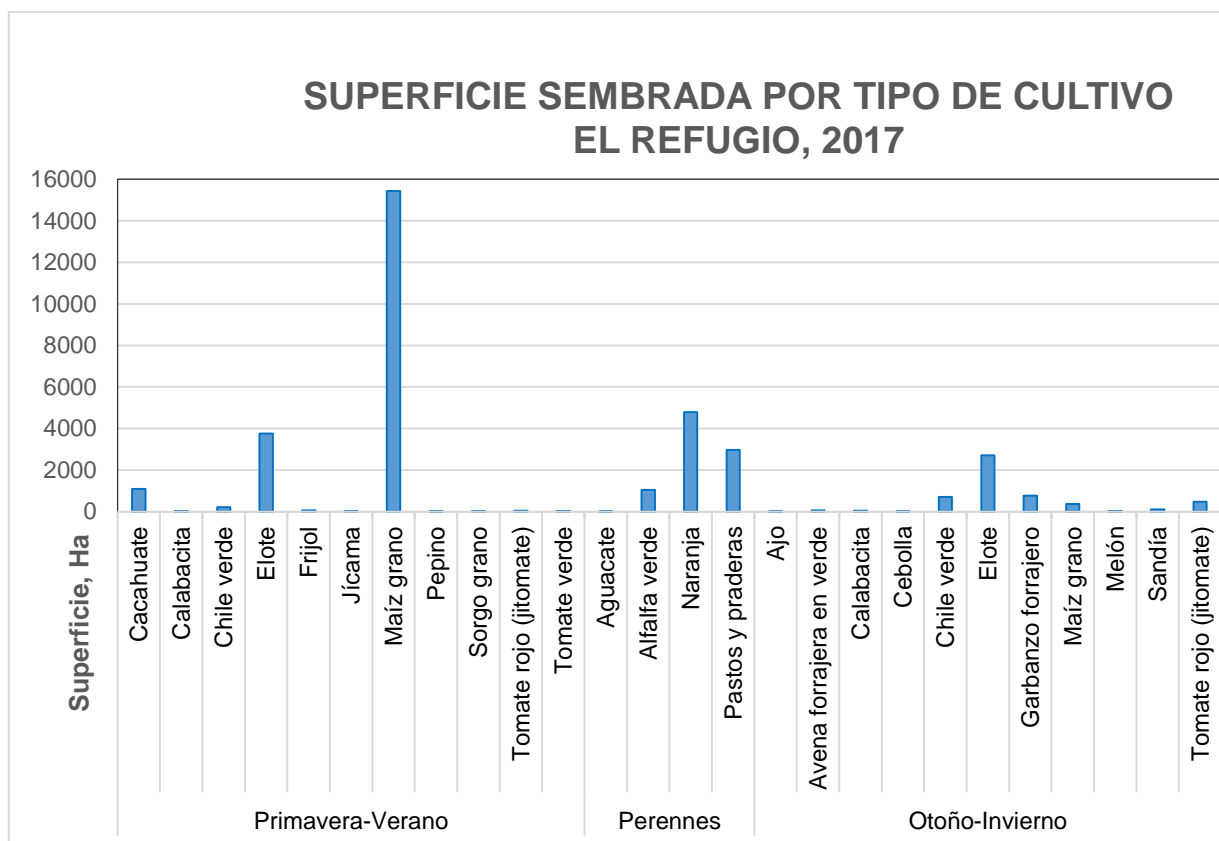


Fig. 11. Superficie sembrada por tipo de cultivo, suma de las modalidades Riego y Temporal, El Refugio (Cd. Fernández y Rioverde), año 2017. Datos: Servicio de información Agroalimentaria y pesquera (SIAP, 2019).

2.6.1. Uso de agroquímicos.

En la zona de Rioverde y Ciudad Fernández el cultivo de cítricos (naranja valencia) es una de las actividades agrícolas más importantes. Para este cultivo, la frecuencia del riego varía con las condiciones climáticas, la fertilización generalmente se realiza en tres épocas: enero, junio y septiembre; los fertilizantes más usados son urea, sulfato de amonio, triple 17 (nitrógeno amoniacal, nítrico y orgánico; P_2O_5 , K_2O , Cu, Fe, Mg, Zn, B y ácidos fúlvicos) y además estiércol de ganados vacuno, caprino y caballar. Los plaguicidas usados son Diazinon y Tamaron (metamidofos, un plaguicida organofosforado), su aplicación puede ser 4 veces al año dependiendo de la época, incidencia y tipo de plaga; las más frecuentes son el pulgón, mosquita blanca y mancha negra (SEGAM S.L.P., 2000). En la tabla 4 se presentan además otros plaguicidas registrados con categoría toxicológica y uso.

Con base en la encuesta realizada (Lorenzo, F. A., 2017) con los productores del sitio de estudio se determinó el siguiente uso de agroquímicos: en el cultivo de naranja se utilizan los plaguicidas organofosforados: Tamarón y Anagor 400 (dimetoato al 40%) con una dosis de 1 L/Ha para ambos productos. En el cultivo de maíz se aplica FAENA Fuerte (glifosato 35.6) con una dosis de 8 L/Ha, Lucaflow

(azufre elemental) con una dosis de 2 L/Ha y Lorsban 3% (Clorpirifos) hasta 60 Kg/Ha entre otros. Considerando el área de cultivo, se calcula que se aplican hasta 100 ton/año de plaguicidas en cultivos perenes como la naranja y 170 ton/año en cultivos de dos ciclos al año como el maíz elotero, la alfalfa y las hortalizas.

Tabla 4. Registros sanitarios de plaguicidas (COFEPRIS).

| INGREDIENTE ACTIVO | CATEGORÍA TOXICOLÓGICA | USOS |
|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Diazinon | IV | Aplicación al follaje en los cultivos de: alfalfa, algodón, apio, cebolla, chícharo, chile, fresa, frijol, jitomate, lechuga, maíz, melón, pastos, pepino, sandía, sorgo, soya, tomate de cáscara, trigo. |
| Metamidofos "uso restringido" | III | Aplicación al follaje en los cultivos de: alfalfa, algodón, berenjena, brócoli, chile, col, col de bruselas, coliflor, jitomate, lechuga, melón, papa, pepino, sandía, soya, tabaco. |
| Paratión metílico | I | Aplicación al follaje en los cultivos de: aguacatero, algodón, cebada, cebolla, chile, col, coliflor, frijol, jitomate, maíz, mango, manzano, naranjo, peral, trigo, aplicación al follaje en los cultivos de: algodón, sorgo. |
| Endosulfan | II | Aplicación al follaje en los cultivos de: alfalfa, algodón, apio, berenjena, brócoli, calabacita, cártamo, caña de azúcar, chícharo, chile, col, coliflor, durazno, fresa, frijol, jitomate, lechuga, manzano, melón, nogal, ornamentales, papa, pepino. |
| Malatión | IV | Aplicación al follaje en los cultivos de: aguacatero, ajo, algodón, calabacita, cebolla, chile, col, durazno, espárrago, fresa, frijol, jitomate, mango, manzano, melón, naranjo, nogal, ornamentales, papa, papayo, peral, vid. |

CAPÍTULO III.

3. MATERIALES Y MÉTODOS DE TRABAJO.

3.1. MARCO TEÓRICO

Para contribuir al proceso de manejo integral de la zona de estudio se deberá considerar como punto de partida los estudios previos sobre las características hidrogeológicas del acuífero, el tipo de acuífero y su permeabilidad; posteriormente realizar un plan de muestreo y análisis de aniones y cationes, análisis fisicoquímicos (conductividad eléctrica, pH, temperatura, potencial redox), elementos traza y presencia/identificación/cuantificación de plaguicidas en el agua subterránea durante diferentes épocas del año para relacionarlo con el comportamiento del flujo subterráneo.

3.1.1. Acuíferos.

Un acuífero es una capa o secuencia de capas de roca o sedimento (una o más formaciones geológicas como arenas o gravas) que permiten el almacenamiento de agua y al mismo tiempo tienen la suficiente permeabilidad que son capaces de transmitir cantidades significativas de agua al encontrarse bajo cierto gradiente hidráulico. Debido a las diferencias que presentan los materiales geológicos en cuanto a permeabilidad y facilidad para transmitir el agua subterránea, se definen los términos de acuífero, acuitardo y acuicludo (Hiscock, 2005).

Un acuitardo es una formación que presenta baja permeabilidad, pero es capaz de transmitir cierta cantidad de agua, la cual es significativa en términos de flujos regionales de agua subterránea sin embargo, esa cantidad es insuficiente como abastecimiento de agua subterránea. Finalmente, un acuicludo se define como una unidad geológica saturada (por ejemplo arcillas, lutitas y rocas metamórficas) que posee una permeabilidad muy baja de tal forma que es incapaz de transmitir agua bajo un gradiente hidráulico ordinario, así que puede actuar como una frontera en los flujos regionales de agua subterránea (Hiscock, 2005).

3.1.2. Tipos de acuíferos.

Existen acuíferos confinados que son aquellos que se encuentran entre dos acuitardos, el agua contenida se encuentra a una presión mayor que la atmosférica y acuíferos libres que son aquellos en los que el límite superior lo constituye la capa freática, la superficie del agua se encuentra a presión atmosférica.

3.1.3. Sistemas de flujo

Un sistema de flujo se establece de acuerdo a factores como climatología, Geología e Hidrogeología y Geomorfología. De tal forma que existen zonas de recarga con una componente vertical descendente, zonas de descarga con una componente

vertical ascendente y zona de tránsito con componentes horizontales principalmente; además existen varias formas de transferencia del agua como son a través de medios poroso o de fracturas y ese movimiento del agua está gobernado por el gradiente hidráulico y los valores de permeabilidad (Custodio, 1996).

El gradiente hidráulico indica la dirección en la que se produce el máximo cambio de energía entre dos equipotenciales (líneas o superficies que tienen el mismo valor de potencial hidráulico).

De acuerdo a la Ley de Darcy (Appelo y Postma, 2007), el flujo de agua subterránea a través de un medio compuesto por agua y poros depende del gradiente hidráulico (dh/dx) y de la conductividad hidráulica o capacidad del subsuelo para transmitir agua (k), de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$v_D = -k \frac{dh}{dx} \quad (1)$$

Donde v_D es la descarga específica o flujo Darcy en (m/día)

h es la carga hidráulica o potencial de flujo de agua

La descarga (Q) en m³/año está relacionada con la descarga específica y la superficie total (A) de acuerdo a la ecuación:

$$Q = v_D \cdot A \quad (2)$$

Donde A incluye el espacio de poro y la estructura de la partícula, ya que son los componentes del medio.

Sin embargo, el flujo de agua ocurre a través de los espacios de poro, por lo que la velocidad del agua es:

$$v_{H_2O} = \frac{v_D}{\varepsilon_w} \quad (3)$$

ε_w es la porosidad (cavidades llenas de agua).

De acuerdo a la Ley de Darcy, los vectores gradiente hidráulico y velocidad son paralelos y las líneas de corriente son las curvas cuyas tangentes son paralelas a la velocidad. Esas líneas de corriente y las equipotenciales constituyen lo que se conoce como una red de flujo que es lo que define el movimiento de las aguas subterráneas en un medio homogéneo e isotrópico.

Sin embargo, la Ley de Darcy se puede aplicar en sistemas de flujo de agua subterránea a través de medios porosos en medios heterogéneos, siempre y cuando se utilice a una escala suficientemente grande que contenga un conjunto representativo de poros, es decir una escala continua; en caso contrario la geometría de la red de poros influye considerablemente en el flujo (Hiscock, 2005).

De acuerdo a Tóth (1999), el agua subterránea al interactuar con su entorno y tratar de alcanzar un equilibrio ya sea químico, físico o cinético, genera diversos procesos, productos y condiciones; pero son los sistemas de flujo los que funcionan como el mecanismo de transporte y distribución espacial regular de esos efectos. Estos sistemas de flujo se subdividen en tres grupos: Local, intermedio y regional, los cuales presentan diferentes características en cuanto al tiempo de circulación

(contacto agua-roca), caudal de circulación, temperatura, salinidad, composición química y calidad del agua.

Debido a que la interacción entre el agua subterránea y su ambiente puede ocurrir a diferentes condiciones, reactivos, profundidades del régimen de flujo, por procesos y a velocidades diferentes, los productos y las proporciones resultantes serán diferentes para cada ambiente (Tóth, 1999), así, el estudio hidrogeoquímico del agua subterránea es una herramienta que ayuda a diferenciar los subsistemas de flujo.

3.1.4. Modelo conceptual del acuífero.

Un modelo conceptual tiene como propósito esencial organizar y representar de manera esquemática el conocimiento de un área específica asociada a un sistema físico. Está orientado a representar las condiciones hidrogeológicas reales del acuífero para que el modelo conceptual de funcionamiento del sistema sea coherente con la realidad.

Para simular los procesos que afectan el flujo del agua subterránea y la distribución de sus solutos o contaminantes, un modelo requiere diferentes tipos de datos, como son propiedades de flujo (conductividad, almacenamiento hidráulico, propiedades de la zona vadosa) y propiedades de transporte (como son concentración inicial, dispersión y difusión).

De acuerdo con el modelo conceptual del acuífero reportado por Ballín et al. (2004), la recarga ocurre principalmente por tres procesos que son: infiltración de agua de lluvia en el valle, infiltración de escurrimientos a lo largo de arroyos (considerados como recargas verticales), escurrimientos de la zona montañosa (considerada recarga por flujo subterráneo); infiltraciones de agua residual, de fugas en las redes de distribución de agua potable e infiltraciones provenientes del riego agrícola, consideradas como recarga inducida (CONAGUA, 2015). Ballín et al. (2004) representan una sección hidrogeológica de la zona en donde están representados los sistemas de flujo: un sistema regional que circula por el medio cárstico principalmente, aunque de acuerdo a los valores de cargas hidráulicas puede pasar al medio granular; un sistema intermedio que circula a través del medio granular y en menor escala por el medio fracturado; y un sistema local a través del medio granular. Además zonas de recarga de las montañas de la sierra en la región oeste, recarga por infiltraciones de corrientes de agua superficial en el medio granular o a través de fracturas en las rocas volcánicas.

3.1.5. Características y clasificación de los plaguicidas.

Existen diversas clasificaciones de los plaguicidas, una de ellas es la categorización de acuerdo a la familia química a la que pertenecen (Rosales, 2002), en ella se listan a los plaguicidas organofosforados, organoclorados, carbamatos, piretroides,

botánicos, biológicos, de cobre, tiocarbamatos, ftalimidas, carboxamidas, carboximidias, guanidinas y naftoquinonas, organoestánicos, orgánicos con azufre, clorofenoxi, dinitrofenoles, derivados de la urea, derivados de los ácidos tricloroacético y tricloropicolínico y biperidílicos.

En este trabajo de investigación se estudiarán algunos plaguicidas organoclorados como son alpha-BHC, beta-BHC, gamma-BHC, delta-BHC, heptachlor, Aldrin, heptachlorepoide (isomer B), gamma-chlordane, endosulfan_I, alpha-chlordane, 4-4'-DDE, dieldrin, endrin, endosulfan_II, 4-4'-DDD, endrin_aldehyde, endosulfan sulfate, 4-4'-DDT, endrin ketone, metoxychlor; y organofosforados como son O,O,O-triethylphosphorothioate, thionazin, sulfotep, phorate, dimethoate, diazinon, disulfoton, methyl_paration, parathion, famphur. Algunas características y ejemplos de su persistencia se muestran en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5. Características de los plaguicidas objetivo.

| Plaguicida | COMPONENTE | CAS | K_{ow} | CLASIFICACIÓN |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Organoclorados: | | | | |
| alpha-BHC | (1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 β ,6 β)- 1,2,3,4,5,6- Hexachlorocyclohexane | 319-84- 6 | Log Pow: 3.80 | TA 3 (O,I), C 2; TAA 1; TAC 1; H301, H312, H351, H410 |
| Beta-BHC | β -1,2,3,4,5,6- Hexachlorocyclohexane | 319-85- 7 | | TA 3(O); TA(C) 4; C 2; TAA 1; TAC 1 H301, H312, H351, H400, H410 |
| Gamma-BHC (Lindano) | γ -1,2,3,4,5,6- Hexachlorocyclohexane | 58-89-9 | Pow:3.5 a 22 °C | TA 3 (O); TA 4 (C); C 2; TAA 1; TAC 1; H301, H312+H332, H351, H362, H373, H410 |
| Delta-BHC | 1 α ,2 α ,3 α ,4 β ,5 α ,6 β)- 1,2,3,4,5,6- Hexachlorocyclohexane | 67-56-1 | | TA 3 (O, I, C); C 2; TAA 3; TAC 3. |
| Heptachlor | C ₁₀ H ₅ Cl ₇ (90%-100%) | 76-44-8 | | TA 2 (O,C); C 2; TAA 1; TAC 1; H300+H310, H351, H373, H410 |
| Aldrin | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ | 309-00- 2 | log Pow: 6.50 | TA (O) 2; TA (C) 1; C2; TAA 1; TAC (1) H300+310, H351, H372, H410 |
| Heptachlorepoide (Isomer B) | exo-1,4,5,6,7,8,8- Heptachloro-2,3-epoxy-4,7- methano- 3a,4,7,7atetrahydroindane | 1024- 57-3 | log Pow: 5.40 | TA (O) 2; (C) 2 H300; H351; H400; H410 |
| Gamma-Chlordane | C ₁₀ H ₆ Cl ₈ | 5103- 74-2 | | TA(O) 4; C 2; TAA 1; TAC 1 H302, H351, H410 |
| Endosulfan_I | C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S (isómero α) | 959-98- 8 | | TA 2 (O,I); TA 4(C); TAA 1; TAC 1; |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| | | | | H300+H330, H312, H410 |
| 4-4'-DDE | 2,2-Bis(p-clorofenil)-1,1-dicloroetileno C ₁₄ H ₈ Cl ₄ | 72-55-9 | log Pow: 6.51 | TA 4; C2; TAA 1; TAC 1 H302, H351, H410 |
| Dieldrin | 1,2,3,4,10,10-Hexachloro-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahydro-6,7-epoxy-1,4:5,8-dimethanonaphthalene | 60-57-1 | | TA 2 (O,I); C 2; TAA 1; TAC 1; H300+H310, H351, H372, H410 |
| Endrin | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O | 72-20-8 | log Pow: 5.20 | TA(O) 1; TA(C) 2, TAA 1; TAC 1; H300, H310, H400, H410 |
| 4-4'-DDD | 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dicholo-ethane | 72-54-8 | Log Pow: 6.02 | TA 4; TAA 1; TAC 1; H301, H312, H351, H410 |
| Endrin_Aldehyde | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O | 7421-93-4 | Log Pow: 5.60 | TA(I) 3; TA(C) 3; TAA 1; TAC 1 H301, H311, H400, H410 |
| Endosulfan Sulfate | C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S | 1031-07-8 | Log Kow: 3.66 | TA(O) 2; TAA 1; TAC 1; H300, H400, H410 |
| 4-4'-DDT | 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane (ClC ₆ H ₄) ₂ CHCl ₃ | 50-29-3 | | TA(O) 3; TA(C) 3; C2; TAA 1; TAC 1 H301, H311, H351, H372, H400, H410 |
| Endrin Ketona | C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O | 53494-70-5 | | TA(O) 2; H300 |
| Metoxychlor | C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂ 1-methoxy-4-[2,2,2-tichloro-1-(4-methoxyphenyl)ethyl]benzene | 72-43-5 | Log Kow: 5.08 | H302, H371, |

| | | | | |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Organofosforados: | | | | |
| O,O,O-Triethyl phosphorothioate | C ₆ H ₁₅ O ₃ PS | 126-68-1 | | TA (O) 2; TA (I) 3; H300, H331, H361d, H315, H319, H335 |
| Thionazin | O,O-Diethyl O-(2-pyrazinyl) phosphorothioate C ₈ H ₁₃ N ₂ O ₃ PS | 297-97-2 | Log Pow: 1.922 | TA(O) 1; TA(C) 1 H300, H310 |
| Sulfotep | O,O,O',O'-Tetraethyl dithiopyrophosphate C ₈ H ₂₀ O ₅ P ₂ S ₂ | 3689-24-5 | | TA(O) 1; TA(I) 1; TA(C) 1; TAA 1; TAC 1, H300, H330, H310, H400, H410 |
| Phorate | O,O-Diethyl (ethylthiomethyl) phosphorodithioate C ₇ H ₁₇ O ₂ PS ₃ | 298-02-2 | Log Pow: 3.56o | TA(O) 2; TA(I) 1; TA(C) 1; TAA 1; TAC 1. H300, H330, H310, H400, H410 |
| Dimethoate | C ₅ H ₁₂ NO ₃ PS ₂ | 60-51-5 | log Pow 0.704 a 20°C | TA(O) 4; TA(C); TAA 2. H302, H312, H401 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------|----------|---------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Diazinon | C ₁₂ H ₂₁ N ₂ O ₃ PS | 333-41-5 | log Pow: 3.3 | TA(O) 4; TA(I)3; C 1B; TAA 1; TAC 1 H350 |
| Disulfoton | C ₈ H ₁₉ O ₂ PS ₃ | 298-04-4 | log Pow: 4.02 | TA(O) 2, TA(C) 1; TAA 1; TAC 1, H300, H310, 400, H410 |
| Methyl_Paration | C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS | 298-00-0 | log Pow: 2.8 | TA(O) 2; TA(I) 2, TA(C) 3; TAA 1; TAC 1. H226, H300, H330, H331, H373, H400, H410. |
| Parathion | C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS Parathion-ethyl | 56-38-2 | log Pow: 3.8 | TA(O) 1; TA(I) 1; TA(C) 1; C2; TAA 1; TAC 1 |
| Famphur | C ₁₀ H ₁₆ NO ₅ PS ₂ | 52-85-7 | | TA(O) 2; TA(C) 4; H300, H312; H315 ; H319 |

Fuente: Sigma-Aldrich; NIH PubChem Database.

K_{ow}: Coeficiente de reparto octanol-agua

TA: Toxicidad aguda (O: oral, I: inhalación, C: cutáneo)

TAA: Toxicidad acuática aguda.

TAC: Toxicidad acuática crónica.

C: Carcinogenicidad.

H300: Mortal en caso de ingestión.

H301: Tóxico en caso de ingestión.

H302: Nocivo en caso de inhalación.

H300+H310: Mortal en caso de ingestión o en contacto con la piel.

H300+H330: Mortal en caso de ingestión o inhalación.

H312: Nocivo en contacto con la piel.

H312+H332: Nocivo en contacto con la piel o si se inhala.

H315: Provoca irritación cutánea.

H319: Provoca irritación ocular grave.

H335: Puede irritar las vías respiratorias.

H350: Puede provocar cáncer.

H351: Se sospecha que provoca cáncer.

H362: Puede perjudicar a los niños alimentados con leche materna.

H371:

H372: Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas en caso de ingestión.

H373: Puede perjudicar a determinados órganos por exposición prolongada o repetida.

H410: Muy tóxico para los organismos acuáticos, con efectos duraderos.

Tabla 6. Persistencia de plaguicidas (COFEPRIS, 2002).

| Plaguicidas | Persistencia en suelo (semanas) | Clasificación |
|------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| Organoclorados: | | |
| Aldrín | 530 | Altamente persistente |

| | | |
|----------------------------------|-----|-------------------------|
| Dieldrín | 312 | Altamente persistente |
| Endrín | 624 | Altamente persistente |
| DDT | 546 | Altamente persistente |
| Hexaclorobenceno (HCB) | 208 | Altamente persistente |
| x-hexaciclohexano (x-HCH) | 728 | Altamente persistente |
| <u>Organofosforados:</u> | | |
| Malatión | 2 | Ligeramente persistente |
| Paratión | 8 | Poco persistente |
| Forato | 2 | Ligeramente persistente |
| <u>Carbamatos:</u> | | |
| Carbanyl | 2 | Ligeramente persistente |

Los plaguicidas organoclorados presentan una alta tendencia a acumularse en tejido graso, alta toxicidad aguda y crónica, elevada persistencia en el suelo y en los alimentos por lo que su concentración se magnifica en la cadena trófica, además presentan daños ambientales a largo plazo.

El estudio de los plaguicidas organofosforados es importante ya que aunque poseen una menor persistencia en el ambiente que los plaguicidas organoclorados, no presentan acumulación en el organismo y poseen un bajo potencial de carcinogenicidad, sí son absorbidos por vía cutánea, inhalación e ingestión además su toxicidad aguda es mayor que en el caso de los plaguicidas organoclorados (COFEPRIS, 2002).

Por otro lado, la capacidad potencial de que un plaguicida o sus metabolitos contaminen el agua subterránea dependerá de su vida media en el agua, en el aire y en suelo (Tabla 6), ésta última determinada por el tipo de suelo, el tipo de organismos presentes, valores de pH, temperatura y equilibrios presentes. Así, encontramos que el uso del plaguicida DDT fue restringido en la agricultura en México (DOF, 1991), pero éste y/o sus metabolitos aún se han encontrado en muestras ambientales debido a los grandes tiempos de vida media y a que los procesos de deposición y volatilización que sufre el DDT (dicloro difenil tricloroetano) y sus metabolitos (DDE, DDD) son repetitivos, por lo que su transporte puede alcanzar lugares muy alejados de las zonas en las que se aplicó, además hay posibilidad de que entren en la cadena alimenticia.

El monitoreo y la evaluación de la presencia de plaguicidas en acuíferos que sirven de abastecimiento a la población es el medio para la identificación del riesgo que pudiera comprometer la calidad del agua potable que abastece a la población en la región agrícola en El Refugio, Ciudad Fernández y en Rioverde conduciendo a daños en la salud de la población si no se cuenta con los procedimientos de gestión del recurso y tratamientos adecuados.

3.1.6. Cuantificación de plaguicidas.

Para la determinación de mezclas de plaguicidas organofosforados a niveles de concentración de partes por billón ($\mu\text{g/l}$) se ha reportado un método que consiste en

una extracción en fase sólida seguida de cromatografía de líquidos y detección por espectrometría de masas (Lacorte y Barceló, 1996).

Otros procedimientos consisten en extracción combinadas en fase sólida (SPE), utilizando acetonitrilo como disolvente de elución, y una elución subsecuente con mezcla de metanol/diclorometano, seguido de microextracción líquido-líquido con pH controlado y análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución con detector espectrofotométrico de arreglo de diodos. (Vandecasteele, 2000).

3.1.7. Análisis de datos.

Una vez realizada la etapa de recolección de información, toma de muestras, análisis químico y procesamiento de resultados, se utilizó el análisis de datos que se define como un conjunto de transformaciones numéricas de los datos con la finalidad de extraer significados relevantes, buscar relación entre los datos medidos o con la información recogida en campo para mostrar conclusiones más precisas sobre el problema en estudio, ésta tarea de analizar e interpretar da mayor valor a la información obtenida.

3.1.8. Sistemas de información geográfica.

Un sistema de información geográfica (SIG) es un conjunto de herramientas diseñadas para capturar, almacenar, recuperar, administrar y analizar datos del mundo real espacialmente referenciados. Con la información obtenida es posible realizar mapas, análisis geo estadístico y representaciones alfanuméricas. (López T., 2015), (INEGI, 2014).

Los sistemas QGIS versión 2.18.7 y Surfer 13.3.493 fueron los SIG que se utilizaron para analizar y mostrar geográficamente la información obtenida en campo y laboratorio sobre el estado actual de la calidad del agua subterránea, así como para obtener nueva información mediante geo procesamiento que ayude a explicar el comportamiento obtenido con análisis geoquímico.

3.1.9. Análisis estadístico. Análisis de componentes principales.

Los datos que se recopilaron se consideran datos de panel, ya que son una combinación de datos de series temporales (o serie histórica) y datos de corte transversal; siendo los primeros aquellos que se recopilaron de cada variable (como conductividad, contenido de plaguicidas, NO_3^-) para observar la evolución de cada variable a lo largo del tiempo del muestreo (octubre 2017 a octubre 2018) y los segundos son los datos de los parámetros medidos (secciones 3.2.3 y 3.2.4) en los diferentes puntos de monitoreo relativos a un mismo momento en el tiempo.

De los métodos estadísticos para análisis multivariante se utilizó el de componentes principales (ACP). Las componentes principales (CP) son combinaciones lineales de las variables originales (Jiménez, 1995), además son variables compuestas

incorrelacionadas tales que unas pocas de ellas puedan explicar la mayor parte de la variabilidad de una matriz de datos multivariantes, se espera que las primeras componentes expliquen el mayor porcentaje de la variabilidad total.

3.2. METODOLOGÍA.

3.2.1. Selección de pozos para la red de monitoreo de la calidad del agua subterránea.

Una etapa importante en el estudio radica en el muestreo debido a que la información sobre plaguicidas y otros parámetros del agua subterránea debe ser confiable y suficiente para la toma de decisiones.

Se realizó un muestreo dirigido, la selección de pozos se efectuó considerando los siguientes criterios: distribución espacial y profundidad, puntos representativos de las áreas agrícolas, puntos representativos de los usos de agua, puntos de muestreo representativos que permitan describir zonas de recarga, posible interacción de agua subterránea con la superficie, además se consideraron propietarios, accesibilidad, funcionamiento y condición del aprovechamiento (CONAGUA, 2015).

3.2.2. Muestreo

Antes de realizar el muestreo del agua de pozo, se realizó una purga del agua estancada en la tubería del pozo; el volumen de purga se determinó mediante la medición y estabilización de los parámetros pH, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, potencial de óxido-reducción y temperatura.

La toma de muestras se realizó con base en los criterios indicados en la tabla 7.

Tabla 7. Plan de muestreo.

| Clave muestreo | Fecha | Época | Sitios | Tipo/Usos |
|-----------------------|--------------|------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| M1 | Octubre-2017 | Lluvias | 27 | Pozo Agrícola |
| | | | 9 | Pozo, Abastecimiento público urbano |
| | | | 1 | Presa |
| | | | 2 | Canal agrícola |
| M1a | Enero-2018 | Final de temporada de lluvia | 24 | Pozo Agrícola |
| | | | 10 | Pozo, Abastecimiento público urbano |
| M2 | Mayo-2018 | Estiaje | 24 | Pozo Agrícola |
| | | | 10 | Pozo, Abastecimiento público urbano |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|-----------|--------------|---------|----|-----------------------------------------|
| M3 | Octubre-2018 | Lluvias | 1 | Presa |
| | | | 1 | Canal |
| | | | 10 | Pozo, Abastecimiento público urbano |
| | | | 20 | Pozo Agrícola |
| | | | 1 | Agua de lluvia |
| | | | 2 | Arroyo, Abrevadero y recarga artificial |



Fig. 12. Muestreo en pozos a) de abastecimiento público y b) agrícola.

Se tomaron y etiquetaron cuatro muestras por aprovechamiento como se indica en la tabla 8.



Fig. 13. Muestreo de agua subterránea

Tabla 8. Muestreo de agua subterránea.

| Muestra | Análisis | Tipo de recipiente | Conservación |
|----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 1 | Plaguicidas | Botella de vidrio ámbar, boca estrecha, tapa de rosca, capacidad | Refrigeración 4°C<T<10°C |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | |
|---|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 | Nitratos | 1L, previamente sometido a tratamiento de lavado. Frasco de HDPE (polietileno de alta densidad), capacidad 60ml, con tapa de rosca previamente lavado. | Acidificación con H_2SO_4 hasta $pH < 2$ Refrigeración. $4^{\circ}C < T < 10^{\circ}C$ |
| 3 | Cationes y metales | Frasco de HDPE (polietileno de alta densidad), capacidad 60ml, con tapa de rosca previamente lavado. | Filtrar a través de membrana de $0.45\mu m$ Acidificar con HNO_3 hasta $pH < 2$ Refrigeración. $4^{\circ}C < T < 10^{\circ}C$ |
| 4 | Aniones | Frasco de HDPE (polietileno de alta densidad), capacidad 500ml, con tapa de rosca previamente lavado. | Refrigeración. $4^{\circ}C < T < 10^{\circ}C$ |

Se realizaron las mediciones en campo y laboratorio mostradas en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros medidos a muestras de agua subterránea

| PARÁMETRO | TÉCNICA | REFERENCIA |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| pH | Potenciometría | NMX-AA-008-SCFI-2016 |
| Temperatura | | |
| Conductividad eléctrica | Conductividad (aplicación de Ley de Ohm) | NMX-AA-093-SCFI-2000 |
| Potencial redox | Potenciometría | SM Método 25808, 2012 |
| Oxígeno disuelto | Uso de sensor galvánico y polarográfico. | NMX-AA-012-SCFI-2001 |
| Cloruros | Volumetría. Método argentométrico, valoración con nitrato de plata y cromato de potasio como indicador. | NMX-AA-073-SCFI-2001 |
| Fluoruros | Espectrofotometría. Método espectrofotométrico utilizando el complejo Zr-SPANDS | NMX-AA-077-SCFI-2001 |
| Sulfatos | Espectroscopía UV-Vis, método turbidimétrico | _ NMX-AA-074-SCFI-2014 _ HACH Método 8051 _ USEPA método 375.4 |
| Alcalinidad en laboratorio | Titulación ácido-base. Método de fenolftaleína (pH 8.3) y total con anaranjado de metilo (pH entre 3.7 y 5.1) | NMX-AA-036-SCFI-2001 |

| | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Alcalinidad en campo | Titulación digital ácido-base, punto final por potenciometría. Determinación del punto final: Método de punto de Inflexión, Método de punto final fijo, Método teórico de la curva de titulación de carbonatos, Método gráfico de la función Gran. | HACH, Método 8203 |
| Nitratos | Espectroscopia UV-Vis | NMX-AA-079-SCFI-2001 |
| Dureza Total | Volumetría. Valoración con EDTA, indicador negro de eriocromo T | NMX-AA-072-SCFI-2001 |
| Dureza Ca | Complejometría. Valoración con EDTA, indicador murexida. | EPA-215.2 1978 |
| Na, K, Ca, Mg, S, Si, P | Espectroscopia de emisión óptica en plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) | EPA-6010-C |
| Li, Be, B, Al, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Ta, Hg, Tl, Pb, U, Fe, Mn | Espectroscopía de Emisión en Plasma acoplado inductivamente – espectrometría de masas (ICP-MS) | EPA 6010 |
| Plaguicidas Organofosforados | Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC-MS) | Extracción: Método 525.2 EPA Análisis: EPA 8141 B |
| Plaguicidas Organoclorados | Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas GC-MS | Extracción: Método 525.2 EPA Análisis: EPA 8081 B |

3.2.3. Mediciones de parámetros en campo.

3.2.3.1. Mediciones del nivel de agua subterránea.

Antes de realizar la toma de muestras se midió la profundidad del nivel estático cuando el pozo no estaba operando o nivel dinámico cuando se encontró en operación, (figura 14), que proporciona información sobre la distribución lateral y gradiente hidráulico del acuífero. Para la medición de niveles estático y dinámico se utilizó una sonda piezométrica Solinst, modelo 101, de 250 m, con sonda P7 sellada, para presiones hasta 500 psi, cinta de 3/8”, fabricada de PVDF (fluoruro de polivilideno) marcada cada milímetro con láser, cada conductor está compuesto de hilos de acero inoxidable (13) e hilos de cobre recubiertos de acero (6), el equipo es alimentado con baterías. La sonda consiste en dos electrodos sensibles a la presencia de un líquido conductor, al hacer contacto con el agua, el circuito se cierra y se envía una señal a la bobina, después esta señal es transformada en una señal acústica. El nivel se lee directamente en la escala de la cinta.



Fig. 14. Pozo de abastecimiento público urbano (P-16), El Refugio, durante la medición de la piezometría.

3.2.3.2. Mediciones en campo de parámetros fisicoquímicos.

Las mediciones simultáneas de parámetros de campo se realizaron con un sistema de monitoreo de calidad del agua, equipo portátil multiparámetros marca YSI, modelo Professional Plus (figura 15), el cual proporciona mediciones de pH, temperatura, conductividad eléctrica, oxígeno disuelto, y ORP (oxidation-reduction potential). Los datos obtenidos se registraron en hojas de campo mostradas en la figura 17. Debido a que se requiere que los parámetros medidos en campo sean representativos de las condiciones naturales a las que se encuentra el agua subterránea en el acuífero, es necesario el uso de una celda de aislamiento (figura 16) para que el agua que se extrae del pozo tenga el menor contacto con la atmósfera.



Fig. 15. Multiparámetros YSI.



Fig. 16. Celda de aislamiento (izquierda), equipo multiparámetros y pHmetro (derecha).

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ

DATOS GENERALES

| | | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------|-----------------------|---------|---------------------------------------|------------------|----------------------------|------------|-----------|
| Clave del Aprovechamiento | MC-34 | Número de muestra: | 6 | Tipo de Aprovechamiento | Pozo | Noria | Manantial | Canal |
| Coordenadas UTM Datum | X= | Y= | | Uso del Agua | Potable | Agrícola | Pecuario | Doméstico |
| Elevación (msnm) | | Altura del Brocal (m) | 0.18 | Tipo de Bomba | Turbina Vertical | Sumergible | Centrífuga | |
| Municipio | Rioverde | | | | Eléctrica | Combustión Interna | Sin equipo | |
| Localidad | San Diego | | | Profundidad (m) | | Caudal de extracción (l/s) | 26.6 | |
| Fecha | 04-may-18 | | | CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS | | | | |
| Litología Predominante | | | | Color | Incolora | Olor | Inodora | |
| Prof. al Nivel del agua | NE | m | ND 77.4 | Apariencia | Transparente | Sedimentación | No | |
| Lugar de Toma de Muestra | Llave en Brocal | Descarga | Canal | Turbidez | No | Desprendimiento de gases | Sí | |

PARÁMETROS MEDIDOS EN CAMPO

| | | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Hora de inicio de medición: | 18:00 | | | | | |
| Tiempo (min.) | 0 | 1 | 3 | 5 | 10 | 25 |
| T (°C) | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 |
| pH | 7.05 | 7.05 | 7.08 | 7.10 | 7.15 | 7.16 |
| E campo (mV) | 186.40 | 185.30 | 182.30 | 180.80 | 178.10 | 179.10 |
| CE (µmhos/cm) | 458.90 | 458.60 | 458.90 | 459.10 | 459.10 | 459.30 |
| O.D. (%) | 127.00 | 125.60 | 125.70 | 122.50 | 123.00 | 119.70 |
| O.D. (mg/l) | 10.41 | 10.35 | 10.38 | 10.07 | 10.09 | 9.88 |

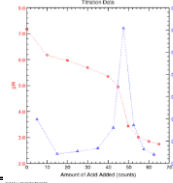
DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD DE CAMPO

N ácido 1.6 ± 0.008

V muestra (Alcal.): ml ¿Filtrada?

Gráfica Calculo de Alcalinidad

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|
| H ₂ SO ₄ NUMERO DE de vueltas | 10 | 20 | 30 | 40 | 45 | 50 | 55 | 60 | 65 | | |
| pH | 6.17 | 5.96 | 5.69 | 5.35 | 4.95 | 3.43 | 3.00 | 2.84 | 2.74 | | |
| ml (#v=800) | | | | | | | | | | | |



INFORMACIÓN DE LA MUESTRA DE AGUA COLECTADA

| MUESTRA PARA | TIPO DE ENVASE | CANTIDAD | CAPACIDAD | CONSERVADOR | FILTRADA? | OBSERVACIONES |
|--------------------|----------------|----------|-----------|-----------------------------------------------|-----------|---------------|
| CACIONES Y METALES | POLIETILENO | 1 | 60 ML | REFRIGERACIÓN, HNO ₃ | SI | |
| NITRATOS | POLIETILENO | 1 | 60 ML | REFRIGERACIÓN, H ₂ SO ₄ | NO | |
| PLAGUICIDAS | VIDRIO ÁMBAR | 1 | 1 000 ML | REFRIGERACIÓN | NO | |
| ANIONES | POLIETILENO | 1 | 500 ML | REFRIGERACIÓN | NO | |

OBSERVACIONES

ORP calibrado a 240 mV a 25°C
Pozo San Diego SASAR.

FOTOGRAFÍA



Fig. 17. Hoja para registro de datos de campo.

3.2.3.3. pH.

La determinación de pH (potencial de Hidrógeno) se realizó en campo y en laboratorio; la medición en campo es importante para obtener e interpretar la química del agua, así el valor obtenido debe ser representativo de las condiciones originales del agua en el subsuelo por lo que las mediciones se realizan en flujo continuo de agua utilizando la celda de aislamiento descrita anteriormente

3.2.3.4. Temperatura.

La medición de temperatura del agua subterránea en campo es importante ya que es un factor que afecta a las constantes de equilibrio y a la cinética de las diferentes reacciones químicas que se presentan, además la temperatura es una de las fuerzas impulsoras que condicionan el movimiento del agua.

De acuerdo a la ecuación (Price, 2003):

$$K = \frac{k \cdot g \cdot \rho}{\nu} \quad (4)$$

En donde:

K =conductividad hidráulica (cm/s),

k = permeabilidad intrínseca (cm²),

ν = viscosidad del agua que fluye a través del medio geológico

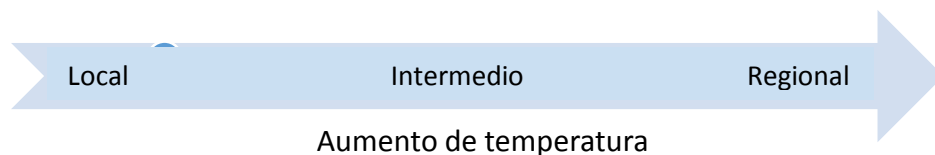
ρ = densidad del fluido

g = aceleración de la gravedad

Se puede observar que los cambios de temperatura del agua modifican su densidad y viscosidad, lo que afectará la conductividad hidráulica de forma directa e inversa respectivamente al fluir el agua a través de un mismo medio (k y g constantes).

En la mayoría de las ocasiones la temperatura del agua es un indicativo de la profundidad a la que el agua se infiltró y se puede tener la siguiente relación:

Sistema de flujo:



3.2.3.5. Conductividad eléctrica.

A la propiedad que tienen las disoluciones de conducir corriente se le conoce como conductancia (L), éste paso de corriente se efectúa por el movimiento de los iones (cargados) bajo una diferencia de potencial aplicado; la conductancia específica o conductividad (k) de la disolución se define como la conductancia de 1 cm³ de disolución, entre dos electrodos de 1 cm² de área que se encuentran 1 cm separados. Las unidades de k en el Sistema Internacional son Siemens por metro

(S/m), para las conductividades normales de aguas naturales la conductividad eléctrica se expresa en $\mu\text{S/cm}$.

Las mediciones de conductividad se realizan mediante un puente de Wheatstone, lo que realmente mide es la resistencia R :

$$R = \frac{\rho l}{A} = \frac{l}{kA} \quad (5)$$

$$k = \frac{l}{RA} \quad (6)$$

Donde ρ es la resistividad, l es la distancia entre los electrodos, A es su área. La constante de celda, K , está dada por la relación l/A , pero en las mediciones no es necesario conocer la constante de celda si se tiene una celda de resistencia R_s , la cual contiene una disolución de conductividad conocida (k_s) con la cual se tendrá:

$$K = \frac{l}{A} = k_s R_s \quad (7)$$

que retomando la ecuación (7) para la disolución se tendrá:

$$k = k_s \left(\frac{R_s}{R} \right) \quad (8)$$

La conductividad eléctrica es una función de la temperatura y además está relacionada con la concentración de sólidos totales disueltos ya que esta última se refiere a la suma de sustancias orgánicas o inorgánicas, en forma molecular o ionizada disueltos en el agua. En general la conductividad aumenta con la concentración de electrolitos, pero después de alcanzar un valor máximo la conductividad empieza a disminuir debido a que las interacciones de asociación entre iones dificultan la conducción de la corriente.

El agua subterránea se clasifica de acuerdo a su salinidad expresada en términos de conductividad eléctrica de acuerdo a la Tabla 10, esta clasificación se realizó por la relación que existe entre la conductividad eléctrica del agua de irrigación y la conductividad eléctrica de los extractos de saturación del suelo.

Tabla 10. Clasificación de agua subterránea en base a salinidad.

| Clasificación | C1 | C2 | C3 | C4 |
|----------------------------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------------|
| Tipo de agua | Baja salinidad | Salinidad media | Altamente salina | Muy altamente salina |
| Conductividad, $\mu\text{S/cm}$ a 25°C | $C < 250$ | $250 < C < 750$ | $750 < C < 2250$ | $C > 2250$ |

(Elaborada con datos de Wilcox, L.V., 1962)

3.2.3.6. Oxígeno disuelto (OD).

El oxígeno disuelto se refiere únicamente a la cantidad de oxígeno libre, O_2 (g), presente en el agua, no se incluye al oxígeno unido a otros elementos formando diferentes compuestos. Este parámetro está directamente relacionado con la calidad del agua debido a la dependencia que tienen los organismos acuáticos dentro de un cuerpo de agua. En este trabajo el OD y el ORP son importantes porque en conjunto definen las condiciones redox del agua subterránea y condicionan la movilidad de ciertas especies químicas.

La aplicación de la Ley de Henry ($p_j=K_jx_j$) nos permite obtener la solubilidad del O₂ en la disolución (agua subterránea):

$$x_j = \frac{1}{K_j} p_j \quad (9)$$

En donde

x_j = fracción mol del O₂ en el equilibrio (la solubilidad de O₂ en el agua),

p_j = presión parcial del O₂ en la fase gaseosa en equilibrio con el líquido,

K_j = constante de la Ley de Henry

1 μmol de O₂ = 0.022391 mg de O₂.

Para la medición de oxígeno disuelto se utiliza una sonda electroquímica que consiste en un cátodo de oro, un ánodo de plata,

una disolución electrolítica y sobre el sensor una membrana

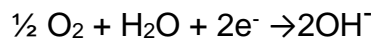
que puede ser de teflón o de polietileno, la cual es permeable al O₂ (g), pero impermeable al agua.

Al aplicar un voltaje a través

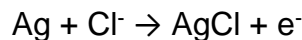
del sensor, las moléculas de oxígeno se difunden por la membrana, se crea una diferencia de potencial a través de la membrana y se mide la tasa de difusión del oxígeno a través de dicha membrana (figura 18).

Mientras mayor sea la presión de oxígeno fuera de la membrana, más oxígeno pasa y más corriente fluye a través del sensor. El sensor mide la presión parcial del oxígeno en porcentaje de saturación.

En el cátodo, el oxígeno se reduce:



En el ánodo se lleva a cabo una oxidación:



Se debe considerar que las fuentes del oxígeno disuelto en al agua pueden ser: el aire (21% es O₂) y especies fotosintéticamente activas (producen O₂ puro), además la solubilidad del oxígeno se ve afectada por la temperatura, presión y por la salinidad del agua.

Normalmente la cantidad de oxígeno disuelto se reporta en mg/L o como un porcentaje de saturación de aire.

O₂(mg/L) = (Medición de % OD) * (factores de corrección por temperatura y salinidad)

Tabla 11. Solubilidad de oxígeno (mg/L) en agua dulce a varias temperaturas (°C) y presiones (mm Hg).

| Temp. (° C) | Presión Barométrica (mm Hg) | | | | | | | | |
|-------------|-----------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 600 | 620 | 640 | 660 | 680 | 700 | 720 | 740 | 760 |
| 10 | 8.88 | 9.18 | 9.49 | 9.79 | 10.09 | 10.39 | 10.69 | 10.99 | 11.29 |
| 11 | 8.68 | 8.97 | 9.26 | 9.56 | 9.85 | 10.15 | 10.44 | 10.73 | 11.03 |
| 12 | 8.48 | 8.77 | 9.05 | 9.34 | 9.63 | 9.91 | 10.20 | 10.49 | 10.78 |
| 13 | 8.29 | 8.57 | 8.85 | 9.13 | 9.41 | 9.69 | 9.97 | 10.26 | 10.54 |
| 14 | 8.10 | 8.38 | 8.65 | 8.93 | 9.20 | 9.48 | 9.76 | 10.03 | 10.31 |

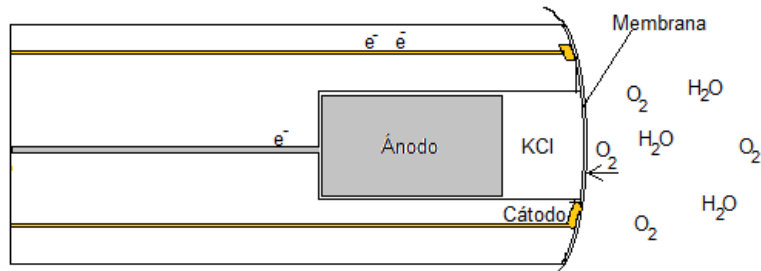


Fig. 18. Sonda electroquímica.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | | | | | |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 15 | 7.93 | 8.20 | 8.47 | 8.74 | 9.00 | 9.27 | 9.54 | 9.81 | 10.08 |
| 16 | 7.76 | 8.02 | 8.28 | 8.55 | 8.81 | 9.08 | 9.34 | 9.61 | 9.87 |
| 17 | 7.59 | 7.85 | 8.11 | 8.37 | 8.63 | 8.89 | 9.15 | 9.41 | 9.66 |
| 18 | 7.43 | 7.69 | 7.94 | 8.20 | 8.45 | 8.70 | 8.96 | 9.21 | 9.47 |
| 19 | 7.28 | 7.53 | 7.78 | 8.03 | 8.28 | 8.53 | 8.78 | 9.03 | 9.28 |
| 20 | 7.13 | 7.38 | 7.62 | 7.87 | 8.11 | 8.36 | 8.60 | 8.85 | 9.09 |
| 21 | 6.99 | 7.23 | 7.47 | 7.71 | 7.95 | 8.19 | 8.43 | 8.67 | 8.92 |
| 22 | 6.85 | 7.09 | 7.33 | 7.56 | 7.80 | 8.04 | 8.27 | 8.51 | 8.74 |
| 23 | 6.72 | 6.95 | 7.19 | 7.42 | 7.65 | 7.88 | 8.11 | 8.35 | 8.58 |
| 24 | 6.59 | 6.82 | 7.05 | 7.28 | 7.51 | 7.73 | 7.96 | 8.19 | 8.42 |
| 25 | 6.47 | 6.69 | 6.92 | 7.14 | 7.37 | 7.59 | 7.81 | 8.04 | 8.26 |
| 26 | 6.35 | 6.57 | 6.79 | 7.01 | 7.23 | 7.45 | 7.67 | 7.89 | 8.11 |
| 27 | 6.23 | 6.45 | 6.67 | 6.88 | 7.10 | 7.32 | 7.53 | 7.75 | 7.97 |
| 28 | 6.12 | 6.33 | 6.54 | 6.76 | 6.97 | 7.19 | 7.40 | 7.61 | 7.83 |
| 29 | 6.01 | 6.22 | 6.43 | 6.64 | 6.85 | 7.06 | 7.27 | 7.48 | 7.69 |
| 30 | 5.90 | 6.11 | 6.31 | 6.52 | 6.73 | 6.94 | 7.14 | 7.35 | 7.56 |

Valores basados en las ecuaciones publicadas por Benson y Krause, 1980-1984, resultados del software water.usgs.gov, U. S. Geological Survey)

Tabla 12. Factores de corrección por salinidad (adimensionales) para oxígeno disuelto en agua basados en la conductancia específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

| Temp. (° C) | Conductancia específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$) | | | | | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 200 | 400 | 600 | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 | 2200 | 2400 | 2600 |
| 10 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9979 | 0.9964 | 0.9957 | 0.9950 | 0.9943 | 0.9936 | 0.9928 | 0.9921 | 0.9914 | 0.9907 |
| 11 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9979 | 0.9965 | 0.9958 | 0.9950 | 0.9943 | 0.9936 | 0.9929 | 0.9922 | 0.9915 | 0.9908 |
| 12 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9979 | 0.9965 | 0.9958 | 0.9951 | 0.9944 | 0.9937 | 0.9930 | 0.9923 | 0.9916 | 0.9908 |
| 13 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9979 | 0.9965 | 0.9958 | 0.9951 | 0.9944 | 0.9937 | 0.9930 | 0.9923 | 0.9916 | 0.9909 |
| 14 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9979 | 0.9965 | 0.9959 | 0.9952 | 0.9945 | 0.9938 | 0.9931 | 0.9924 | 0.9917 | 0.9910 |
| 15 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9979 | 0.9966 | 0.9959 | 0.9952 | 0.9945 | 0.9938 | 0.9931 | 0.9924 | 0.9918 | 0.9911 |
| 16 | 0.9993 | 0.9986 | 0.9980 | 0.9966 | 0.9959 | 0.9952 | 0.9946 | 0.9939 | 0.9932 | 0.9925 | 0.9918 | 0.9911 |
| 17 | 0.9993 | 0.9987 | 0.9980 | 0.9966 | 0.9960 | 0.9953 | 0.9946 | 0.9939 | 0.9932 | 0.9926 | 0.9919 | 0.9912 |
| 18 | 0.9993 | 0.9987 | 0.9980 | 0.9967 | 0.9960 | 0.9953 | 0.9946 | 0.9940 | 0.9933 | 0.9926 | 0.9920 | 0.9913 |
| 19 | 0.9993 | 0.9987 | 0.9980 | 0.9967 | 0.9960 | 0.9953 | 0.9947 | 0.9940 | 0.9933 | 0.9927 | 0.9920 | 0.9913 |
| 20 | 0.9993 | 0.9987 | 0.9980 | 0.9967 | 0.9960 | 0.9954 | 0.9947 | 0.9941 | 0.9934 | 0.9927 | 0.9921 | 0.9914 |
| 21 | 0.9993 | 0.9987 | 0.9980 | 0.9967 | 0.9961 | 0.9954 | 0.9948 | 0.9941 | 0.9934 | 0.9928 | 0.9921 | 0.9915 |
| 22 | 0.9994 | 0.9987 | 0.9981 | 0.9968 | 0.9961 | 0.9955 | 0.9948 | 0.9941 | 0.9935 | 0.9928 | 0.9922 | 0.9915 |
| 23 | 0.9994 | 0.9987 | 0.9981 | 0.9968 | 0.9961 | 0.9955 | 0.9948 | 0.9942 | 0.9935 | 0.9929 | 0.9922 | 0.9916 |
| 24 | 0.9994 | 0.9987 | 0.9981 | 0.9968 | 0.9962 | 0.9955 | 0.9949 | 0.9942 | 0.9936 | 0.9929 | 0.9923 | 0.9917 |
| 25 | 0.9994 | 0.9987 | 0.9981 | 0.9968 | 0.9962 | 0.9956 | 0.9949 | 0.9943 | 0.9936 | 0.9930 | 0.9924 | 0.9917 |
| 26 | 0.9994 | 0.9987 | 0.9981 | 0.9968 | 0.9962 | 0.9956 | 0.9949 | 0.9943 | 0.9937 | 0.9930 | 0.9924 | 0.9918 |
| 27 | 0.9994 | 0.9987 | 0.9981 | 0.9969 | 0.9962 | 0.9956 | 0.9950 | 0.9944 | 0.9937 | 0.9931 | 0.9925 | 0.9918 |
| 28 | 0.9994 | 0.9988 | 0.9981 | 0.9969 | 0.9963 | 0.9956 | 0.9950 | 0.9944 | 0.9938 | 0.9931 | 0.9925 | 0.9919 |
| 29 | 0.9994 | 0.9988 | 0.9981 | 0.9969 | 0.9963 | 0.9957 | 0.9951 | 0.9944 | 0.9938 | 0.9932 | 0.9926 | 0.9919 |

| | | | | | | | | | | | | |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 30 | 0.9994 | 0.9988 | 0.9982 | 0.9969 | 0.9963 | 0.9957 | 0.9951 | 0.9945 | 0.9939 | 0.9932 | 0.9926 | 0.9920 |
|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|

(Valores basados en las ecuaciones publicadas por Benson y Krause, 1984, resultados del software water.usgs.gov, U. S. Geological Survey)

3.2.3.7. Alcalinidad de campo

Se realizó por medio de una titulación ácido-base utilizando un titulador digital de alcalinidad (marca HACH, P.N. 1690001, mostrado en la figura 19) con cartuchos de ácido sulfúrico 1.6 N (P.N. 1438901) y tubos de suministro para titulación (marca HACH, P. N. 1720500).

El cálculo de alcalinidad se realiza mediante los métodos de punto de inflexión, de punto fijo, curvas de titulación teórica de carbonato y método Gran.



Fig. 19. Titulación potenciométrica para alcalinidad de campo, cartuchos con H₂SO₄.

3.2.3.8. Potencial de óxido-reducción, Eh

La medición de este parámetro (ORP por sus siglas en inglés oxidation reduction potential) es de importancia para las reacciones que ocurren en el agua subterránea que involucran la transferencia de electrones; simultáneamente de tendrá la reacción de reducción (ganancia de electrones) y la reacción de oxidación (pérdida de electrones) y éstas siempre estarán balanceadas.

En el agua subterránea los agentes reductores más importantes son compuestos orgánicos, sustancias húmicas, sulfuros inorgánicos y silicatos de hierro (II), mientras que los agentes oxidantes son el oxígeno disuelto, nitratos, sulfatos y el agua.

Los procesos de oxidación y reducción no pueden ocurrir de forma aislada, así que no es posible medir la tendencia de una especie sola a oxidarse o a reducirse, se debe acoplar al otro proceso contrario, por lo que para la medición de potencial redox se eligió arbitrariamente que la media reacción:



se tome como referencia para todas las medias reacciones de celda, la IUPAC asignó a esta reacción un potencial de 0.0 V, por lo que es posible medir el potencial de reacción de cualquier otra media reacción diferente a la mostrada en (11).

Un electrodo estándar de hidrógeno o SHE (por sus siglas en inglés) consiste en un alambre de platino unido a un electrodo recubierto de platino reducido que funciona como catalizador, sumergido en una disolución con pH=1 a 25 °C, este se encuentra dentro de un tubo de vidrio con un orificio por el que fluye H₂ (g) y en el extremo inferior contiene orificios que permiten paso de H₂ (g).

Debido al costo del SHE, se utilizan otros electrodos de referencia que son calibrados con respecto al de hidrógeno. Así se asignan las iniciales E_h al voltaje medido (diferencia de potencial eléctrico) relativo al electrodo estándar de hidrógeno.

Para un cambio reversible la energía libre (G) cambiará en relación al trabajo (W_{rev}) realizado por el sistema (no mecánico) de acuerdo a la ecuación:

$$dG=dW_{rev} \quad (11)$$

Para una media celda electroquímica el trabajo realizado será:

$$dW_{rev}=E_h \cdot Q \quad (12)$$

Donde Q es la corriente que fluye a través de ella y es igual al producto del número de electrones (con carga negativa) intercambiados en el proceso multiplicado por la constante de Faraday (F=23.062 kcal/volt·eq).

Por lo que el cambio de energía libre será:

$$\Delta G=nFE_h \quad (13)$$

Considerando el cálculo de cambio de energía libre para las dos semireacciones y sustituyendo en la ecuación anterior, es posible llegar a la expresión de Nernst:

$$E_h = E^o + \left(\frac{2.303 RT}{nF} \right) \log_{10} \left(\frac{a_{especies\ oxidadas}^v}{a_{especies\ reducidas}^v} \right) \quad (14)$$

E° es el potencial estándar de electrodo. (E°=ΔG_r°/nF)

Como ya se mencionó, E_h es la medida de la actividad del electrón basada en la diferencia de potencial que se establece entre un electrodo indicador de un metal noble como platino, y un electrodo de referencia (como Ag / AgCl) el cual mantiene el potencial constante. Las lecturas se pueden expresar también como el valor absoluto de potencial de óxido-reducción (ORP) debido a que si hay muchas especies involucradas en los procesos de óxido-reducción la aplicación de la ec. de Nernst sería difícil. Sin embargo el sensor ORP a utilizar en las mediciones se deberá calibrar con una solución estándar de potencial redox conocido, además se deberá considerar que esta medida es sensible a los cambios de temperatura. Para la disolución Zobell (K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O y K₃[Fe(CN)₆].H₂O en KCl), utilizando un electrodo de referencia de Ag/AgCl con solución de electrolito KCl, 3M se tiene los valores mostrados en la tabla 13.

Tabla 13. Valores de ORP a diferentes temperaturas para el electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl

| 3M | |
|-----------------|---------|
| Temperatura /°C | ORP/ mV |
| 10 | 220 |
| 15 | 216 |
| 20 | 213 |
| 25 | 209 |
| 30 | 205 |
| 35 | 202 |
| 40 | 198 |

(Nordstron, D. K.; Wilde, F. D.)

La lectura de ORP de la solución de la muestra debe reportarse relativa al SHE:

$$E_h = E_{\text{medida en campo a la temperatura } t} + E_{\text{ref Zobell}}$$

$E_{\text{ref Zobell}}$ es el potencial (electrodo de referencia Ag/AgCl y KCl) de la solución Zobell, corregida por variaciones de temperatura t , °C).

$$E_h \text{ en mV} = E_{\text{medida en campo a la temperatura } t} + 221.79 - 0.9286 \cdot t \quad (16)$$

El pe definido por la ecuación (17) mide la tendencia de una solución a oxidarse o reducirse.

$$pe = -\log [e^-] \quad (17)$$

Está relacionado con E_h de acuerdo con la ecuación:

$$pe = E_h (nF/2.3RT) \quad (18)$$

donde F =constante de Faraday = 9.65×10^{-4} C/mol.

3.2.4. Mediciones de parámetros en laboratorio

3.2.4.1. Alcalinidad por carbonatos y bicarbonatos.

La alcalinidad por carbonatos se realizó por medio de una titulación ácido-base con ácido clorhídrico valorado utilizando fenolftaleína como indicador (pH=8.3).

La alcalinidad por bicarbonatos se determinó por medio de titulación con ácido clorhídrico valorado utilizando anaranjado de metilo como indicador (pH=4.5).

La alcalinidad total es la suma de las dos anteriores.

3.2.4.2. Dureza cálcica.

Se realizó mediante titulaciones con EDTA (ácido etilendiamino tetraacético), utilizando murexida (purpurato de amonio, $C_8H_8N_6O_6$) como indicador (figura 20). El EDTA forma complejos estables de forma tetradentada con cationes divalentes como calcio y magnesio. En este método es conveniente eliminar por precipitación (a pH alcalino) el magnesio si estuviera presente y utilizar un indicador que sólo reaccione con el calcio, de otra forma éste análisis no permite distinguir por separado ambos cationes.

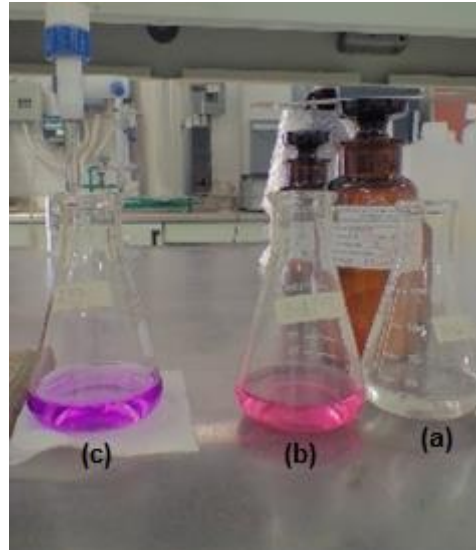


Fig. 20. Determinación de calcio por titulación con EDTA e indicador murexida.
(a) Muestra de agua, (b) muestra con indicador, (c) punto final de la titulación.

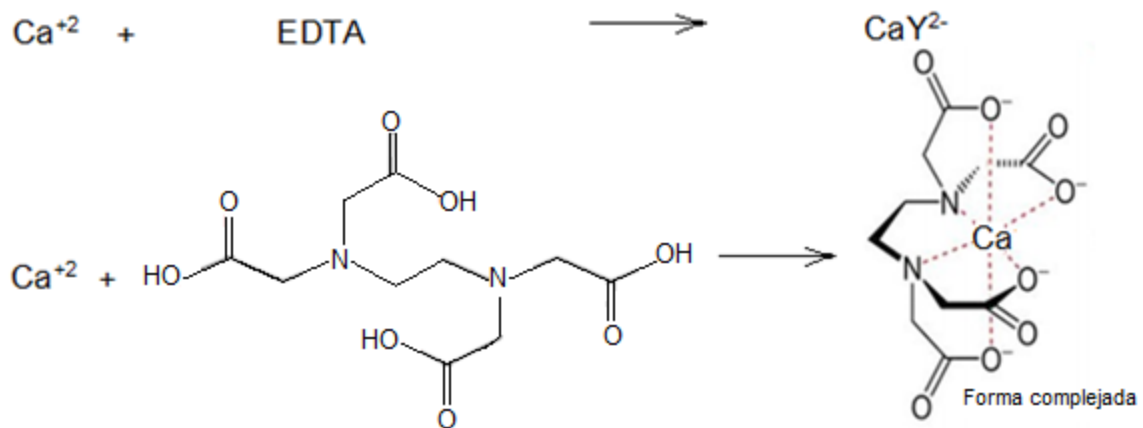


Fig. 21. Reacción desarrollada en la determinación de dureza cálcica.
Constante de formación del complejo $\text{Ca}^{+2}\text{EDTA}$: $\log K_f = -10.69$ a $T = 20^\circ\text{C}$ y $\mu = 0.1\text{M}$ (A.E. Martell y R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1, Nueva York; Plenum Press, 1974)

Cálculos.

$$\text{Dureza cálcica, mg/l de Ca}^{+2} = \frac{N_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA}} \cdot 1000 \cdot 20}{V_m}$$

N_{EDTA} : Normalidad del titulante EDTA (No. eq-g/L)

V_{EDTA} : Volumen de EDTA gastado en la titulación (ml)

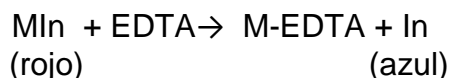
V_m : Volumen de muestra (ml)

1000: Factor de conversión de conversión miligramos a gramos

20: Peso equivalente del Ca^{+2} (g/No. eq-g)

3.2.4.3. Dureza total

Se realizó mediante una titulación con EDTA utilizando negro de eriocromo T (sal sódica del ácido 1-(1-hidroxi-2-naftilazo)-5-nitro-2-naftol-4-sulfónico, $C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) como indicador (In):



Cálculos.

$$Dureza \text{ como } mg/l \text{ de } CaCO_3 = \frac{N_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 1000 \cdot 50}{V_m}$$

N_{EDTA} : Normalidad del titulante EDTA (No. eq-g/L)

V_{EDTA} : Volumen de EDTA gastado en la titulación (ml)

V_m : Volumen de muestra (ml)

1000: Factor de conversión de conversión miligramos a gramos

50: Peso equivalente del $CaCO_3$ (g/No. eq-g)

3.2.4.4. Análisis de nitratos

El método consiste en la reducción de nitratos a nitritos en presencia de cadmio tratado con sulfato de cobre, posteriormente mediante la reacción de diazotación con sulfanilamida ($4-(H_2N)C_6H_4SO_2NH_2$) y copulación con N-1-naftil etilendiamina (reactivo HACH, Permachem Reagents, Cat. 1403499, NitraVer5 Nitrate Reagent para 25 ml) para obtener un compuesto azoico coloreado que se mide por absorción UV-Vis a 500 nm en un espectrofotómetro HACH DR/2000, método 355 N, NO_3^- .

3.2.4.5. Análisis de sulfatos.

Se utilizó el método turbidimétrico (NMX-AA-074-SCFI-2014). Los iones sulfato precipitan en medio ácido y presencia de cloruro de Bario ($BaCl_2$). La concentración del ion sulfato se mide por comparación de la lectura a 450nm con una curva de calibración analítica utilizando un espectrofotómetro (figura 22). Se utilizó el reactivo SulfaVer 4, PN: 31067-69, HACH (Ácido cítrico 55-65%, cloruro de bario 40-50%). Este método es útil para soluciones con concentraciones entre 2 mg/L a 70 mg/L de SO_4^{2-} , ya que a concentraciones mayores las suspensiones de sulfato de bario pierden estabilidad. Si las concentraciones de sulfatos se encontraban por arriba del intervalo óptimo de trabajo, se realizaron diluciones de las muestras considerando los factores de dilución en el reporte de resultados.

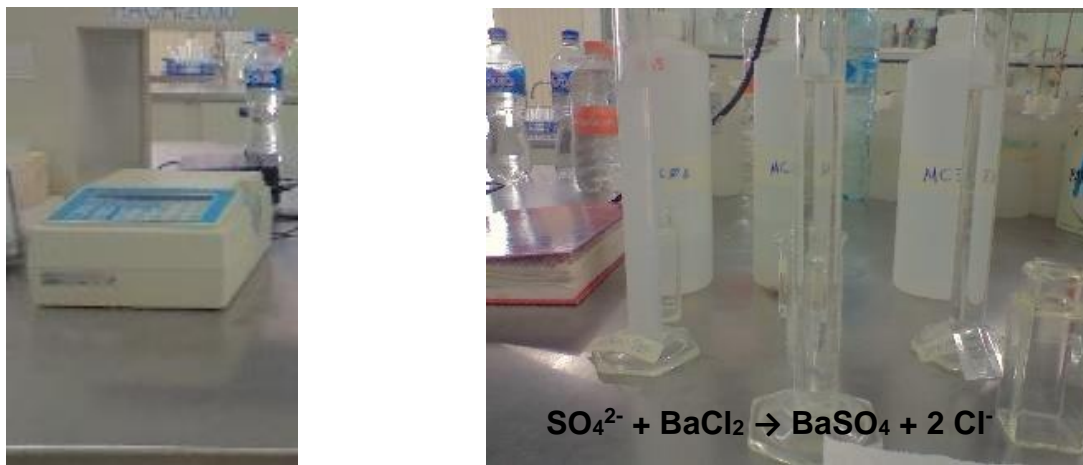


Fig. 22. Espectrofotómetro HACH DR/2000. Determinación de sulfatos.

3.2.5. Análisis de plaguicidas.

Los plaguicidas se analizaron en un equipo de cromatografía de gases (Trace GC Ultra, Thermo Scientific, Modelo K2733B00000080) acoplado a espectrometría de masas (ITQ 900, Thermo Scientific, scan range 10-900 u), (figura 23). Se utilizaron estándares certificados de plaguicidas (CLP Organochlorine Pesticide Mix, 1X1ml, 2000 µg/ml in toluene:hexane 50:50, PN: CRM47426, SUPELCO y EPA 8270 Organophosphorous Pest Mix, 1X1ml, 2000 µg/ml each in Hexane:Acetone (80:20), PN: 48469, Lote No. XA10626V). La columna cromatográfica utilizada fue de 30mX0.25mmX0.25µm, HP-5MS UI, SN: USP296043H, 19091S-433 UIE, Agilent Tech.



Fig. 23. Equipo de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, UAdY

La técnica de cromatografía de gases se basa en la separación de los componentes de la muestra utilizando rampas de temperatura y coeficientes de partición de los

analitos entre la fase estacionaria soportada en la columna y la fase móvil que es el gas de acarreo. Posteriormente los analitos separados son transportados al espectrómetro de masas dentro de una cámara al vacío en donde son ionizados por diversos procedimientos como el impacto electrónico, el cual consiste en bombardear la muestra vaporizada con una corriente de electrones a alta velocidad. Las moléculas se fragmentan produciendo diferentes iones, radicales y moléculas neutras, los fragmentos cargados son acelerados y conducidos hacia un tubo analizador sobre el cual existe un campo magnético; los impactos de los fragmentos son colectados y analizados en función a su relación masa/ carga (m/z), los fragmentos neutros son arrastrados por el vacío.

3.2.5.1. Extracción en fase sólida.

Para realizar el análisis de plaguicidas por CG-MS es necesario previamente realizar una preparación de las muestras de agua subterránea para evitar sobrecargar la fase estacionaria de la columna cromatográfica con la matriz de la muestra, proteger el filamento y considerar los límites de detección del espectrómetro de masas. La técnica utilizada para la extracción, enriquecimiento y limpieza de las muestras fue la extracción en fase sólida, el mecanismo de separación es la cromatografía de adsorción en fase reversa que consiste en la extracción de analitos no polares a moderadamente polares de soluciones polares sobre sorbentes no polares.

El proceso de extracción es posible debido a los equilibrios físicos que se llevan a cabo de los plaguicidas entre la fase líquida (agua subterránea) y la fase sólida. Como fase sólida se utilizó un material del tipo de sílices enlazadas, de adsorción apolar conocido como C₁₈ octadecilsilano con fórmula SiO₂-(CH₂)₁₇-CH₃.

Al hacer pasar la muestra por el cartucho con fase sólida, los analitos tienen interacciones más fuertes con la fase estacionaria que con el agua subterránea (disolvente polar) y sus componentes, así los plaguicidas se van enriqueciendo sobre el material de adsorción al ir agregando el volumen de muestra. El volumen de muestra agregado se limita por el volumen de avance de los plaguicidas, para evitar que estos eluyan por presión. Posteriormente los plaguicidas se eluyen con un disolvente no polar, en este paso la elución es posible gracias a que las interacciones entre el solvente de elución y los analitos son mayores que entre éstos y la fase estacionaria.

El acondicionamiento de cartuchos C₁₈ (CHROMABOND de Macherey Nagel, 500mg de fase estacionaria, volumen de 6 ml) se realizó con 5 ml de metanol grado HPLC, seguidos de 5 ml de hexano grado HPLC y después 5 ml de metil terbutil

éter (MTBE) grado HPLC (figura 25). Se agregó un volumen de muestra de 500 ml,

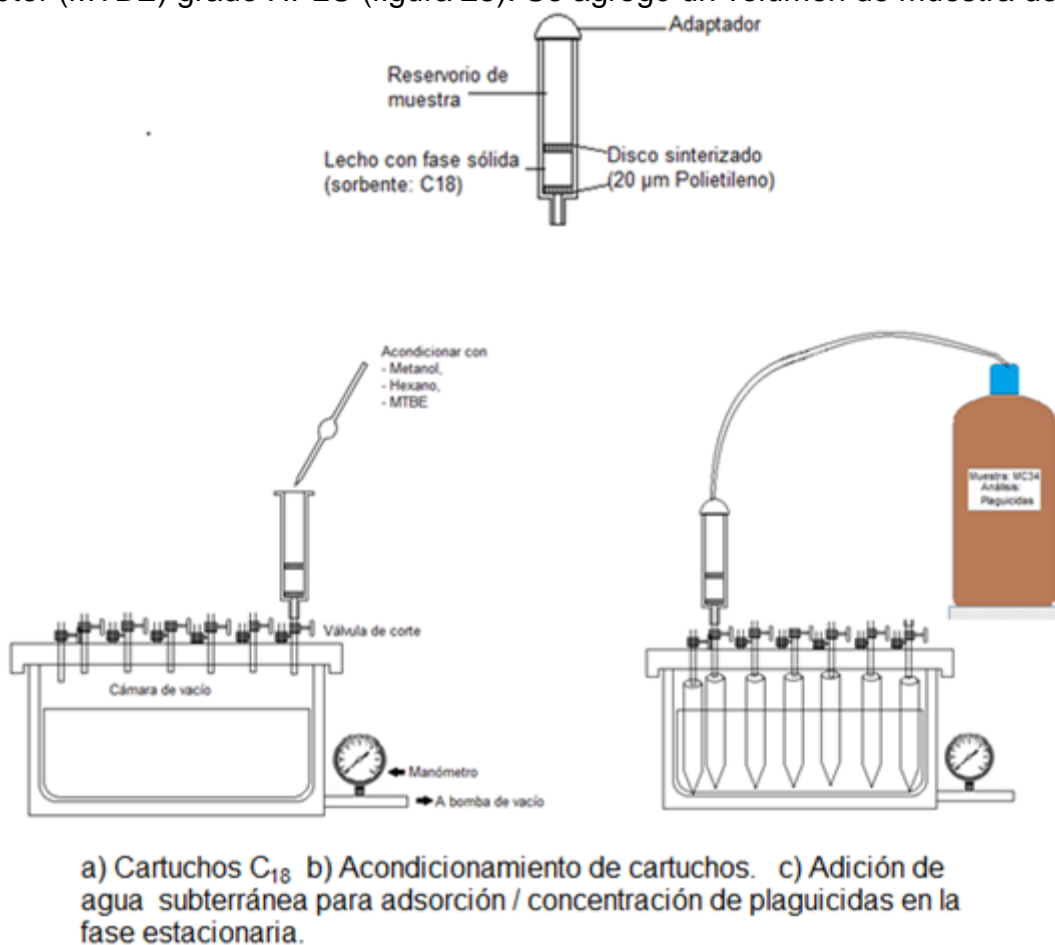


Fig. 25. Procedimiento de extracción en fase sólida.

posteriormente se realizó un lavado del extracto con dos porciones de 5 ml de agua grado HPLC, secado de 5 min con ayuda de extracción a vacío. La elución se realizó con 5 ml de MTBE grado HPLC, seguida de eliminación del disolvente en equipo para concentración (Turbo Vap L. V., Concentration Workstation) durante $t=35$ min, $T=37^{\circ}\text{C}$, $P=50$ kPa, utilizando N_2 (g) comprimido (Figura 26). La reconstitución de la muestra se realizó con 1 ml de hexano grado HPLC, sonicación y agitación en vortex. Las muestras se colocaron en viales de vidrio ámbar de 2 ml, sellados, etiquetados y almacenados en refrigeración hasta su análisis por GC-MS.

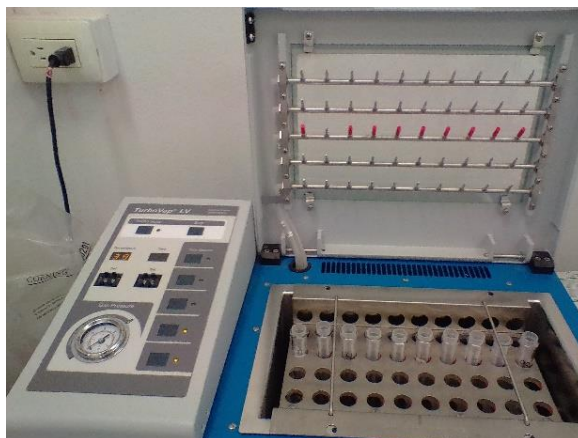


Fig. 26. Sistema automatizado de evaporación de solvente.
(Estación de concentración).

3.2.5.2. Determinación de plaguicidas por Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC- MS).

Las condiciones de análisis se muestran en las Tablas 14 y 15 y en la figura 27:

Tabla 14. Condiciones cromatográficas para el análisis de plaguicidas.

| Variable | Valor |
|-------------------------------------------------|--------------|
| Temperatura del inyector | 250°C |
| Flujo de split | 50 ml/min |
| Tiempo de splitless | 2 min |
| Flujo del gas de acarreo | 1.0 ml/min |
| Temperatura inicial del horno (T ₁) | 60 °C |
| Tiempo 1 | 5 min |
| Velocidad de rampa 1 | 30 °C/min |
| Temperatura 2 | 100 °C |
| Tiempo 2 | 1 min |
| Velocidad de rampa 2 | 5 °C/min |
| Temperatura 3 | 275 °C |
| Tiempo 3 | 1 min |
| Velocidad de rampa 3 | 30 °C/min |
| Temperatura 4 | 300 °C |
| Tiempo 4 | 2 min |
| Volumen de inyección | 2 µl |

Tipo de inyector: PTV (Programmed Temperature Vaporization)

Gas de acarreo: He BIP (Pureza 99.9999 %)

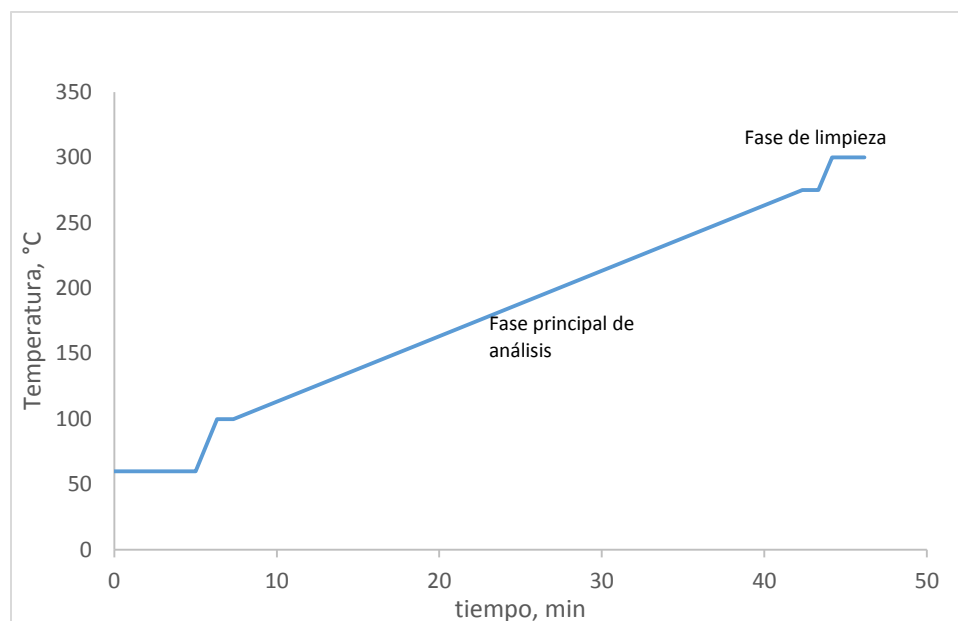


Fig. 27. Condiciones cromatográficas.

Tabla 15. Condiciones para la cuantificación de plaguicidas (Espectrometría de masas).

| Variable | Valor |
|------------------------------------------|-----------------------------------|
| Temperatura de la línea de transferencia | 270 °C |
| Temperatura de fuente de ionización | 200 °C |
| Modo de ionización: | Positivo |
| | Impacto electrónico (60 eV) |
| Fuente de ionización | 253 µA |
| Modalidad | SIM (modo de iones seleccionados) |

Para establecer los iones monitoreados se realizó como primer paso el análisis en modo scan. La Tabla 16 muestra los iones de cualificación utilizados en espectrometría de masas.

Tabla 16. Iones de cualificación utilizados en Espectrometría de masas.

| PLAGUICIDA | MASA MOLECULAR g/mol | TIEMPO DE RETENCIÓN min | ION m/z |
|--------------------------------|----------------------|-------------------------|---------|
| O,O,O-Triethylphosphorothioate | 198.048 | 13 | 109 |
| Thionazin | 248.24 | 23.54 | 107 |
| Sulfotep | 322.32 | 25.37 | 322 |
| Phorate | 260.38 | 25.43 | 75 |
| Dimethoate | 229.26 | 26.24 | 230 |
| Diazinon | 304.35 | 27.82 | 305 |
| Disulfoton | 274.40 | 27.86 | 88 |
| Parathion-methyl | 263.21 | 29.51 | 109 |
| Parathion | 291.26 | 31.48 | 291 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | |
|----------------------------------|--------|-------|----------|
| Famphur | 325.34 | 37.38 | 218 |
| alpha-BHC | 290.83 | 20.03 | 181 |
| Beta-BHC | 290.83 | 21.75 | 181 |
| Gamma-BHC | 290.83 | 26.64 | 181 |
| Delta-BHC | 290.83 | 26.81 | 181 |
| Heptachlor | 373.32 | 29.62 | 100 |
| Aldrin | 364.91 | 30.92 | 263 |
| Heptachlor epoxide (Isomer_B) | 389.32 | 32.50 | 353 |
| Gamma-Chlordane | 409.78 | 33.38 | 373 |
| Endosulfan_I | 406.93 | 33.83 | 241 |
| Alpha-Chlordane | 409.78 | 33.97 | 375 |
| 4,4-DDE | 318.03 | 34.80 | 246 |
| Dieldrin | 380.91 | 34.88 | 79 |
| Endrin | 380.91 | 35.58 | 263 |
| Endosulfan_II | 406.93 | 35.94 | 195, 159 |
| 4-4´_DDD | 320.04 | 36.4 | 235 |
| Endrin_Aldehyde | 380.91 | 36.67 | 345 |
| Endosulfan_Sulfate | 422.92 | 37.52 | 272 |
| 4-4´_DDT | 354.49 | 37.72 | 235 |
| Endrin_Ketone | 380.91 | 39.15 | 317 |
| Methoxychlor | 345.65 | 39.86 | 227 |

3.2.6. Análisis de metales.

Los componentes hidroggeoquímicos inorgánicos mayoritarios (Na, K, Mg, Ca, Sr y Si) se analizaron por Espectroscopia de emisión en plasma acoplado inductivamente ICP-OES por sus siglas en inglés (Thermo Scientific, modelo, ICAP 7200) (Figura 28).

La técnica de análisis ICP-OES se basa en los mismos principios utilizados en la espectrometría de absorción atómica. La ionización de la muestra se lleva a cabo en el plasma (argón parcialmente ionizado sobre una antorcha de cuarzo) a una temperatura entre 6000 K a 10000K. A esta temperatura se logra la extracción de un electrón de la capa externa del átomo, con lo que se produce un ion con carga positiva más un electrón.

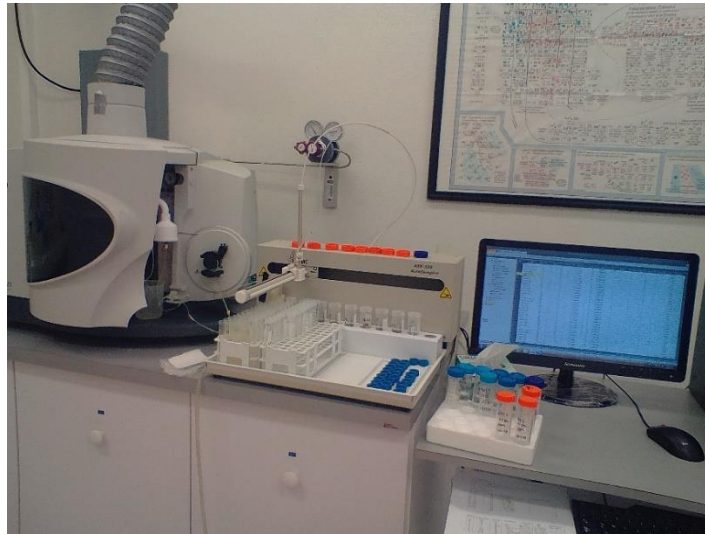


Fig. 28. Equipo ICP-OES

La determinación de metales menores y traza (Li, Be, B, Al, Sc, Ti, V, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Ta, Hg, Tl, Pb, U, Fe, Mn) se llevó a cabo por medio de un espectrómetro de emisión en plasma acoplado inductivamente con espectrómetro de masas (ICP-MS, por sus siglas en inglés, cuadrupolo, marca Thermo Scientific, modelo X Series 2). Esta técnica de análisis multielemental combina dos propiedades analíticas, por un lado se obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de argón y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica de las técnicas de espectrometría de masas.

El sistema de introducción de la muestra líquida en el ICP-MS se compone de una bomba peristáltica seguida de un sistema nebulizador que utiliza el efecto Venturi para obtener la nebulización de la muestra. Después de la ionización de la muestra, existe una interfaz capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente son separados por diferencias de la trayectoria de los iones en un campo eléctrico dentro del filtro cuadrupolar de masa. Se produce una señal eléctrica proporcional a la cantidad de iones que salen del filtro de masas.

Para cada medición se realizan tres mediciones consecutivas en el equipo y se obtienen concentraciones promedio. El porcentaje de desviación estándar relativa fue menos del 5%. Para asegurar la calidad de las mediciones se utilizan métodos validados, se utilizan materiales de referencia certificados, controles de calidad y blancos analíticos. La validación de los resultados de laboratorio se realizó con el cálculo de la condición de electroneutralidad.

3.2.7. Metodología para la identificación de los sistemas de flujo.

Como se mencionó anteriormente, la formación de sistemas de flujo se da por el funcionamiento del agua subterránea afectada por parámetros como clima,

topografía y referente geológico (Carrillo Rivera, 2013). Por lo que el funcionamiento de los sistemas de flujo se realizará midiendo y analizando la relación que guardan los parámetros suelo, litología, propiedades hidráulicas, carga hidráulica, química del agua, y parámetros fisicoquímicos como pH, ΔT y potencial electroquímico (auxiliares en la identificación de la condición del sistema de flujo en cuanto a la evolución geoquímica).

La interpretación de elementos físicos se realizó mediante el uso de SIG. La información cartográfica se utilizó bajo el sistema de coordenadas proyectadas: Universal Transverse Mercator (UTM), con datum World Geodesic System 1984 (WGS84), zona 14N

3.2.8. Metodología para interpretación hidrogeoquímica.

A partir de los resultados de análisis químico del agua se utilizó software AquaChem así como los diagramas:

Piper: Visualizar procesos de evolución geoquímica

Stiff: Visualizar diferentes familias de agua o facies hidrogeoquímicas utilizadas para estudiar la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea (interacciones agua - roca y posibles mezclas con retornos de riego).

Wilcox: Detectar aptitud para uso de agua

CAPÍTULO IV

4. CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA.

El agua conocida como el disolvente universal, tiene capacidad de disolver una gran cantidad de sustancias, en el caso del agua subterránea, su composición va cambiando debido a que durante su trayectoria existen materiales con los cuales entra en contacto y puede disolver, dependiendo de las condiciones, además de ser el medio en el cual se producen reacciones durante ese recorrido. Por otro lado se encuentran otros factores como la composición del agua de lluvia, la deposición seca y los cambios estacionales que afectan de alguna manera la infiltración y como consecuencia la composición química del agua, lo anterior se puede observar en la zona no saturada.

4.1. Muestreo.

Para realizar la caracterización hidrogeoquímica, el primer paso fue llevar a cabo un muestreo dirigido, considerando diferentes criterios: información de análisis químicos de estudios previos, sitios representativos de áreas agrícolas, de agua superficial, que permitan describir zonas de recarga; periodos de tiempo, la inserción de diferentes tipos de aprovechamientos por el tipo de uso de agua, profundidad y distribución espacial, propietarios, accesibilidad y condición del aprovechamiento. Los sitios de muestreo se muestran en la figuras 29 a, b , c y en la tabla 17.

Tabla 17. Sitios de muestreo.

| ID CAMPO | NOMBRE LOCAL DEL APROVECHAMIENTO | USO | Prof. m | X_WGS_84 | Y_WGS_84 | Z_WGS_84 |
|----------|----------------------------------|----------------|---------|----------|----------|----------|
| L03-1 | POZO SAN MARTIN | PUBLICO URBANO | SD | 386165 | 2426835 | 1027 |
| L03-2 | POZO SAN MARTIN | PUBLICO URBANO | SD | 386165 | 2426835 | 1027 |
| L03-3 | POZO SAN MARTIN | PUBLICO URBANO | 200 | 386165 | 2426835 | 1027 |
| MC29-1 | EL REFUGIO | AGRICOLA | 78 | 388823 | 2425362 | 1019 |
| MC29-2 | POTRERO SAN JOAQUÍN, EL REFUGIO | AGRICOLA | 68 | 388823 | 2425362 | 1019 |
| MC30-1 | HUERTA LOS CANELOS | AGRICOLA | 80 | 389575 | 2428060 | 1009 |
| MC30-2 | HUERTA LOS CANELOS | AGRICOLA | 80 | 389575 | 2428060 | 1009 |
| MC30-3 | HUERTA LOS CANELOS | AGRICOLA | 80 | 389575 | 2428060 | 1009 |
| MC31-1 | POZO DEL SR PABLO SÁNCHEZ CRUZ | AGRICOLA | 60 | 389301 | 2424362 | 1019 |
| MC31-2 | POZO DEL SR PABLO SÁNCHEZ CRUZ | AGRICOLA | 61 | 389365 | 2424430 | 1019 |
| MC31-3 | POZO DEL SR PABLO SÁNCHEZ CRUZ | AGRICOLA | 61 | 389365 | 2424430 | 1019 |
| MC32-1 | CANAL 1 REGADERA | CANAL AGRICOLA | SD | 388391 | 2423762 | 1024 |
| MC33-1 | CANAL 2 REGADERA | CANAL AGRICOLA | SD | 388893 | 2424177 | 1021 |
| MC34-1 | POZO SAN DIEGO SASAR | PUBLICO URBANO | SD | 387942 | 2424306 | 1025 |
| MC34-2 | POZO SAN DIEGO SASAR | PUBLICO URBANO | SD | 387942 | 2424306 | 1025 |
| MC34-3 | POZO SAN DIEGO SASAR | PUBLICO URBANO | SD | 387942 | 2424306 | 1025 |
| P1-1 | EJIDO LA LOMA | AGRICOLA | 90 | 387770 | 2421889 | 1034 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|----------------|-----|--------|---------|------|
| P1-2 | EJIDO LA LOMA | AGRICOLA | 90 | 387770 | 2421889 | 1034 |
| P1-3 | EJIDO LA LOMA | AGRICOLA | 90 | 387770 | 2421889 | 1034 |
| P11A-1 | POZO TORTUGAS II (Pozo Prieto) | AGRICOLA | 200 | 385457 | 2426986 | 1030 |
| P11A-2 | POZO TORTUGAS II (Pozo Prieto) | AGRICOLA | 200 | 385457 | 2426986 | 1030 |
| P11A-3 | POZO TORTUGAS II (Pozo Prieto) | AGRICOLA | 200 | 385457 | 2426986 | 1030 |
| P12-1 | POTRERO SAN ONOFRE | AGRICOLA | 200 | 386751 | 2426693 | 1020 |
| P12-3 | POTRERO SAN ONOFRE | AGRICOLA | 200 | 386751 | 2426693 | 1020 |
| P14A-1 | SAN DIEGO | PUBLICO URBANO | 200 | 387430 | 2423846 | 1029 |
| P14A-2 | SAN DIEGO | PUBLICO URBANO | 100 | 387430 | 2423846 | 1029 |
| P14A-2a | SAN DIEGO | PUBLICO URBANO | 100 | 387430 | 2423846 | 1029 |
| P14A-3 | SAN DIEGO | PUBLICO URBANO | 200 | 387430 | 2423846 | 1029 |
| L06-1 | POZO CIENEGUILLA | PUBLICO URBANO | SD | 385229 | 2427990 | 1036 |
| L06-2 | POZO CIENEGUILLA | PUBLICO URBANO | SD | 385229 | 2427990 | 1036 |
| L06-3 | POZO CIENEGUILLA | PUBLICO URBANO | SD | 385229 | 2427990 | 1036 |
| P15-1 | SAN DIEGO | AGRICOLA | 80 | 389006 | 2423675 | 1020 |
| P15-2 | SAN DIEGO | AGRICOLA | 80 | 389006 | 2423675 | 1020 |
| P15-3 | SAN DIEGO | AGRICOLA | 80 | 389006 | 2423675 | 1020 |
| P16-1 | POZO 01, LA LADRILLERA (SEPAPAR) | PUBLICO URBANO | 150 | 391151 | 2426443 | 1010 |
| P16-2 | POZO 01, LA LADRILLERA (SEPAPAR) | PUBLICO URBANO | 150 | 391151 | 2426443 | 1010 |
| P16-3 | POZO 01, LA LADRILLERA (SEPAPAR) | PUBLICO URBANO | 150 | 391151 | 2426443 | 1010 |
| P17-1 | POZO 02, EMILIANO ZAPATA (SEPAPAR) | PUBLICO URBANO | SD | 391579 | 2424799 | 1009 |
| P17-2 | POZO 02, EMILIANO ZAPATA (SEPAPAR) | PUBLICO URBANO | SD | 391579 | 2424799 | 1009 |
| P17-3 | POZO 02, EMILIANO ZAPATA (SEPAPAR) | PUBLICO URBANO | 200 | 391579 | 2424799 | 1009 |
| P18-1 | POZO SRA MA DEL REFUGIO GALVÁN G. | AGRICOLA | 150 | 390937 | 2423842 | 1011 |
| P18-2 | POZO SRA MA DEL REFUGIO GALVÁN G. | AGRICOLA | 100 | 390937 | 2423842 | 1011 |
| P18-3 | POZO SRA MA DEL REFUGIO GALVÁN G. | AGRICOLA | 100 | 390937 | 2423842 | 1011 |
| P19A-1 | POZO DE SRA. GUADALUPE PÉREZ NÁJERA | AGRICOLA | 80 | 390199 | 2423572 | 1015 |
| P19A-2 | POZO DE SRA. GUADALUPE PÉREZ NÁJERA | AGRICOLA | 80 | 390199 | 2423572 | 1015 |
| P19A-3 | POZO DE SRA. GUADALUPE PÉREZ NÁJERA | AGRICOLA | 80 | 390199 | 2423572 | 1015 |
| P20-1 | POTREO DE SANTA ANA | AGRICOLA | 100 | 389839 | 2424252 | 1017 |
| P20-2 | POTREO DE SANTA ANA | AGRICOLA | 100 | 389839 | 2424252 | 1017 |
| P20-3 | POTRERO DE SANTA ANA | AGRICOLA | 100 | 389839 | 2424252 | 1017 |
| P21-1 | POTREO SAN JOAQUIN | AGRICOLA | 80 | 388139 | 2425418 | 1020 |
| P21-2 | POTRERO SAN JOAQUIN | AGRICOLA | 102 | 388139 | 2425418 | 1020 |
| P21-3 | POTRERO SAN JOAQUIN | AGRICOLA | 100 | 388139 | 2425418 | 1020 |
| P22-1 | POZO DE SRA. MARÍA ANGELINA ROCHA | AGRICOLA | 57 | 388566 | 2426994 | 1010 |
| P22-2 | POZO DE SRA. MARÍA ANGELINA ROCHA | AGRICOLA | 57 | 388566 | 2426994 | 1010 |
| P28-1 | LAS ADJUNTAS | AGRICOLA | 65 | 391471 | 2428841 | 1002 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | | |
|--------------------|---------------------------------------|------------------------------|-----|--------|---------|------|
| P28-2 | LAS ADJUNTAS | AGRICOLA | 65 | 391471 | 2428841 | 1002 |
| P3-1 | EJIDO LA LOMA | AGRICOLA | 100 | 388582 | 2421723 | 1023 |
| P3-2 | EJIDO LA LOMA | AGRICOLA | 100 | 388582 | 2421723 | 1023 |
| P3-3 | EJIDO LA LOMA | AGRICOLA | 100 | 388582 | 2421723 | 1023 |
| MC05-1 | POZO RICARDO FLORES | AGRICOLA | 150 | 387479 | 2425247 | 1020 |
| MC05-2 | POZO RICARDO FLORES MTZ. | AGRICOLA | SD | 387479 | 2425247 | 1020 |
| P33-1 | REFUGIO | AGRICOLA | 46 | 392226 | 2426868 | 1004 |
| P33-2 | REFUGIO | AGRICOLA | 46 | 392226 | 2426868 | 1004 |
| P33-3 | REFUGIO | AGRICOLA | 46 | 392226 | 2426868 | 1004 |
| P4-1 | LA LOMA | AGRICOLA | 100 | 389508 | 2422259 | 1019 |
| P4-2 | LA LOMA | AGRICOLA | 60 | 389508 | 2422259 | 1019 |
| P4-3 | LA LOMA | AGRICOLA | 60 | 389508 | 2422259 | 1019 |
| P5A-1 | HUERTA SAN JAVIER | AGRICOLA | 100 | 390937 | 2421714 | 1008 |
| P5A-2 | HUERTA SAN JAVIER | AGRICOLA | 100 | 390937 | 2421714 | 1008 |
| P5A-3 | HUERTA SAN JAVIER | AGRICOLA | 100 | 390937 | 2421714 | 1008 |
| P6-1 | CALDERA VIEJA | AGRICOLA | 100 | 392190 | 2421941 | 1002 |
| P6A-1 | CALDERA VIEJA | AGRICOLA | 100 | 392107 | 2422068 | 1002 |
| P6A-2 | CALDERA VIEJA | AGRICOLA | 100 | 392107 | 2422068 | 1002 |
| P6A-3 | CALDERA VIEJA | AGRICOLA | 100 | 392107 | 2422068 | 1002 |
| P9-1 | POZO IDULFO PÉREZ | AGRICOLA | 80 | 385655 | 2428279 | 1032 |
| P9-2 | POZO IDULFO PÉREZ | AGRICOLA | 80 | 385655 | 2428279 | 1032 |
| P9-3 | POZO IDULFO PÉREZ | AGRICOLA | 80 | 385655 | 2428279 | 1032 |
| R-01-1 | POZO DEL SR FELIPE GONZALEZ SALDAÑA | AGRICOLA | 155 | 387638 | 2429418 | 1016 |
| R-01-2 | POZO DEL SR FELIPE GONZALEZ SALDAÑA | AGRICOLA | 145 | 387638 | 2429418 | 1016 |
| R-01A-1 | POZO DEL SR. CASTULO GONZALEZ | AGRICOLA | SD | 387428 | 2429163 | 1013 |
| R-01A-2 | POZO DEL SR. CASTULO GONZALEZ AGUILAR | AGRICOLA | 32 | 387428 | 2429163 | 1013 |
| R-45A-1 | POZO DEL SR. LORENZO GUERRERO | AGRICOLA | 100 | 386800 | 2429394 | 1023 |
| Z-897-1 | POZO CIENEGUILLAS SASAR | PUBLICO URBANO | SD | 386132 | 2425859 | 1029 |
| Z-897-2 | POZO CIENEGUILLAS SASAR | PUBLICO URBANO | SD | 386132 | 2425859 | 1029 |
| Z-897-3 | POZO CIENEGUILLAS SASAR | PUBLICO URBANO | 200 | 386132 | 2425859 | 1029 |
| MC06-1 | POZO SASAR-16 | PUBLICO URBANO | SD | 387128 | 2425323 | 1019 |
| MC06-2 | POZO SASAR-16 | PUBLICO URBANO | SD | 387128 | 2425323 | 1019 |
| MC06-2a | POZO SASAR-16 | PUBLICO URBANO | SD | 387128 | 2425323 | 1019 |
| MC06-3 | POZO SASAR-16 | PUBLICO URBANO | SD | 387128 | 2425323 | 1019 |
| Z-897A-2 | POZO SAN MARTÍN (NUEVO) | AGRICOLA | 90 | | | |
| MC28A-2 | PRESA SAN DIEGO | | SD | 386352 | 2423398 | |
| Agua de lluvia-3 | POTRERO SAN JOAQUÍN, EL REFUGIO | NA | NA | 388962 | 2426561 | 1015 |
| Arroyo Morales-3 | ARROYO MORALES | ABREVADERO | NA | | | |
| Descarga presaSD-3 | SAN DIEGO | AGUA PARA RECARGA ARTIFICIAL | NA | 387430 | 2423846 | 1029 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | | |
|---------|---------------------------------|----------------|-----|----------|-----------|------|
| P28A-3 | LAS ADJUNTAS | AGRÍCOLA | 18 | 390461.1 | 2428259.1 | |
| MC24-1 | FINCA LA ESPERANZA, EL REFUGIO | AGRICOLA | 50 | 391346 | 2427430 | 1007 |
| MC24-2 | FINCA LA ESPERANZA, EL REFUGIO | AGRICOLA | 47 | 391346 | 2427430 | 1007 |
| MC24-3 | FINCA LA ESPERANZA, EL REFUGIO | AGRICOLA | 47 | 391346 | 2427430 | 1007 |
| MC25-1 | LA CHILERA OOSAPA | PUBLICO URBANO | SD | 390518 | 2427638 | 1007 |
| MC25-2 | LA CHILERA (OOSAPA) | PUBLICO URBANO | 150 | 390518 | 2427638 | 1007 |
| MC25-2a | LA CHILERA (OOSAPA) | PUBLICO URBANO | 150 | 390518 | 2427638 | 1007 |
| MC25-3 | LA CHILERA (OOSAPA) | PUBLICO URBANO | 150 | 390512 | 2427639 | 1007 |
| MC26-1 | LA MEZCLITA | PÚBLICO URBANO | 120 | 388696 | 2426826 | 1013 |
| MC26-2 | LA MEZCLITA (OOSAPA) | PUBLICO URBANO | 170 | 388696 | 2426826 | 1013 |
| MC26-2a | LA MEZCLITA (OOSAPA) | PUBLICO URBANO | 170 | 388696 | 2426826 | 1013 |
| MC26-3 | LA MEZCLITA (OOSAPA) | PUBLICO URBANO | 170 | 388697 | 2426830 | 1013 |
| MC27-1 | POTRERO SAN JOAQUÍN, EL REFUGIO | AGRICOLA | 120 | 388962 | 2426561 | 1015 |
| MC27-2 | POTRERO SAN JOAQUÍN, EL REFUGIO | AGRICOLA | 122 | 388962 | 2426561 | 1015 |
| MC27-3 | POTRERO SAN JOAQUÍN, EL REFUGIO | AGRICOLA | 122 | 388962 | 2426561 | 1015 |
| MC28-1 | PRESA SAN DIEGO | AGRICOLA | NA | 386427 | 2423316 | 1042 |
| MC28-2 | PRESA SAN DIEGO | AGRICOLA | NA | 386427 | 2423316 | 1042 |

NOTAS: NA: No aplica SD: Sin dato

De acuerdo a los datos de precipitación durante el periodo del estudio, se clasificaron los muestreos en: M1-octubre 2017 como muestreo de época de lluvias; M1-enero 2018 como muestreo de final de temporada de lluvias (para nitratos); M2-mayo 2018 como muestreo de finales de época de estiaje y M3-octubre 2018 como muestreo de época de lluvias, en la cual además de los diferentes aprovechamientos también se obtuvo muestra de agua de lluvia.

El resumen de los tipos de aprovechamientos monitoreados se presenta en la tabla 18.

Tabla 18. Tipo de aprovechamientos muestreados.

| TIPO DE APROVECHAMIENTO | M1 | M2 | M3 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Pozo agrícola | 27 | 24 | 20 |
| Pozo de abastecimiento público | 9 | 10 | 10 |
| Presa /Descarga | 1 | 1 | 1 |
| Canales agrícolas | 2 | 0 | 0 |
| Arroyo | 0 | 0 | 1 |
| TOTAL | 39 | 35 | 32 |

RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.
MUESTREO 1

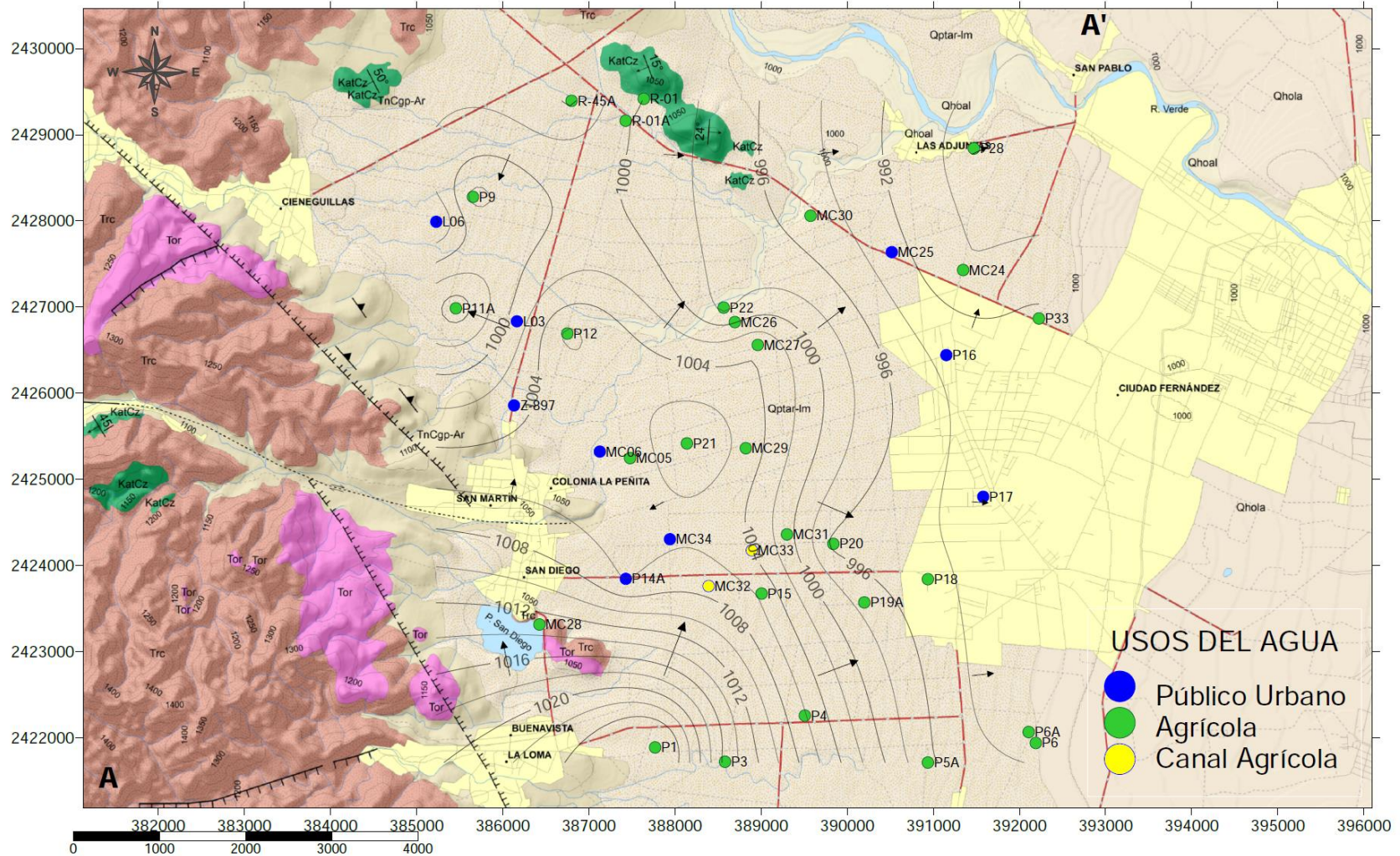
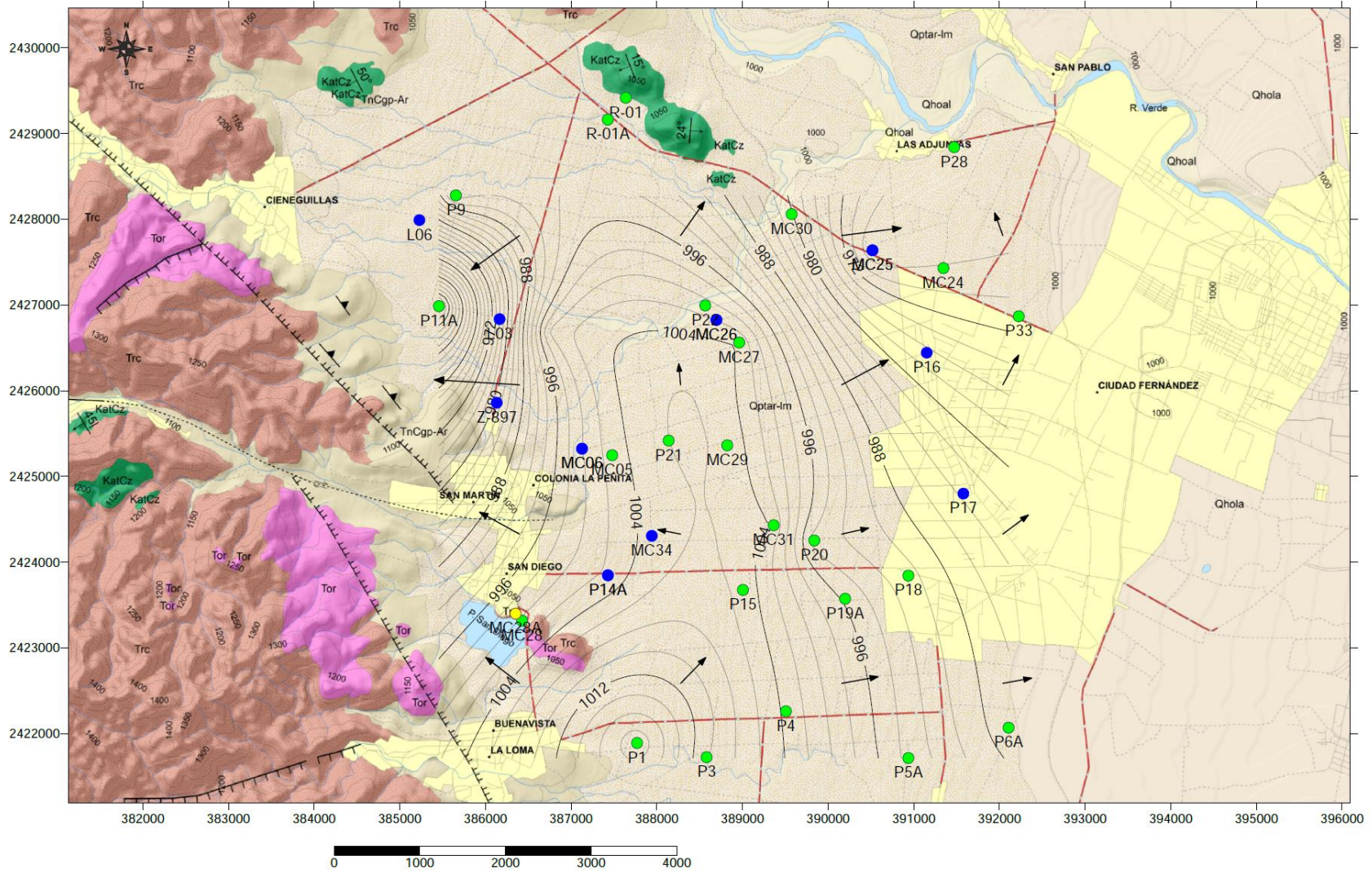
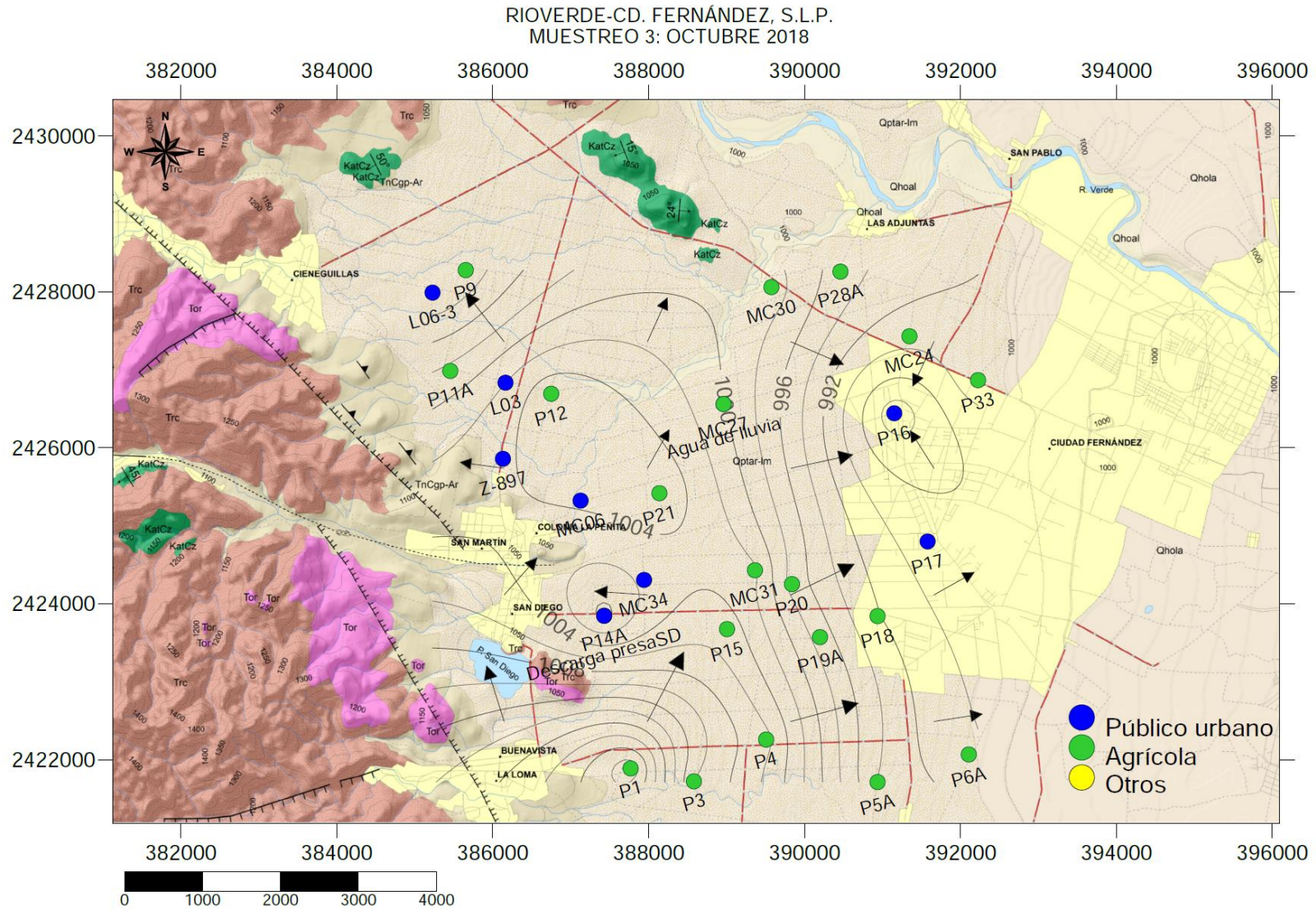


Fig. 29.a, b, c. Distribución espacial de aprovechamientos para muestreo de agua, líneas equipotenciales y dirección de flujo subterráneo

RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.
MUESTREO 2



“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”



4.2. Piezometría.

La distribución espacial de las cargas hidráulicas calculadas con base en las mediciones de niveles de agua en los pozos considerados, permitió el trazado de las líneas equipotenciales y la dirección de flujo del agua subterránea en las distintas temporadas. Las cargas hidráulicas se calcularon a partir de la elevación sobre el nivel del mar en metros de cada uno de los aprovechamientos y los valores de nivel estático medidos en campo. Los valores de Z o elevación sobre el nivel del mar se obtuvieron con el sistema de información geográfica QGis a partir de un archivo raster con la información del modelo digital de elevación del área de estudio.

En el hidrógrafo de la figura 30 se muestra la evolución del nivel estático de cinco pozos monitoreados durante cuatro temporadas en el periodo comprendido de octubre de 2017 a octubre de 2018. Los mapas de las figuras 29.a, b y c muestran la distribución de las líneas equipotenciales y dirección de flujo.

Las mayores elevaciones de las líneas equipotenciales se identifican en el suroeste de la zona de interés, varían de 1028.6 m para el muestreo M1, 1019.6 m a 1023.5m para el muestreo M2 y M3 respectivamente. Las menores elevaciones fueron registradas adyacentes al Río Verde, con los valores de 989.1m, 966m y 984.7 m para los muestreos M1, M2 y M3 respectivamente. En general las direcciones de flujo subterráneo identificadas son desde la porción suroeste de la zona de estudio, en el contacto del Conglomerado Terciario, Neógeno (TnCgp-Ar) con las rocas ígneas de las Formaciones Ignimbrita El órgano (Tor) y Riodacita El Carmen (Trc), hacia el noreste (hacia el Río Verde) y hacia el oriente. De acuerdo con la distribución espacial de las líneas equipotenciales en los mapas representados, las equipotenciales con valores del orden de 1004 m aproximadamente delimitan algunas zonas que sugieren la presencia de recarga natural de agua subterránea. Esto es consistente con lo propuesto por Charcas y Olivares (2002), que indican que la recarga del acuífero proviene principalmente de las escorrentías de las sierras al occidente de la planicie.

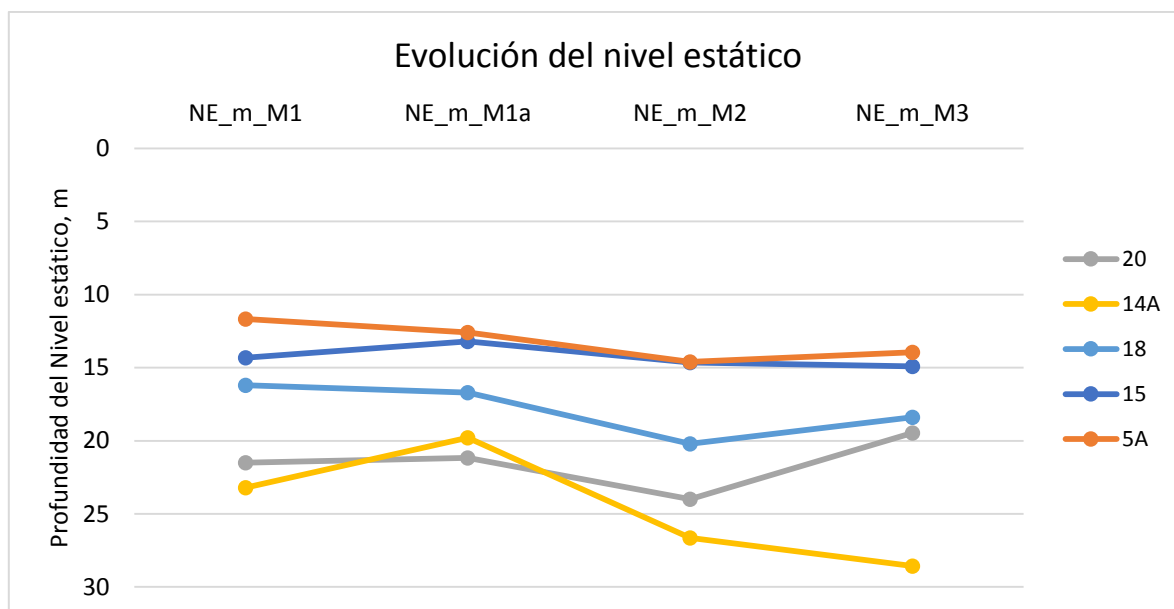


Fig. 30. Evolución de nivel estático de pozo, periodo Octubre 2017 – Octubre 2018

4.3. Análisis fisicoquímicos y cuantitativos de muestras de agua.

En datos de campo y Tabla 19 se presentan los resultados para los diferentes sitios de muestreo, las muestras se identifican como “Sitio - número o temporada de muestreo”. Los valores que sobrepasan los límites establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 se presentan sombreados en rojo.

Tabla 19. Parámetros fisicoquímicos.

| Muestra | pH campo | Temperatura °C | Eh mV | Conductividad Eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ | Oxígeno disuelto mg/l |
|---------|----------|----------------|--------|-------------------------------------------------|-----------------------|
| L03-1 | 6.91 | 25.3 | 373.90 | 335.3 | 3.81 |
| L03-2 | 6.69 | 25.1 | 394.98 | 357.5 | 5.44 |
| L03-3 | 6.89 | 24.9 | 319.37 | 364.1 | 3.52 |
| MC29-1 | 7.47 | 23.2 | 343.95 | 800.0 | 4.94 |
| MC29-2 | 7.08 | 23.1 | 307.44 | 760.0 | 6.44 |
| MC30-1 | 7.14 | 24.6 | 350.15 | 1670.0 | 1.90 |
| MC30-2 | 6.84 | 24.2 | 350.92 | 1711.0 | 1.61 |
| MC30-3 | 6.82 | 24.1 | 299.01 | 1803.0 | 1.62 |
| MC31-1 | 7.24 | 25.4 | 373.50 | 1670.0 | 0.60 |
| MC31-2 | 7.14 | 24.0 | 380.30 | 431.1 | 7.38 |
| MC31-3 | 7.05 | 23.9 | 307.30 | 435.4 | 6.71 |
| MC32-1 | 8.63 | 23.6 | 353.08 | 223.3 | 4.86 |
| MC33-1 | 7.96 | 23.9 | 408.40 | 223.3 | 5.62 |
| MC34-1 | 7.25 | 25.2 | 411.49 | 464.5 | 5.56 |
| MC34-2 | 7.16 | 25.0 | 377.68 | 459.3 | 9.88 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | |
|---------|------|------|--------|--------|------|
| MC34-3 | 7.21 | 24.9 | 297.57 | 460.0 | 9.01 |
| P1-1 | 7.36 | 24.1 | 353.61 | 321.3 | 3.87 |
| P1-2 | 6.94 | 24.3 | 372.13 | 397.7 | 5.95 |
| P1-3 | 6.96 | 24.0 | 313.20 | 358.7 | 5.89 |
| P11A-1 | 6.95 | 25.4 | 385.80 | 330.7 | 4.87 |
| P11A-2 | 6.87 | 25.5 | 377.41 | 352.6 | 4.64 |
| P11A-3 | 6.84 | 25.1 | 320.68 | 348.1 | 4.50 |
| P12-1 | 7.10 | 24.6 | 339.65 | 456.8 | 7.25 |
| P12-3 | 6.99 | 24.4 | 287.23 | 465.7 | 7.00 |
| P14A-1 | 7.21 | 24.5 | 331.94 | 454.9 | 4.59 |
| P14A-2 | 7.00 | 24.6 | 350.35 | 497.1 | 6.21 |
| P14A-2a | 7.18 | 25.0 | 302.88 | 469.5 | 8.77 |
| P14A-3 | 7.00 | 24.4 | 306.03 | 487.0 | 6.36 |
| L06-1 | 7.25 | 26.4 | 320.28 | 410.6 | 3.01 |
| L06-2 | 6.93 | 24.8 | 380.46 | 428.3 | 6.69 |
| L06-3 | 7.12 | 24.7 | 295.05 | 462.7 | 7.06 |
| P15-1 | 7.53 | 23.6 | 308.48 | 450.3 | 1.96 |
| P15-2 | 7.07 | 23.8 | 359.39 | 454.7 | 6.63 |
| P15-3 | 7.11 | 23.5 | 305.07 | 493.6 | 6.94 |
| P16-1 | 7.87 | 24.8 | 300.76 | 691.0 | 1.74 |
| P16-2 | 7.06 | 24.7 | 378.85 | 686.0 | 1.49 |
| P16-3 | 7.10 | 24.9 | 359.97 | 738.0 | 2.72 |
| P17-1 | 7.92 | 24.0 | 334.00 | 523.0 | 2.70 |
| P17-2 | 7.03 | 23.9 | 382.50 | 560.0 | 2.58 |
| P17-3 | 7.07 | 23.6 | 291.18 | 567.0 | 2.85 |
| P18-1 | 7.80 | 23.0 | 303.23 | 771.0 | 1.79 |
| P18-2 | 7.04 | 23.0 | 378.53 | 805.0 | 7.82 |
| P18-3 | 7.01 | 22.8 | 306.82 | 851.0 | 6.12 |
| P19A-1 | 7.06 | 23.5 | 360.27 | 545.0 | 5.44 |
| P19A-2 | 6.95 | 23.2 | 382.65 | 556.0 | 7.37 |
| P19A-3 | 6.99 | 23.1 | 314.14 | 574.0 | 7.69 |
| P20-1 | 7.14 | 24.2 | 313.82 | 546.0 | 4.63 |
| P20-2 | 7.01 | 23.8 | 370.59 | 575.0 | 6.9 |
| P20-3 | 7.05 | 23.7 | 304.88 | 527.0 | 7.16 |
| P21-1 | 7.32 | 23.5 | 283.27 | 635.0 | 5.29 |
| P21-2 | 6.93 | 23.7 | 321.18 | 691.0 | 7.64 |
| P21-3 | 6.97 | 23.2 | 244.15 | 719.0 | 6.22 |
| P22-1 | 7.45 | 22.6 | 341.30 | 561.0 | 2.32 |
| P22-2 | 7.46 | 23.3 | 372.55 | 837.0 | 4.45 |
| P28-1 | 7.20 | 23.4 | 314.96 | 2735.0 | 1.04 |
| P28-2 | 6.87 | 23.5 | 309.17 | 3470.0 | 0 |
| P3-1 | 7.44 | 23.2 | 368.95 | 269.7 | 4.55 |
| P3-2 | 7.10 | 23.4 | 377.36 | 376.0 | 7.83 |
| P3-3 | 7.00 | 23.2 | 318.35 | 284.3 | 6.12 |
| MC05-1 | 7.29 | 22.9 | 356.63 | 626.0 | 6.45 |
| MC05-2 | 7.43 | 23.6 | 372.48 | 650.0 | 3.74 |
| P33-1 | 7.47 | 23.4 | 329.86 | 1804.0 | 1.20 |
| P33-2 | 6.72 | 23.5 | 372.87 | 2002.0 | 0.5 |
| P33-3 | 6.66 | 23.2 | 307.05 | 2233.0 | 0.32 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | |
|--------------------|------|------|--------|--------|------|
| P4-1 | 7.43 | 23.8 | 357.49 | 325.2 | 3.77 |
| P4-2 | 7.21 | 23.9 | 373.10 | 351.4 | 8.23 |
| P4-3 | 7.18 | 23.6 | 306.48 | 256.5 | 8.34 |
| P5A-1 | 7.56 | 23.0 | 295.63 | 430.0 | 8.62 |
| P5A-2 | 7.17 | 23.3 | 340.65 | 444.6 | 4.25 |
| P5A-3 | 7.04 | 23.3 | 291.65 | 645.0 | 4.18 |
| P6-1 | 7.78 | 23.2 | 252.45 | 1540.0 | 0.81 |
| P6A-1 | 7.78 | 22.8 | 371.12 | 1592.0 | 0.45 |
| P6A-2 | 6.94 | 22.8 | 354.92 | 2070.0 | 0.08 |
| P6A-3 | 6.88 | 22.6 | 308.80 | 1721.0 | 0.50 |
| P9-1 | 7.32 | 24.0 | 353.10 | 417.5 | 5.05 |
| P9-2 | 6.90 | 23.9 | 373.40 | 492.0 | 6.38 |
| P9-3 | 6.96 | 23.7 | 316.68 | 459.6 | 6.19 |
| R-01-1 | 7.60 | 27.6 | 208.74 | 998.0 | 5.20 |
| R-01-2 | 6.92 | 27.6 | 356.96 | 1066.0 | 1.32 |
| R-01A-1 | 7.41 | 24.1 | 268.31 | 956.0 | 5.00 |
| R-01A-2 | 6.99 | 24.0 | 364.10 | 988.0 | 6.54 |
| R-45A-1 | 7.38 | 24.1 | 281.01 | 1012.0 | 7.30 |
| Z-897-1 | 7.20 | 24.9 | 848.67 | 404.6 | 4.33 |
| Z-897-2 | 6.87 | 26.0 | 404.65 | 401.5 | 4.51 |
| Z-897-3 | 6.99 | 25.6 | 298.42 | 415.7 | 4.42 |
| MC06-1 | 7.39 | 27.0 | 276.92 | 752.0 | 0.95 |
| MC06-2 | 7.05 | 27.5 | 244.45 | 899.0 | 0.56 |
| MC06-2a | 6.98 | 27.2 | 310.93 | 838.0 | 0.70 |
| MC06-3 | 7.06 | 28.0 | 254.99 | 860.0 | 1.32 |
| Z-897A-2 | 6.94 | 24.7 | 299.05 | 417.7 | 2.96 |
| MC28A-2 | 7.61 | 24.0 | 292.70 | 249.0 | 2.47 |
| Agua de lluvia-3 | 7.03 | 23.7 | 361.38 | 18.2 | 5.01 |
| Arroyo Morales-3 | 7.95 | 21.0 | 288.19 | 179.7 | 7.80 |
| Descarga presaSD-3 | 7.98 | 23.4 | 299.16 | 230.6 | 7.30 |
| P28A-3 | 6.70 | 22.0 | 324.36 | 2660.0 | 2.90 |
| MC24-1 | 7.58 | 23.9 | 491.40 | 2979.0 | 3.17 |
| MC24-2 | 6.80 | 24.0 | 360.50 | 1787.0 | 0.24 |
| MC24-3 | 6.67 | 23.7 | 320.28 | 2898.0 | 2.64 |
| MC25-1 | 7.53 | 24.6 | 418.85 | 1488.0 | 0.80 |
| MC25-2 | 6.90 | 24.6 | 319.55 | 1340.0 | 0.46 |
| MC25-2a | 7.00 | 24.5 | 276.94 | 1321.0 | 0.84 |
| MC25-3 | 6.93 | 24.3 | 280.33 | 1427.0 | 0.70 |
| MC26-1 | 7.55 | 28.7 | 360.74 | 1599.0 | 0.57 |
| MC26-2 | 6.77 | 28.6 | 326.33 | 1554.0 | 0.24 |
| MC26-2a | 6.86 | 28.3 | 287.51 | 1496.0 | 1.03 |
| MC26-3 | 6.82 | 27.8 | 251.17 | 1544.0 | 0.73 |
| MC27-1 | 7.55 | 28.4 | 303.62 | 1005.0 | 0.25 |
| MC27-2 | 6.95 | 28.4 | 294.82 | 979.0 | 0.04 |
| MC27-3 | 6.98 | 28.1 | 290.40 | 999.0 | 0.63 |
| MC28-1 | 7.89 | 22.5 | 380.40 | 221.7 | 4.19 |
| MC28-2 | 8.30 | 27.6 | 356.56 | 259.2 | 3.91 |

4.3.1. Potencial redox.

Los procesos de óxido-reducción y por lo tanto los valores de Eh son importantes tanto en las zonas saturada y no saturada. En la zona no saturada generalmente hay concentraciones suficientes de oxígeno en fase gaseosa que aseguran un alto potencial redox (condiciones oxidantes) en el agua, sin embargo pueden encontrarse también condiciones reductoras en el espacio de poro. Generalmente las condiciones reductoras se irán presentando con la profundidad del acuífero. En acuíferos de poca profundidad esperamos encontrar condiciones oxidantes, de otra forma se sospecharía de contaminación antropogénica.

De acuerdo a la clasificación de aguas naturales por variaciones de las condiciones Eh/pH (Merkel y Planer-Friedrich, 2005) se ubicó (figura 31) a los sitios de muestreo dentro de la categoría de ambiente de transición, lo cual es lo esperado para el agua subterránea. Durante el muestreo del sitio Z-897-1 (Pozo Cieneguillas, Público urbano SASAR) se presentó lluvia ligera, la muestra presentaba desprendimiento de gases y estaba en cloración; en el gráfico se observa que presenta valores de $Eh > 0.8$ V, lo cual indica presencia de oxígeno libre (condiciones oxidantes) por contacto con el ambiente en el muestreo. Cambios en los valores de pe o Eh indicarían una evolución electroquímica del agua subterránea, pero en este caso los valores (incluyendo los sitios de agua superficial) varían de 208.7 mV a 491.4 mV y espacialmente no se observó algún patrón de distribución, lo que aunado a las concentraciones de oxígeno disuelto indica que el agua subterránea presenta condiciones aeróbicas y oxidantes.

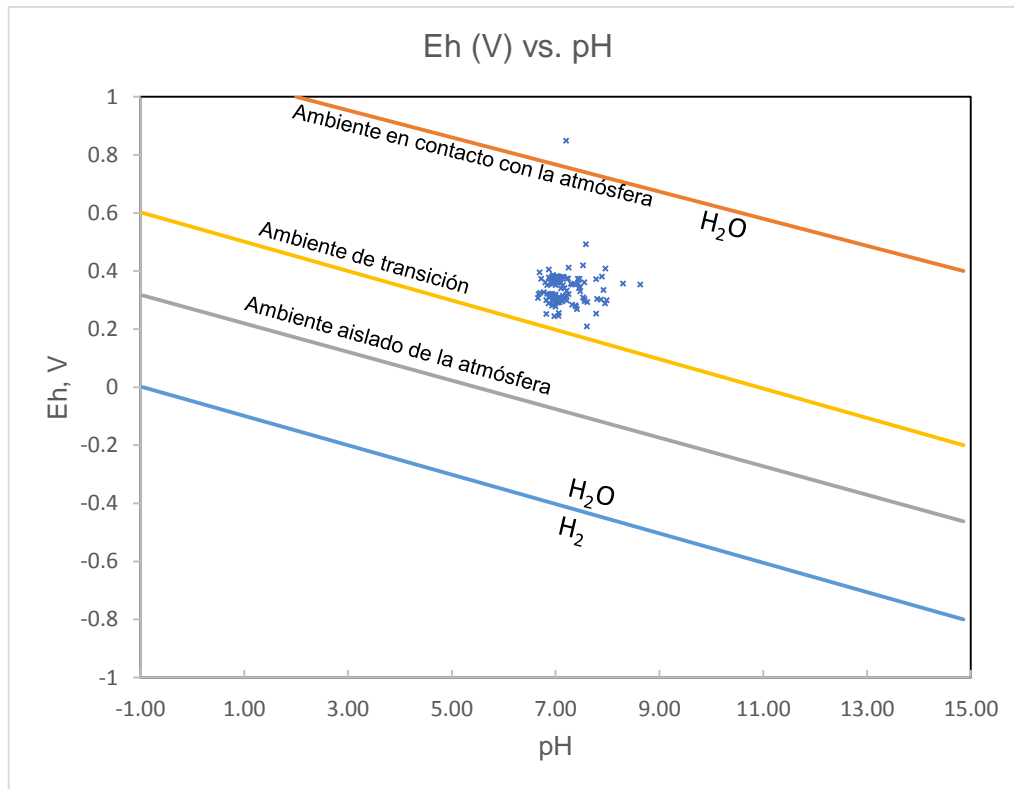


Fig. 31. Clasificación de aguas naturales por su condiciones de potencial redox /pH (x =sitios analizados)

4.3.2. Electroneutralidad.

Para realizar la interpretación hidrogeoquímica se empezó por calcular el porcentaje de error basado en la condición de que las disoluciones, en este caso el agua subterránea, deben ser eléctricamente neutras, lo anterior es utilizado para verificar la exactitud de los análisis químicos. El valor del porcentaje de error en electroneutralidad se calculó considerando los resultados del contenido de especies químicas en unidades de miliequivalentes/litro. Los aniones principales fueron HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻; entre los cationes principales se encuentran Ca²⁺, Na⁺, K⁺ y Mg²⁺. La fórmula utilizada (Appelo C.A.J. y Postma D., 2007) fue:

$$\%E. N. = \frac{(\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones})}{(\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones})} \times 100 \quad (19)$$

El valor de porcentaje de error recomendado (Freeze y Cherry, 1979) es menor que 5%, pero se pueden aceptar valores menores que 10%. Así, para el agua de lluvia con valores pequeños de contenido de iones y baja conductividad el error reportado se puede considerar válido. Para el caso del agua superficial del arroyo Morales y la descarga de la presa San Diego (presa SD), probablemente la presencia de ácidos orgánicos derivados de la existencia de materia orgánica puede incrementar

la alcalinidad, por lo que el porcentaje de error probablemente es afectado por esta condición.

Tabla 20. Electroneutralidad.

| MUESTRA | % E.N. | | |
|-----------------------|------------|---------------|------------|
| | MUESTREO 1 | MUESTREO 2 | MUESTREO 3 |
| | Oct-2017 | Mayo-Jun 2018 | Oct-2018 |
| Agua de lluvia enMC27 | | | -7.11 |
| Arroyo Morales | | | -7.67 |
| Descarga presa SD | | | -7.71 |
| L03 | -4.21 | -1.47 | -3.49 |
| L06 | 2.26 | 2.97 | -2.00 |
| MC05 | 4.51 | -2.36 | |
| MC06 | -4.42 | 3.50 | -5.04 |
| MC06 | | 2.57 | |
| MC24 | 2.42 | -0.12 | -2.60 |
| MC25 | 4.72 | -1.68 | -4.60 |
| MC25 | | 4.65 | |
| MC26 | -3.95 | -1.15 | -4.36 |
| MC26 | | -1.40 | |
| MC27 | -1.46 | -0.39 | -4.99 |
| MC28 | -3.72 | -2.81 | |
| MC28A | | -3.82 | |
| MC29 | -0.32 | -4.77 | |
| MC30 | -0.15 | -0.75 | -4.92 |
| MC31 | -2.42 | -1.44 | -3.64 |
| MC32 | 2.74 | | |
| MC33 | 3.63 | | |
| MC34 | 1.42 | -1.20 | -3.15 |
| P1 | 1.42 | -1.02 | -3.73 |
| P11A | -4.56 | -1.70 | -1.82 |
| P12 | -4.01 | | -3.65 |
| P14A | 4.32 | -1.78 | -4.92 |
| P14A | | -2.90 | |
| P15 | 4.87 | -4.31 | -8.92 |
| P16 | -2.48 | 3.66 | -4.17 |
| P17 | -4.18 | 2.81 | -4.17 |
| P18 | -4.93 | -0.58 | -4.86 |
| P19A | -3.69 | 2.91 | -5.05 |
| P20 | -4.34 | 0.43 | -3.61 |
| P21 | -3.65 | -0.63 | 3.99 |
| P22 | 2.72 | -1.41 | |
| P28 | -4.67 | 1.60 | |
| P28A | | | 1.37 |
| P3 | -4.57 | -5.74 | -3.77 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | |
|--------------------------|-------|-------|-------|
| P33 | 4.51 | -2.86 | 1.48 |
| P4 | 2.56 | -2.68 | -9.55 |
| P5A | 2.13 | -2.43 | -4.15 |
| P6 | 1.61 | | |
| P6A | -1.50 | 1.58 | -9.37 |
| P9 | -4.36 | -1.18 | -3.70 |
| R-01 | -1.84 | 2.19 | |
| R-01A | -1.50 | 1.65 | |
| R-45A | 2.21 | | |
| Z-897 | -2.15 | -3.73 | -1.57 |
| Z-897A | | -0.63 | |
| TOTAL DE SITIOS : | 39 | 40 | 32 |

4.3.3. Contenido de iones mayoritarios.

En la tabla 21 se reportan las concentraciones de iones mayoritarios cuantificadas para todos los aprovechamientos durante todas las temporadas de muestreo. Se señalan en color los aprovechamientos que rebasan los límites máximos establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 (2000).

Tabla 21. Cuantificación de iones mayores.

| Estación | Muestra | NO ₃ ⁻ mg/l | SO ₄ ²⁻ mg/l | HCO ₃ ⁻ mg/l | Cl ⁻ mg/l | Na ⁺ mg/l | Ca ²⁺ mg/l | Mg ²⁺ mg/l | K ⁺ mg/l |
|----------|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| Est1 | L03-1 | 32.33 | 12.00 | 132.91 | 45.61 | 21.12 | 52.08 | 3.12 | 4.67 |
| Est1 | L03-2 | 43.38 | 16.90 | 123.94 | 22.73 | 17.97 | 49.34 | 3.16 | 4.39 |
| Est1 | L03-3 | 29.22 | 16.99 | 184.62 | 15.23 | 24.35 | 52.23 | 2.62 | 4.31 |
| Est10 | MC29-1 | 42.50 | 90.00 | 314.60 | 43.88 | 14.00 | 138.24 | 16.19 | 2.20 |
| Est10 | MC29-2 | 46.92 | 214.95 | 259.20 | 12.99 | 9.76 | 148.29 | 12.72 | 3.07 |
| Est11 | MC30-1 | 33.20 | 575.00 | 197.93 | 43.88 | 42.00 | 208.15 | 55.93 | 4.80 |
| Est11 | MC30-2 | 47.37 | 700.00 | 258.83 | 16.24 | 66.13 | 251.62 | 50.38 | 6.34 |
| Est11 | MC30-3 | 39.40 | 808.16 | 264.52 | 27.92 | 53.33 | 282.80 | 47.19 | 5.88 |
| Est12 | MC31-1 | 34.10 | 825.00 | 279.25 | 47.25 | 20.00 | 330.24 | 61.38 | 4.70 |
| Est12 | MC31-2 | 32.76 | 35.00 | 217.92 | 16.24 | 7.02 | 83.98 | 7.22 | 1.78 |
| Est12 | MC31-3 | 20.81 | 16.00 | 253.70 | 15.23 | 11.00 | 78.86 | 5.03 | 2.30 |
| Est13 | MC32-1 | 15.06 | 5.00 | 71.57 | 30.38 | 4.65 | 43.01 | 0.93 | 3.33 |
| Est14 | MC33-1 | 7.10 | 6.00 | 91.50 | 27.00 | 5.00 | 39.94 | 5.00 | 2.60 |
| Est15 | MC34-1 | 21.70 | 38.40 | 204.47 | 30.38 | 24.36 | 80.08 | 4.21 | 4.30 |
| Est15 | MC34-2 | 36.30 | 26.00 | 227.72 | 16.24 | 25.16 | 74.03 | 3.61 | 4.11 |
| Est15 | MC34-3 | 23.90 | 20.00 | 246.24 | 14.35 | 29.00 | 66.96 | 2.45 | 4.60 |
| Est16 | P1-1 | 8.86 | 17.22 | 112.46 | 45.61 | 7.57 | 57.82 | 5.54 | 2.55 |
| Est16 | P1-2 | 33.64 | 19.71 | 175.43 | 12.99 | 9.39 | 60.54 | 7.21 | 3.39 |
| Est16 | P1-3 | 16.38 | 14.77 | 227.50 | 20.31 | 10.50 | 72.91 | 4.57 | 2.02 |
| Est17 | P11A-1 | 46.50 | 23.84 | 112.46 | 30.40 | 15.25 | 51.35 | 3.46 | 3.60 |
| Est17 | P11A-2 | 31.87 | 14.29 | 157.16 | 16.24 | 20.39 | 48.99 | 3.40 | 4.12 |
| Est17 | P11A-3 | 30.99 | 19.42 | 152.60 | 22.85 | 17.96 | 56.54 | 2.68 | 3.18 |
| Est18 | P12-1 | 60.89 | 34.57 | 153.35 | 49.41 | 14.94 | 79.28 | 5.33 | 5.11 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | | | | | |
|-------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| Est18 | P12-3 | 57.10 | 26.41 | 201.12 | 12.69 | 21.00 | 68.45 | 3.96 | 4.26 |
| Est19 | P14A-1 | 31.00 | 31.79 | 163.58 | 34.21 | 14.02 | 81.97 | 5.44 | 3.68 |
| Est19 | P14A-2 | 40.73 | 30.02 | 222.58 | 12.99 | 13.07 | 79.63 | 5.73 | 3.77 |
| Est19 | P14A-2a | 21.69 | 52.51 | 260.33 | 12.99 | 28.00 | 78.55 | 5.12 | 6.84 |
| Est19 | P14A-3 | 27.45 | 26.43 | 263.00 | 20.31 | 18.29 | 80.72 | 4.98 | 3.58 |
| Est2 | L06-1 | 13.29 | 16.07 | 153.35 | 34.21 | 34.11 | 45.47 | 2.99 | 8.36 |
| Est2 | L06-2 | 70.83 | 58.60 | 133.27 | 22.73 | 22.58 | 77.04 | 6.21 | 6.55 |
| Est2 | L06-3 | 50.91 | 28.33 | 199.65 | 20.31 | 22.20 | 70.49 | 5.18 | 5.48 |
| Est20 | P15-1 | 19.04 | 36.55 | 153.35 | 41.81 | 10.80 | 85.26 | 5.35 | 3.25 |
| Est20 | P15-2 | 29.66 | 26.00 | 236.48 | 19.48 | 11.03 | 80.48 | 5.11 | 3.09 |
| Est20 | P15-3 | 34.97 | 35.00 | 283.00 | 10.76 | 14.00 | 82.46 | 5.03 | 2.96 |
| Est21 | P16-1 | 27.70 | 165.00 | 194.35 | 83.61 | 2.00 | 152.06 | 15.07 | 2.10 |
| Est21 | P16-2 | 23.90 | 40.00 | 237.06 | 35.72 | 19.20 | 86.74 | 15.76 | 4.49 |
| Est21 | P16-3 | 34.09 | 155.61 | 229.53 | 35.54 | 19.46 | 116.07 | 13.84 | 3.59 |
| Est22 | P17-1 | 49.80 | 105.00 | 165.80 | 34.21 | 11.00 | 98.30 | 8.21 | 3.00 |
| Est22 | P17-2 | 41.17 | 35.00 | 198.60 | 25.98 | 10.64 | 89.12 | 8.25 | 4.01 |
| Est22 | P17-3 | 35.86 | 112.34 | 222.10 | 20.31 | 12.88 | 104.90 | 8.13 | 3.68 |
| Est23 | P18-1 | 259.10 | 30.00 | 222.00 | 31.57 | 17.00 | 138.24 | 9.12 | 2.60 |
| Est23 | P18-2 | 246.79 | 93.10 | 208.95 | 16.24 | 20.32 | 157.07 | 9.56 | 7.01 |
| Est23 | P18-3 | 227.98 | 72.50 | 246.68 | 27.92 | 19.00 | 148.73 | 8.80 | 4.51 |
| Est24 | P19A-1 | 88.57 | 65.00 | 76.59 | 41.81 | 10.72 | 75.26 | 6.62 | 3.03 |
| Est24 | P19A-2 | 80.56 | 36.00 | 216.62 | 12.99 | 11.87 | 103.66 | 6.52 | 3.81 |
| Est24 | P19A-3 | 79.24 | 70.52 | 225.74 | 15.23 | 11.88 | 102.59 | 6.17 | 2.74 |
| Est25 | P20-1 | 83.04 | 60.00 | 194.25 | 45.61 | 12.28 | 104.84 | 7.58 | 3.19 |
| Est25 | P20-2 | 66.40 | 64.00 | 235.60 | 19.48 | 14.94 | 109.49 | 8.04 | 3.83 |
| Est25 | P20-3 | 51.35 | 45.00 | 244.78 | 17.94 | 18.00 | 89.72 | 6.21 | 2.87 |
| Est26 | P21-1 | 66.43 | 187.62 | 173.80 | 41.81 | 9.53 | 138.44 | 11.83 | 2.88 |
| Est26 | P21-2 | 41.17 | 165.77 | 235.75 | 6.49 | 10.14 | 131.94 | 11.49 | 3.51 |
| Est26 | P21-3 | 31.43 | 155.32 | 152.26 | 20.31 | 11.86 | 119.96 | 9.90 | 2.27 |
| Est27 | P22-1 | 11.07 | 53.10 | 235.14 | 49.41 | 16.59 | 110.08 | 6.54 | 5.62 |
| Est27 | P22-2 | 169.32 | 94.72 | 243.90 | 38.97 | 37.00 | 138.99 | 8.65 | 10.52 |
| Est28 | P28-1 | 88.60 | 1145.00 | 268.85 | 129.22 | 118.10 | 362.50 | 82.99 | 11.40 |
| Est28 | P28-2 | 27.45 | 1400.00 | 235.90 | 48.71 | 138.93 | 434.81 | 96.49 | 11.00 |
| Est29 | P3-1 | 5.76 | 11.00 | 122.68 | 49.41 | 5.27 | 54.58 | 4.75 | 2.21 |
| Est29 | P3-2 | 23.46 | 13.00 | 161.30 | 16.24 | 8.00 | 51.44 | 4.43 | 2.50 |
| Est29 | P3-3 | 9.74 | 7.00 | 167.48 | 15.23 | 6.15 | 51.71 | 4.00 | 1.87 |
| Est3 | MC05-1 | 33.21 | 125.00 | 194.25 | 34.21 | 8.07 | 133.87 | 10.59 | 2.85 |
| Est3 | MC05-2 | 19.03 | 75.00 | 234.40 | 19.48 | 17.13 | 85.68 | 10.02 | 4.93 |
| Est30 | P33-1 | 55.40 | 780.00 | 271.55 | 49.41 | 35.00 | 391.68 | 48.65 | 2.90 |
| Est30 | P33-2 | 60.20 | 754.75 | 255.00 | 12.99 | 31.00 | 369.70 | 1.74 | 4.33 |
| Est30 | P33-3 | 65.07 | 960.02 | 298.80 | 20.31 | 43.97 | 446.40 | 36.77 | 3.55 |
| Est31 | P4-1 | 17.71 | 24.00 | 112.46 | 45.61 | 5.44 | 68.61 | 4.90 | 2.24 |
| Est31 | P4-2 | 26.56 | 21.00 | 152.02 | 12.99 | 5.49 | 56.94 | 4.80 | 2.11 |
| Est31 | P4-3 | 21.25 | 21.00 | 203.01 | 14.35 | 10.00 | 59.52 | 3.42 | 1.50 |
| Est32 | P5A-1 | 15.06 | 86.86 | 180.74 | 34.21 | 6.11 | 104.35 | 8.54 | 2.48 |
| Est32 | P5A-2 | 27.00 | 58.48 | 192.15 | 12.99 | 6.09 | 79.85 | 7.38 | 2.60 |
| Est32 | P5A-3 | 17.71 | 151.85 | 248.55 | 10.76 | 11.00 | 116.53 | 10.03 | 3.20 |
| Est33 | P6-1 | 66.40 | 725.00 | 162.33 | 45.61 | 13.40 | 353.30 | 29.73 | 4.40 |
| Est34 | P6A-1 | 44.30 | 800.00 | 178.83 | 57.01 | 14.20 | 368.80 | 26.00 | 3.90 |
| Est34 | P6A-2 | 47.37 | 700.00 | 206.56 | 35.72 | 18.24 | 346.07 | 26.85 | 3.56 |
| Est34 | P6A-3 | 42.50 | 723.51 | 234.10 | 33.00 | 17.36 | 287.20 | 22.34 | 3.02 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | | | | | | |
|-------|---------------------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|
| Est35 | P9-1 | 46.50 | 27.00 | 153.17 | 36.83 | 15.67 | 64.40 | 4.74 | 6.63 |
| Est35 | P9-2 | 53.12 | 47.00 | 225.86 | 16.24 | 21.84 | 83.89 | 5.99 | 8.83 |
| Est35 | P9-3 | 48.25 | 22.50 | 221.88 | 14.35 | 22.00 | 68.45 | 4.24 | 7.40 |
| Est36 | R-01-1 | 28.34 | 445.20 | 30.67 | 102.62 | 16.39 | 181.01 | 32.90 | 7.71 |
| Est36 | R-01-2 | 15.05 | 230.00 | 237.65 | 22.73 | 10.17 | 136.66 | 31.83 | 4.49 |
| Est37 | R-01A-1 | 110.30 | 275.00 | 135.06 | 38.01 | 35.00 | 152.10 | 12.25 | 13.70 |
| Est37 | R-01A-2 | 151.39 | 120.00 | 248.98 | 19.48 | 36.57 | 137.85 | 11.57 | 18.41 |
| Est38 | R-45A-1 | 85.91 | 265.00 | 153.35 | 68.41 | 49.06 | 165.82 | 10.96 | 21.45 |
| Est39 | Z-897-1 | 58.90 | 24.00 | 163.58 | 22.80 | 18.90 | 64.10 | 4.86 | 5.95 |
| Est39 | Z-897-2 | 24.35 | 8.00 | 214.38 | 19.48 | 35.23 | 46.89 | 2.69 | 7.70 |
| Est39 | Z-897-3 | 13.28 | 13.09 | 229.75 | 12.69 | 39.21 | 47.81 | 2.38 | 7.08 |
| Est4 | MC06-1 | 11.07 | 250.00 | 184.02 | 34.21 | 7.24 | 110.59 | 32.28 | 3.16 |
| Est4 | MC06-2 | 6.64 | 250.00 | 283.30 | 12.99 | 6.00 | 148.65 | 39.59 | 5.25 |
| Est4 | MC06-2a | 7.97 | 250.00 | 232.24 | 12.99 | 7.85 | 129.94 | 37.59 | 3.45 |
| Est4 | MC06-3 | 7.97 | 228.32 | 272.83 | 7.18 | 8.74 | 114.63 | 30.08 | 2.47 |
| Est40 | Z-897A-2 | 43.82 | 25.78 | 172.00 | 6.49 | 31.29 | 46.01 | 4.07 | 7.85 |
| Est41 | MC28A-2 | 14.61 | 9.08 | 176.38 | 9.74 | 6.06 | 48.90 | 6.35 | 3.89 |
| Est42 | Agua de lluvia-3 | 0.31 | 0.85 | 2.10 | 0.16 | 0.15 | 0.70 | 0.11 | 0.12 |
| Est43 | Arroyo Morales-3 | 2.21 | 1.00 | 152.26 | 7.18 | 4.95 | 37.20 | 2.89 | 2.04 |
| Est44 | Descarga presa SD-3 | 3.98 | 5.00 | 152.26 | 7.18 | 5.00 | 37.20 | 3.91 | 2.36 |
| Est45 | P28A-3 | 178.18 | 1080.43 | 280.46 | 68.54 | 82.61 | 505.92 | 45.16 | 8.79 |
| Est5 | MC24-1 | 157.20 | 940.00 | 212.68 | 205.88 | 79.00 | 460.80 | 77.28 | 6.50 |
| Est5 | MC24-2 | 65.96 | 730.00 | 218.45 | 42.22 | 32.00 | 318.94 | 42.87 | 5.71 |
| Est5 | MC24-3 | 200.31 | 1206.11 | 245.45 | 144.69 | 56.17 | 554.28 | 52.73 | 6.07 |
| Est6 | MC25-1 | 39.40 | 475.00 | 187.18 | 60.75 | 50.00 | 222.72 | 41.30 | 5.30 |
| Est6 | MC25-2 | 52.68 | 470.00 | 248.88 | 12.99 | 33.56 | 206.03 | 33.09 | 4.60 |
| Est6 | MC25-2a | 36.30 | 450.00 | 216.45 | 22.73 | 30.00 | 232.41 | 31.18 | 2.10 |
| Est6 | MC25-3 | 41.61 | 562.95 | 243.77 | 35.54 | 36.48 | 231.25 | 31.69 | 4.87 |
| Est7 | MC26-1 | 9.30 | 430.00 | 339.68 | 27.00 | 17.00 | 179.34 | 54.85 | 2.20 |
| Est7 | MC26-2 | 10.62 | 580.00 | 292.42 | 12.99 | 12.89 | 248.43 | 48.22 | 3.35 |
| Est7 | MC26-2a | 12.39 | 500.00 | 291.50 | 100.67 | 12.00 | 260.43 | 49.38 | 5.61 |
| Est7 | MC26-3 | 9.74 | 579.69 | 298.00 | 22.85 | 13.44 | 238.88 | 44.85 | 2.91 |
| Est8 | MC27-1 | 8.90 | 140.00 | 284.00 | 40.50 | 11.00 | 94.27 | 40.92 | 2.00 |
| Est8 | MC27-2 | 7.53 | 320.00 | 237.22 | 19.48 | 8.13 | 158.97 | 33.70 | 2.92 |
| Est8 | MC27-3 | 7.97 | 317.29 | 294.95 | 17.77 | 9.17 | 156.00 | 32.52 | 2.47 |
| Est9 | MC28-1 | 6.20 | 3.00 | 138.73 | 20.25 | 5.00 | 41.47 | 5.48 | 2.10 |
| Est9 | MC28-2 | 40.28 | 5.00 | 152.23 | 12.99 | 8.20 | 47.72 | 6.88 | 4.40 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

Estadística descriptiva de parámetros fisicoquímicos y contenido de iones mayores en muestras de agua subterránea.

Tabla 22. Estadística descriptiva.

Muestreo 1

| Variable | Unidades | Media | Desv. Std. | Mínimo | Máximo |
|-------------------------------|----------|------------|------------|--------|---------|
| NO ₃ ⁻ | mg/l | 47.17 +/- | 48.05 | 5.76 | 259.10 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/l | 239.70 +/- | 312.06 | 3.00 | 1145.00 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 176.32 +/- | 66.42 | 30.67 | 339.68 |
| Cl ⁻ | mg/l | 49.59 +/- | 33.02 | 20.25 | 205.88 |
| Na ⁺ | mg/l | 20.94 +/- | 22.25 | 2.00 | 118.10 |
| Ca ²⁺ | mg/l | 145.75 +/- | 111.74 | 39.94 | 460.80 |
| Mg ²⁺ | mg/l | 19.84 +/- | 22.08 | 0.93 | 82.99 |
| K ⁺ | mg/l | 4.73 +/- | 3.73 | 2.00 | 21.45 |
| pH_field | | 7.46 +/- | 0.33 | 6.91 | 8.63 |
| Eh | mV | 352.04 +/- | 96.20 | 208.74 | 848.67 |
| Cond. El. | µS/cm | 852.25 +/- | 667.18 | 221.70 | 2979.00 |

Muestreo 2

| Variable | Unidades | Media | Desv. Std. | Mínimo | Máximo |
|-------------------------------|----------|------------|------------|--------|---------|
| NO ₃ ⁻ | mg/l | 46.96 +/- | 46.21 | 6.64 | 246.79 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/l | 218.49 +/- | 302.14 | 5.00 | 1400.00 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 218.36 +/- | 41.11 | 123.94 | 292.42 |
| Cl ⁻ | mg/l | 21.03 +/- | 15.94 | 6.49 | 100.67 |
| Na ⁺ | mg/l | 21.78 +/- | 22.70 | 5.49 | 138.93 |
| Ca ²⁺ | mg/l | 138.14 +/- | 98.49 | 46.01 | 434.81 |
| Mg ²⁺ | mg/l | 17.87 +/- | 19.75 | 1.74 | 96.49 |
| K ⁺ | mg/l | 5.11 +/- | 3.04 | 1.78 | 18.41 |
| pH_field | | 7.04 +/- | 0.28 | 6.69 | 8.30 |
| Eh | mV | 347.74 +/- | 37.78 | 244.45 | 404.65 |
| Cond. El. | µS/cm | 862.01 +/- | 652.25 | 249.00 | 3470.00 |

Muestreo 3

| Variable | Unidades | Media | Desv. Std. | Mínimo | Máximo |
|-------------------------------|----------|------------|------------|--------|---------|
| NO ₃ ⁻ | mg/l | 45.66 +/- | 54.87 | 0.31 | 227.98 |
| SO ₄ ²⁻ | mg/l | 234.48 +/- | 353.28 | 0.85 | 1206.11 |
| HCO ₃ ⁻ | mg/l | 223.21 +/- | 59.12 | 2.10 | 298.80 |
| Cl ⁻ | mg/l | 23.41 +/- | 25.20 | 0.16 | 144.69 |
| Na ⁺ | mg/l | 21.28 +/- | 17.53 | 0.15 | 82.61 |
| Ca ²⁺ | mg/l | 142.13 +/- | 136.85 | 0.70 | 554.28 |
| Mg ²⁺ | mg/l | 14.50 +/- | 16.06 | 0.11 | 52.73 |
| K ⁺ | mg/l | 3.69 +/- | 1.86 | 0.12 | 8.79 |

| | | | | | |
|------------------|-------|------------|--------|--------|---------|
| pH_field | | 7.03 +/- | 0.28 | 6.66 | 7.98 |
| Eh | mV | 302.79 +/- | 24.60 | 244.15 | 361.38 |
| Cond. El. | μS/cm | 827.68 +/- | 726.26 | 18.20 | 2898.00 |

4.4. Diagrama de Piper y familias de agua por ion dominante.

Los diagramas ternarios como el diagrama de Piper permiten mostrar la composición química de elementos mayores de diferentes muestras de agua. Con estos diagramas es posible estudiar procesos de evolución geoquímica del agua, los cuales están basados en la cinética de las reacciones químicas en solución, la litología y las direcciones de flujo del agua subterránea.

Consiste en dos triángulos en la base del diagrama en los cuales se localizan las composiciones en meq/L de los iones principales. En el triángulo del lado izquierdo se representan los cationes, cada vértice corresponde al 100% en composición expresada en meq/L de cada especie iónica mayor: Ca^{2+} , Mg^{2+} , y la suma de $\text{Na}^{+} + \text{K}^{+}$. En el triángulo del lado derecho se representan los aniones mayores, en cada vértice están dispuestos como SO_4^{2-} , Cl^{-} y la suma de $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^{-}$. Para cada muestra de agua, después de localizar la composición de cationes y aniones en cada triángulo, se prolongan líneas desde estos dos puntos, las cuales se unen en un rombo central.

En el diagrama de Piper de las figuras 32 y 33 se observa que el calcio es el catión que predomina lo cual es debido al predominio de minerales cálcicos de la región (calizas). De acuerdo a estos diagramas los aniones que predominan son bicarbonatos y sulfatos.

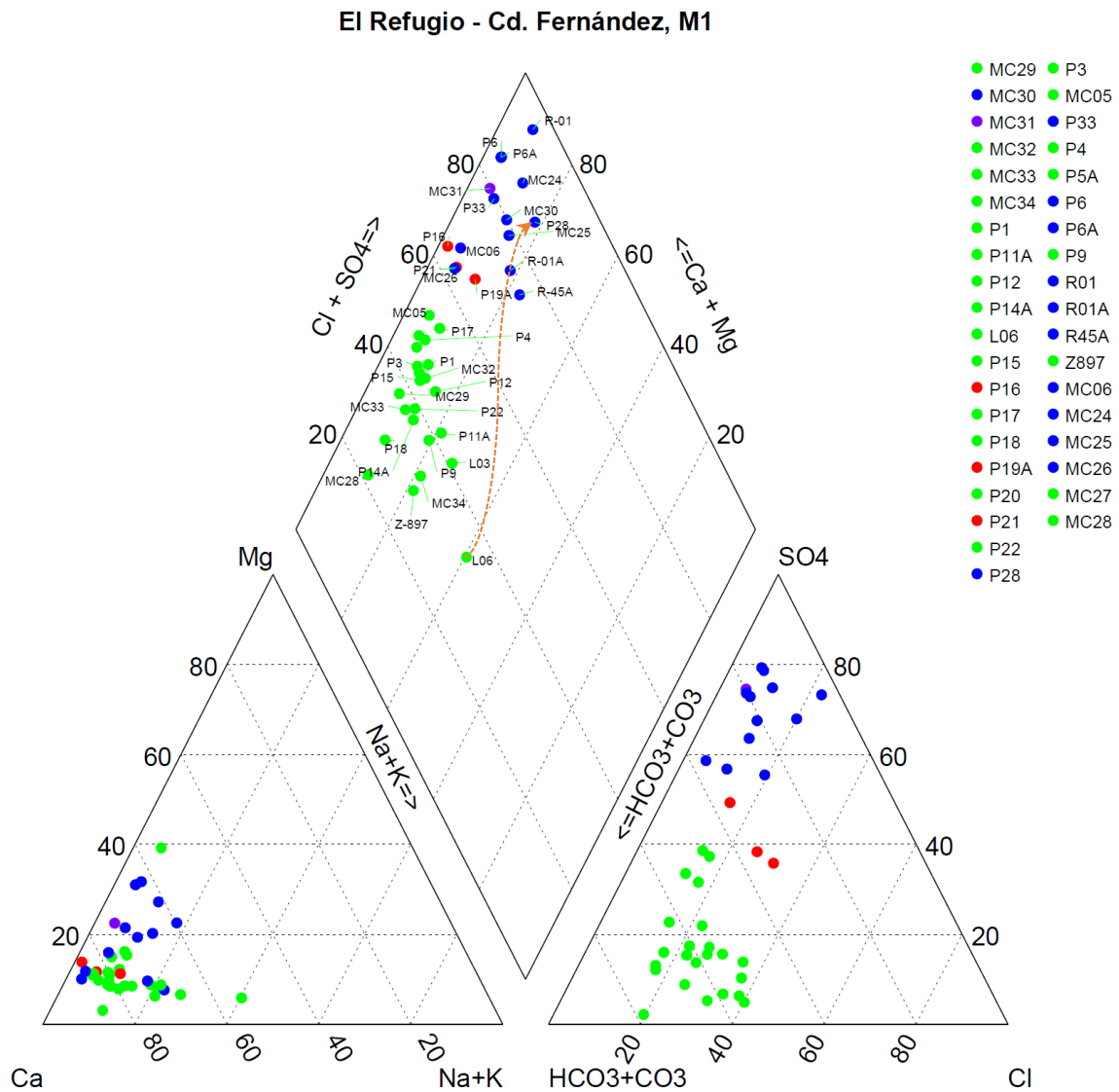


Fig. 32. Diagrama de Piper, M1

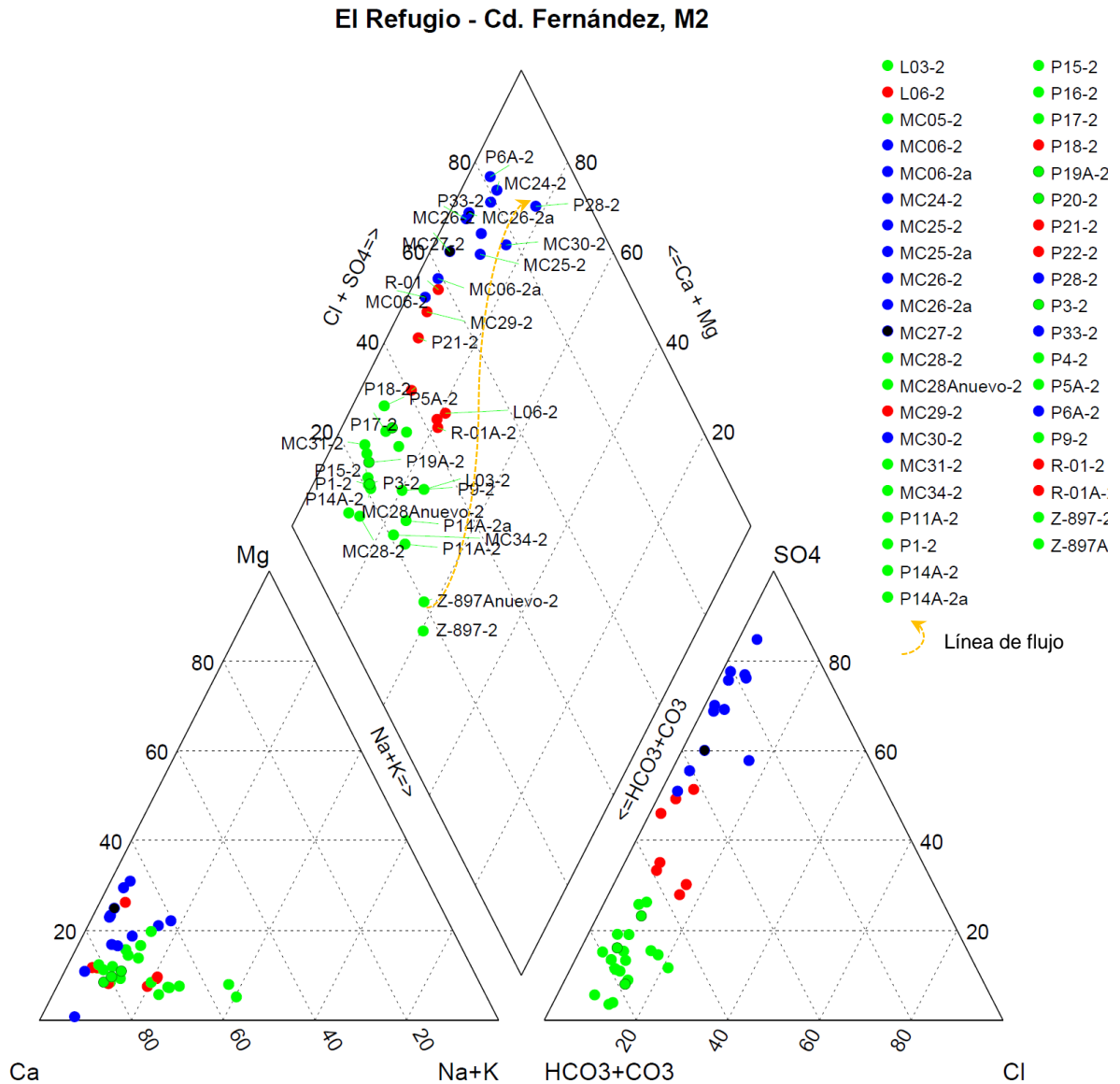


Fig. 33. Diagrama de Piper, M2.

En el diagrama de Piper se realizó la clasificación en familia de agua por medio del anión y catión mayoritario (>50% en meq/L), este diagrama es una herramienta con la que se pueden proponer procesos hidrogeoquímicos como mezclas de aguas e intercambios de iones.

En las figuras 32-33 se observan tres grupos de tipos de agua, bicarbonatada cálcica (verde), mixta cálcica (rojo) y sulfatada cálcica (azul).

La posición de las muestras en el diagrama de Piper indican la evolución del agua del tipo bicarbonatada cálcica a sulfatada cálcica (esquematisada con la línea punteada color ocre), los valores de conductividad eléctrica (una medida de los

sólidos disueltos totales) se mantiene entre valores de 249 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 686.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la familia Ca-HCO₃ y aumenta a valores de 428.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 1066 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la familia mixta cálcica y valores desde 979.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ hasta 3470.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para la familia Ca-SO₄²⁻.

4.5. Diagramas de Stiff.

Este tipo de diagramas se elabora con tres ejes horizontales en los que se grafican las concentraciones en meq/L de cationes (Na⁺, Ca⁺², Mg⁺²) del lado izquierdo y los aniones también en meq/L (Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻) del lado derecho (figura 34).

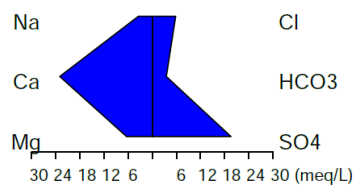


Fig. 34. Diagrama de Stiff.

Los diagramas de Stiff permitieron agrupar y analizar los aprovechamientos por familias de agua o facies hidrogeoquímicas (Freeze y Cherry, 1979) de acuerdo a sus características químicas. En la zona de estudio se observan principalmente los tipos de aguas sulfatadas cálcicas y bicarbonatadas cálcicas, además se observan zonas definidas para cada familia de agua. A partir de la información obtenida, se observa que la dirección del agua subterránea es desde esta zona de sierras hacia el noreste para descargar en manantiales que alimentan al Río Verde, es en los aprovechamientos de ésta área en los que se observó el predominio de los iones calcio y sulfato. Hacia el sur-suroeste se encuentra un área de agua de la familia de bicarbonatadas cálcicas que se propone provenientes ya sea de agua de recarga de la sierra (calizas) o bien el agua de lluvia y/o superficial por evaporación y reacciones en la zona vadosa. Otra zona de recarga lo constituye el Arroyo Morales.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

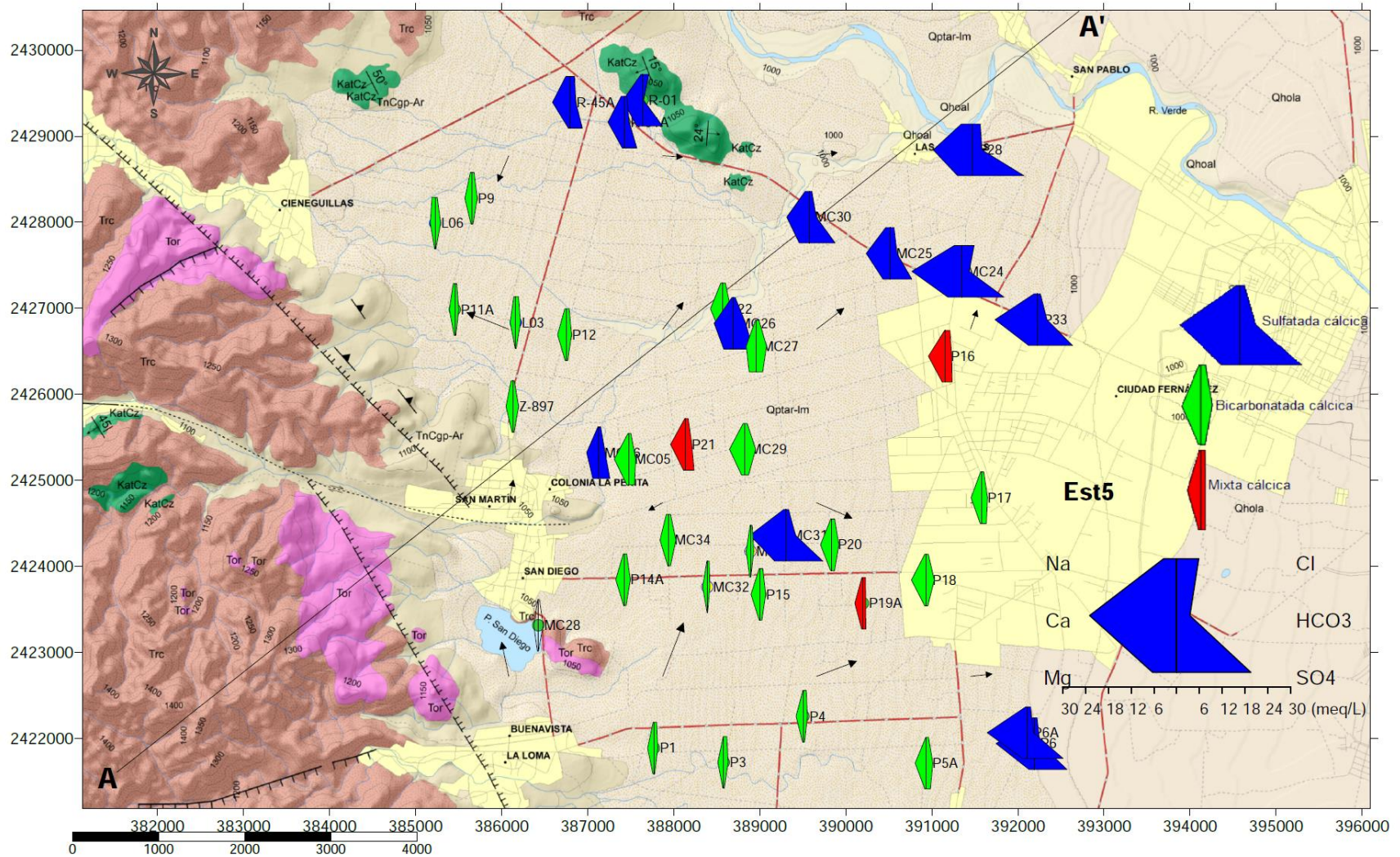


Fig. 35. Distribución de facies hidrogeoquímicas en tres periodos de muestreo.
a) Octubre 2017

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

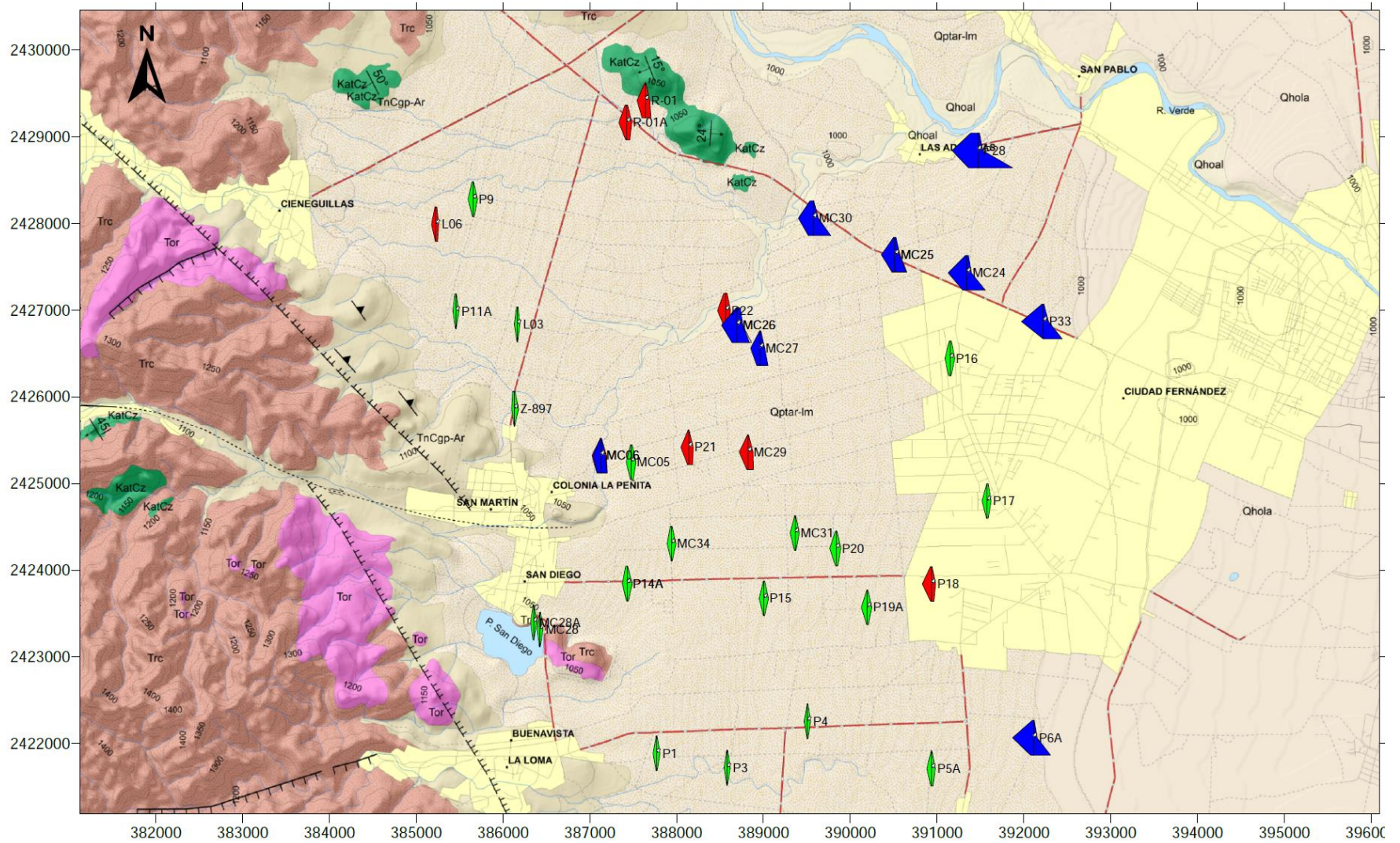


Fig. 35.b). Mayo 2018

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

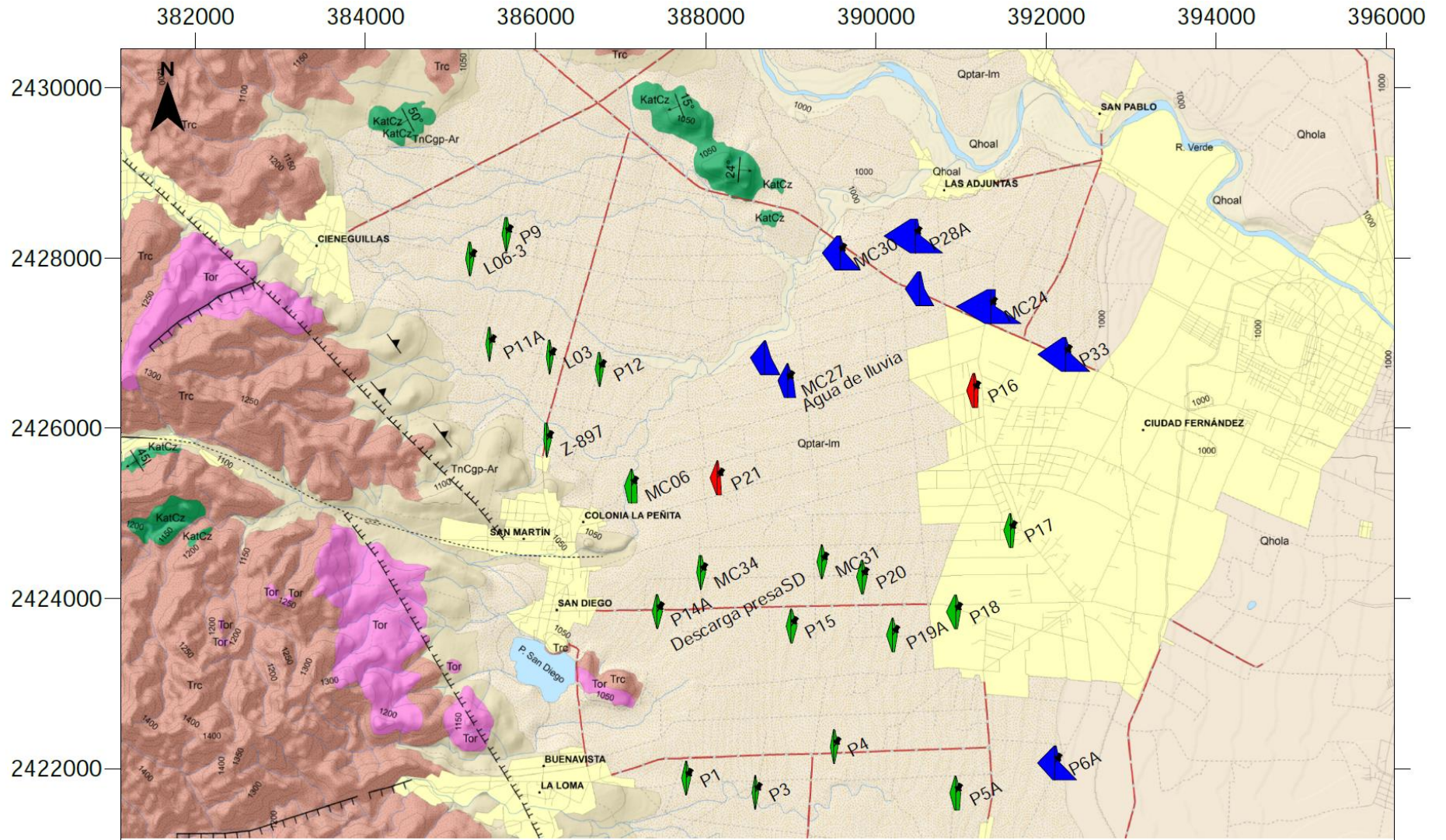
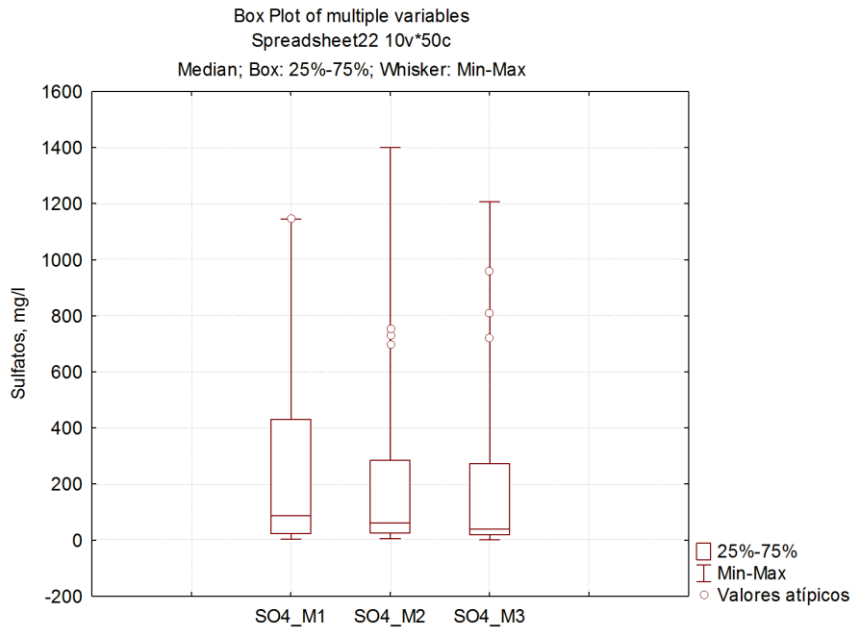


Fig. 35.c). Octubre 2018

4.5.1. Contenido de sulfatos.

Para observar la distribución en el contenido de sulfatos, se elaboraron los diagramas de cajas utilizando todos los aprovechamientos monitoreados (figura 36) y diagramas de los aprovechamientos que fue posible monitorear durante las tres temporadas del periodo octubre 2017-octubre 2018 (figura 37).



| | M1 | M2 | M3 |
|----------------|---------|---------|---------|
| Mínimo | 3.00 | 5.00 | 0.85 |
| Q1 | 25.50 | 26.00 | 18.81 |
| Mediana | 86.86 | 61.30 | 40.00 |
| Q3 | 352.50 | 267.50 | 250.56 |
| Máximo | 1145.00 | 1400.00 | 1206.11 |

Fig. 36. Diagrama de cajas y bigotes para distribución de sulfatos.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

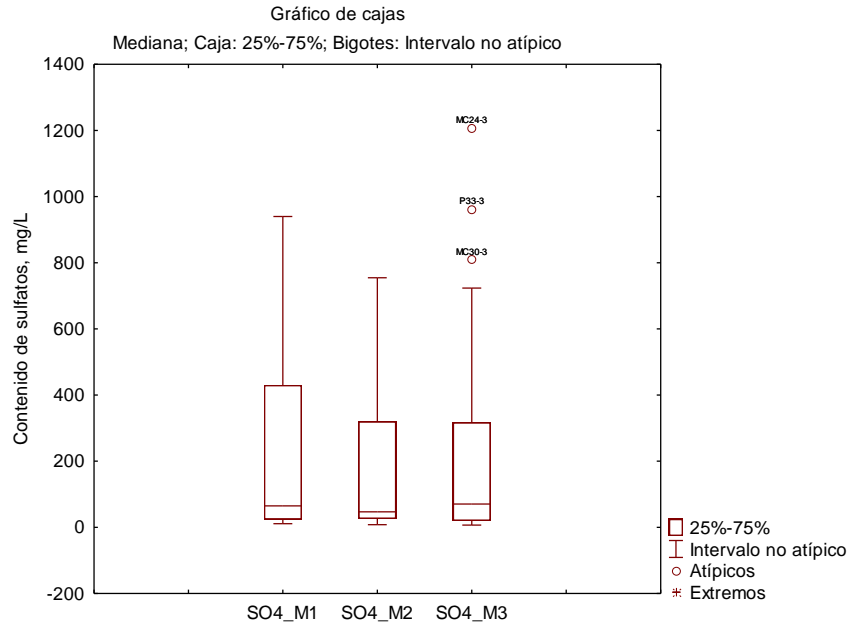


Fig. 37. Diagrama de cajas y bigotes, aprovechamientos con tres periodos de muestreo.

En las figuras 38.a, 38.b y 38.c se muestran las gráficas de la relación entre la concentración de sulfatos y conductividad eléctrica.

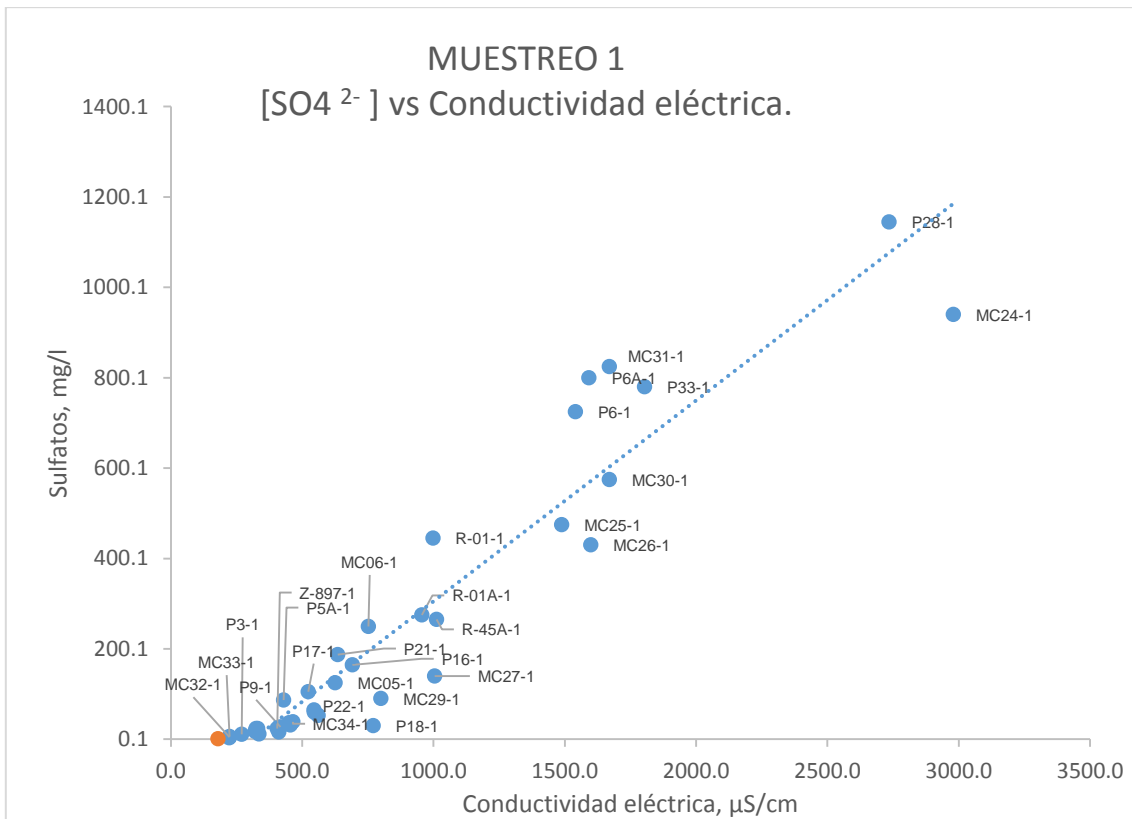


Fig. 38.a. Gráfico de dispersión sulfatos vs. CE, M1

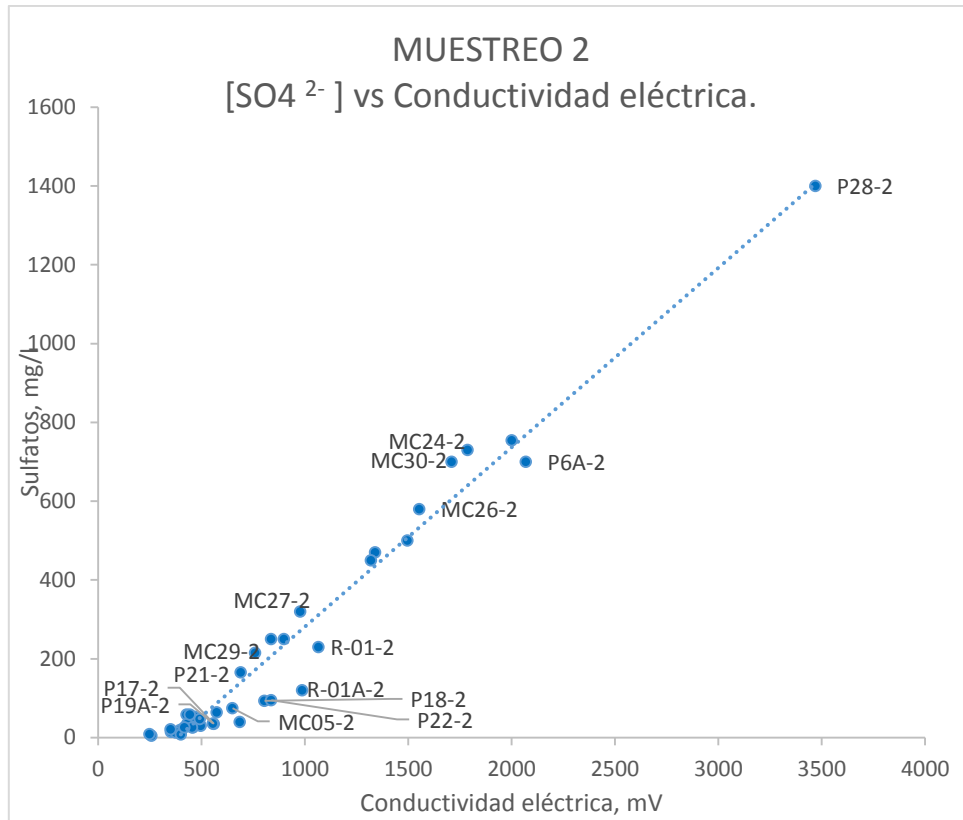


Fig. 38.b. Gráfico de dispersión sulfatos vs. CE, M2

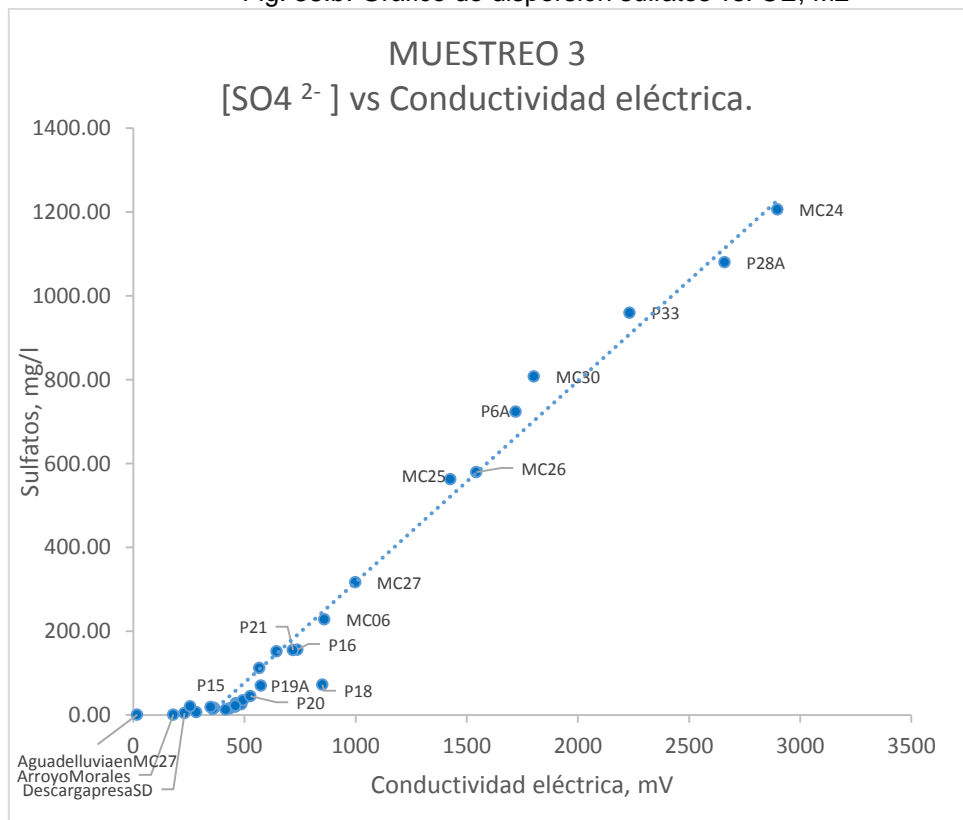


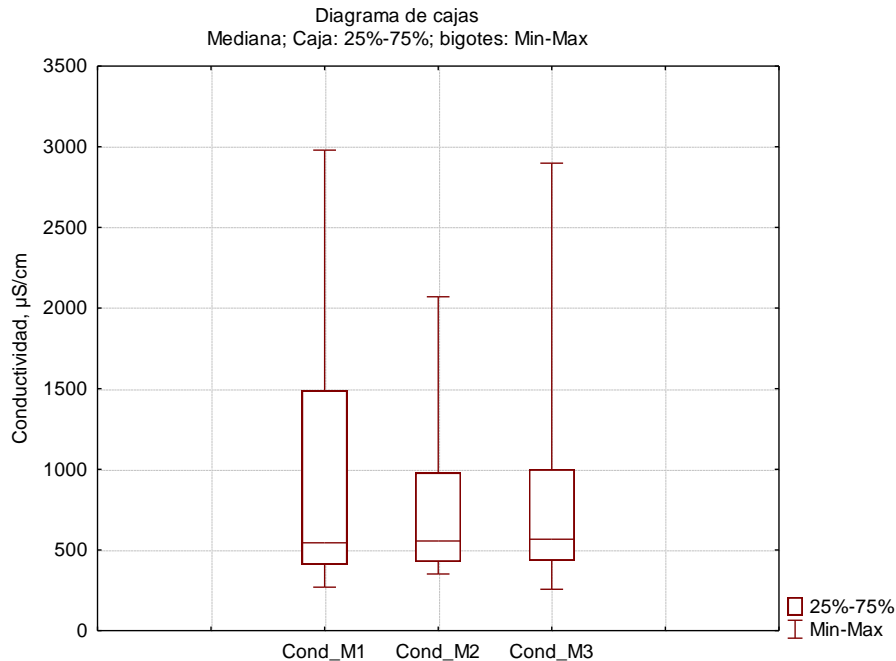
Fig. 38.c. Gráfico de dispersión sulfatos vs. CE, M3

La conductividad eléctrica para disoluciones diluidas es $CE_i = \Lambda_m \cdot m_i$, en donde Λ_m es la conductividad molar en $S \cdot cm^2/mol$ (igual a $\mu S/cm \cdot L/mmol$) y m_i es la concentración de la especie i en $mmol/L$. La conductividad molar de los iones sulfato es mayor que la conductividad molar de los iones bicarbonato, lo cual podría explicar que las aguas de la familia sulfatadas cálcicas tengan una mayor conductividad que las bicarbonatadas cálcicas para la misma concentración ($\Lambda_{SO_4^{2-}} = 160$, $\Lambda_{HCO_3^-} = 44.5$ y $\Lambda_{Ca^{2+}} = 119 S \cdot cm^2/mol$, Appelo C.A.J. y Postma D., 2007). Sin embargo, cuando las concentraciones de los iones en el agua son grandes, la conductividad tiende a disminuir debido a la asociación de iones y al escudo electrostático. Aunque el agua subterránea es una mezcla de iones, se puede considerar principalmente en los casos de las aguas de la familia bicarbonatada cálcica con un valor de conductividad alrededor de $100 \mu S/cm$ por meq/L , hacer la comparación:

$$\sum_{\text{cationes, meq/L}} = \sum_{\text{aniones, meq/L}} \approx CE/100$$

4.5.2. Conductividad eléctrica.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 21 y considerando solamente los aprovechamientos que presentan mediciones en todas las campañas de muestreo, se realizó el gráfico de cajas y bigotes de la figura 39, en la cual la extensión de la caja está dada por los cuartiles 1-3 y la extensión de los bigotes por los valores mínimos y máximos reportados en cada muestreo.



| | M1 | M2 | M3 |
|----------------|--------|-------|-------|
| Mínimo | 269.7 | 351.4 | 256.5 |
| Q1 | 414.05 | 429.7 | 447.5 |
| Mediana | 545 | 556 | 567 |

| | | | |
|---------------|--------|--------|-------|
| Q3 | 1246.5 | 923.75 | 929.5 |
| Máximo | 2979 | 2070 | 2898 |

Fig. 39. Gráfico de cajas de conductividad eléctrica para 27 sitios.

Se analizaron los datos de conductividad realizando histogramas para producir gráficos de columnas que muestren la distribución de frecuencias de la variable, además de gráficos de cajas dividiendo cada una de las campañas de muestreo en familia de agua. Para los diagramas de cajas se consideraron los parámetros mostrados en la figura 40.

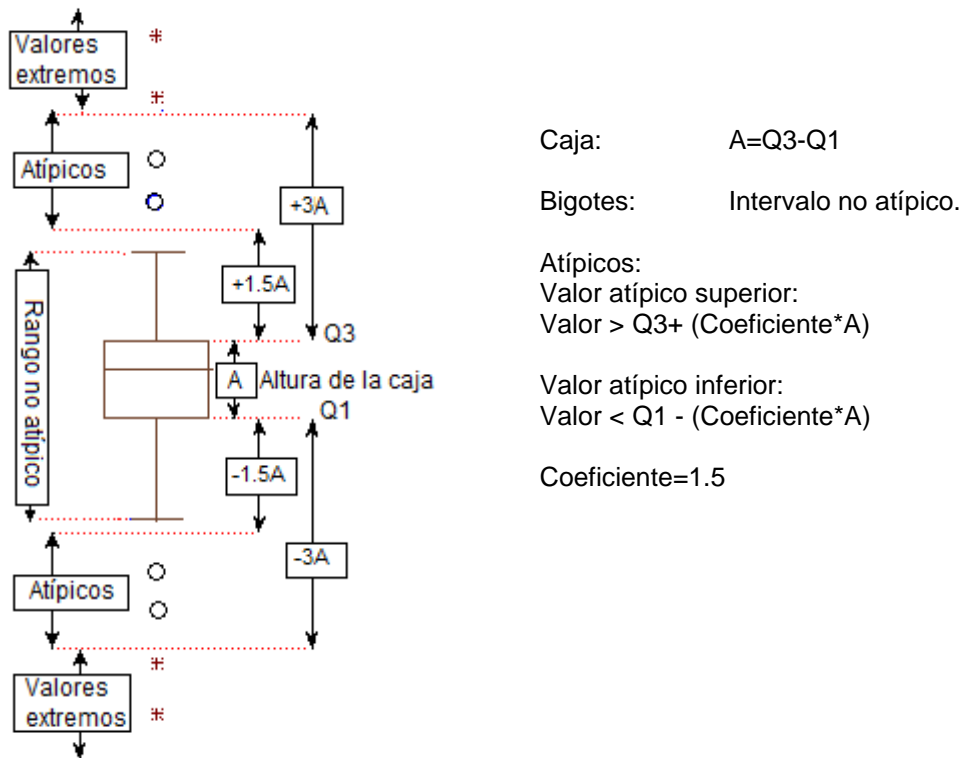


Fig. 40. Parámetros utilizados para la elaboración de cajas y bigotes.

Se observa que los aprovechamientos en los cuales el agua corresponde a la familia de sulfatadas cálcicas presenta los valores mayores de conductividad eléctrica, además esta variable no presenta una distribución normal.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

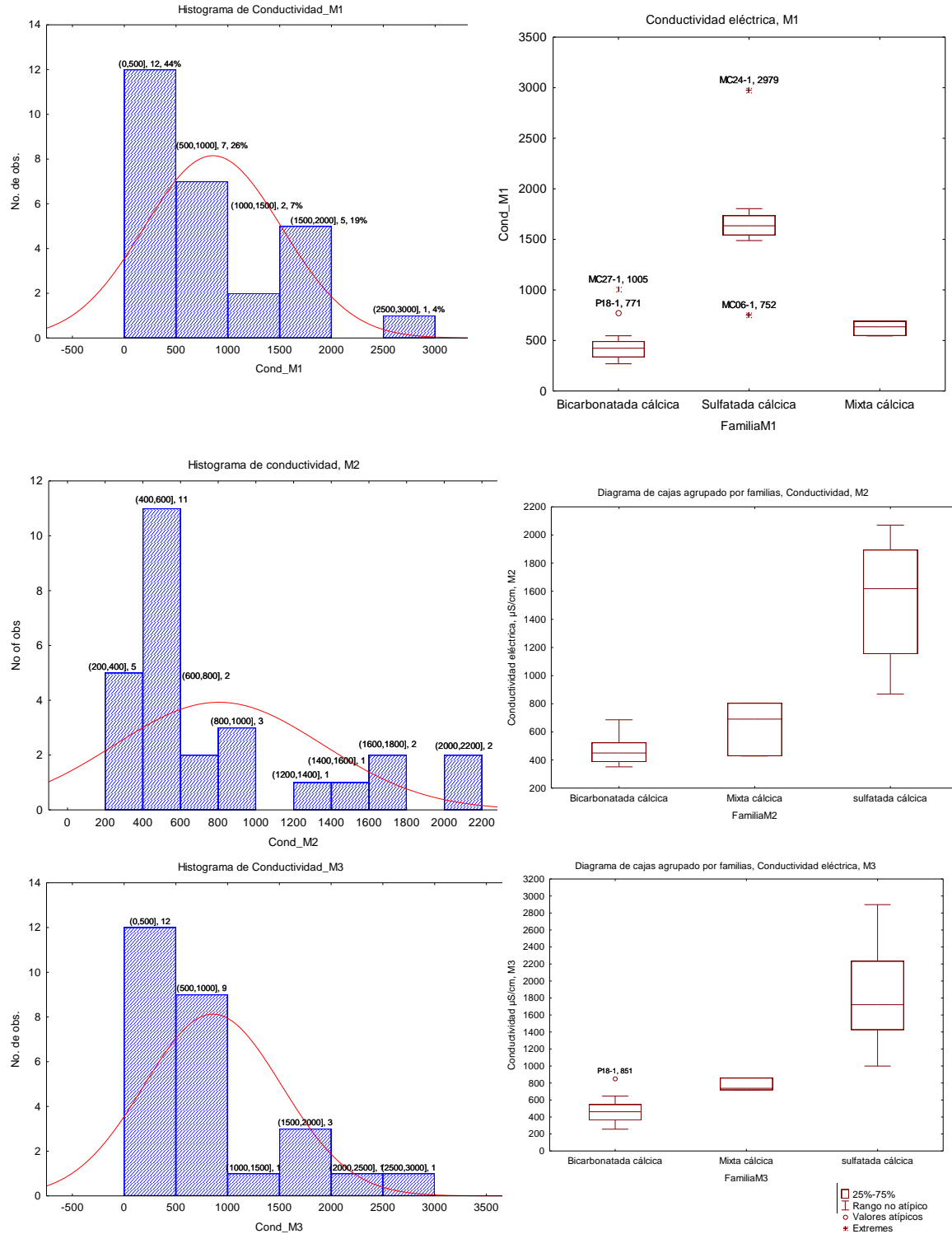


Fig. 41. Histograma de conductividad y gráficos de cajas y bigotes agrupados por familias de agua para tres muestreos.

El aprovechamiento P-28 (Las adjuntas, pozo agrícola, tipo de agua de la familia sulfatadas cálcicas) solo se tuvieron datos de los muestreos 1 y 2, sin embargo los valores de conductividad se encuentran dentro de los máximos de la zona de

estudio (2735.0µS/cm y 3470 µS/cm respectivamente). Estos valores y la dirección de flujo son parámetros que nos ayudarán a considerar este punto como un miembro extremo para realizar una simulación inversa de la evolución del agua subterránea.

4.5.3. Contenido de nitratos.

En zonas agrícolas la principal fuente de contaminación difusa por nitratos en el agua subterránea lo constituye la disolución de fertilizantes que contienen nitrógeno, como son urea y sulfato de amonio así como del estiércol. La cantidad de nitratos que no son absorbidos por los cultivos son lixiviados por el agua aplicada en exceso, infiltrados y transportados hasta el agua subterránea (retornos de riego). La figura 42 ilustra el proceso de descomposición de urea.

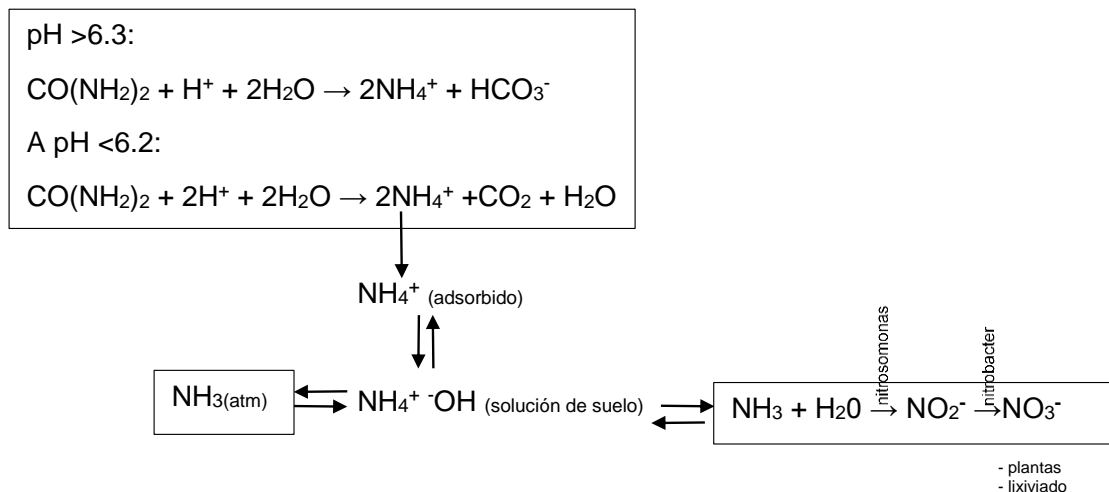


Fig. 42. Descomposición de urea.

Para realizar una representación gráfica de la dispersión y simetría de los datos del contenido de nitratos, se recurrió a los diagramas de cajas y bigotes que se muestra en la figura 43. En este análisis se consideraron únicamente los pozos con datos de todos los periodos de muestreo, la elaboración de los diagramas de cajas y bigotes se realizó utilizando la mediana como línea central y los percentiles de acuerdo a los cálculos mostrados en la figura 40.

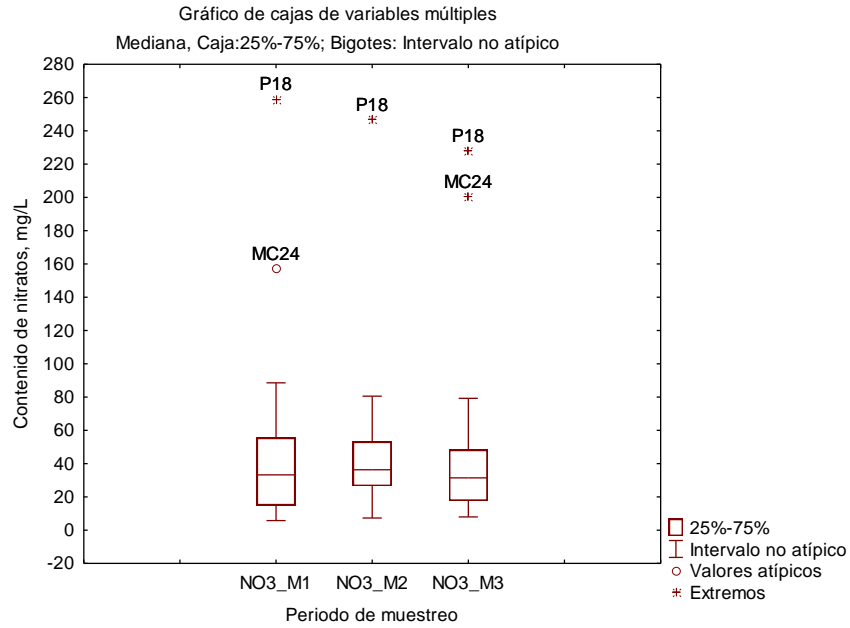


Fig. 43. Nitratos, aprovechamientos con 3 temporadas de muestreo.

| | M1 | M2 | M3 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|
| Mínimo | 5.76 | 7.30 | 7.97 |
| Q1 | 16.39 | 26.78 | 19.26 |
| Mediana | 33.20 | 36.30 | 31.43 |
| Q3 | 52.60 | 50.24 | 45.37 |
| Máximo | 259.10 | 246.79 | 227.98 |

El contenido máximo no tiene una variación apreciable, sin embargo, en los mapas (figuras 44 a 47) se aprecia la evolución de la presencia de nitratos en el agua subterránea. Se distingue que las regiones en donde los pozos presentan concentraciones superiores al límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 de 44.2 mg/l de nitratos (delimitadas por los polígonos de color) evolucionaron entre 2017 y 2018. Lo anterior es un indicativo de que el sistema de flujo de agua subterránea en la zona de estudio responde a la recarga natural e inducida a partir de los retornos de riego.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

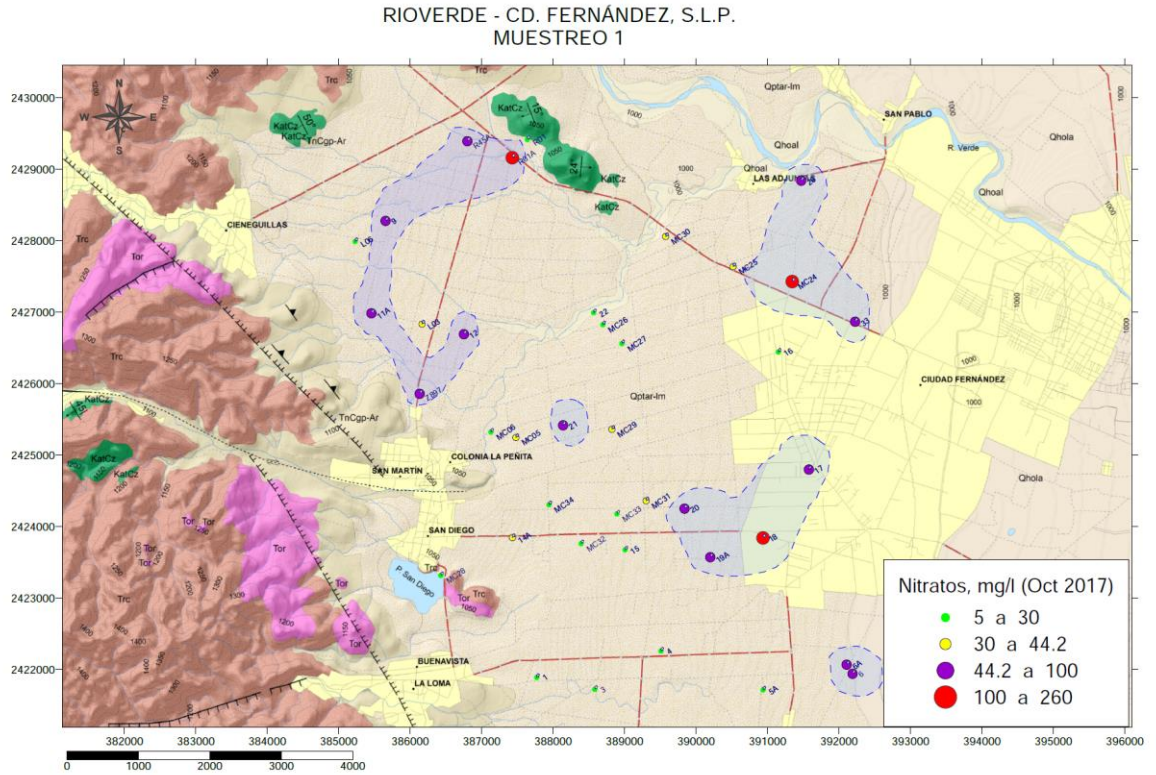


Fig. 44. Representación espacial del contenido de nitratos. Octubre 2017

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.
MUESTREO 1

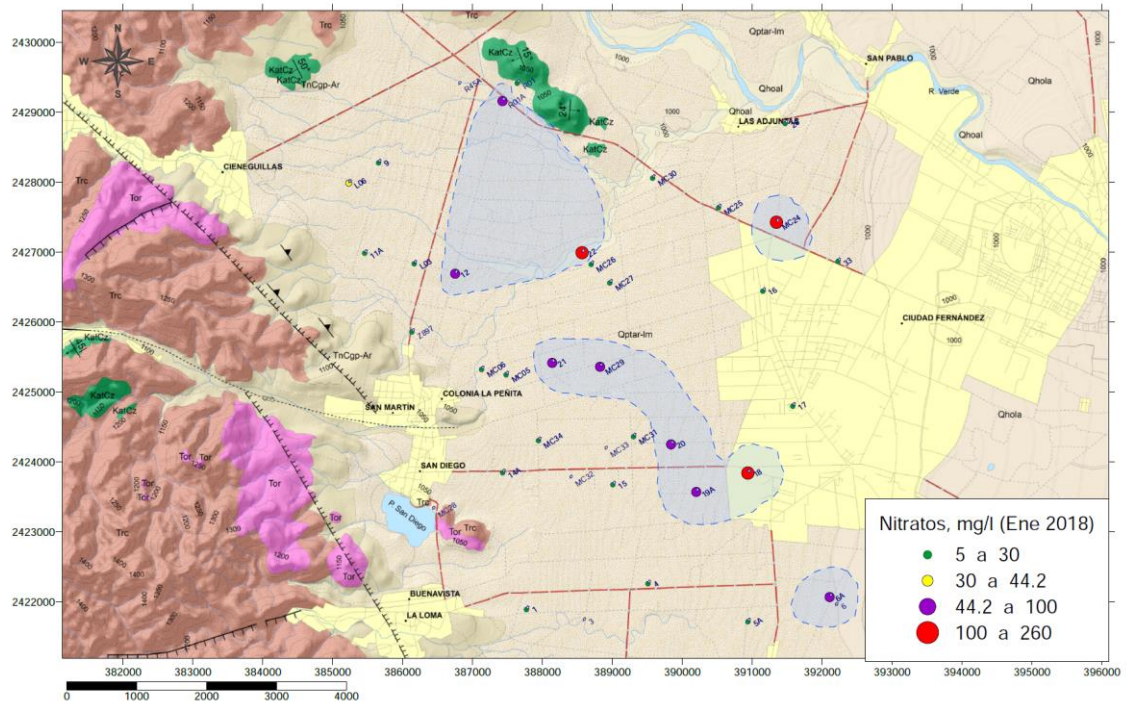


Fig. 45. Representación espacial del contenido de nitratos. Enero 2018

RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.
Muestreo 2

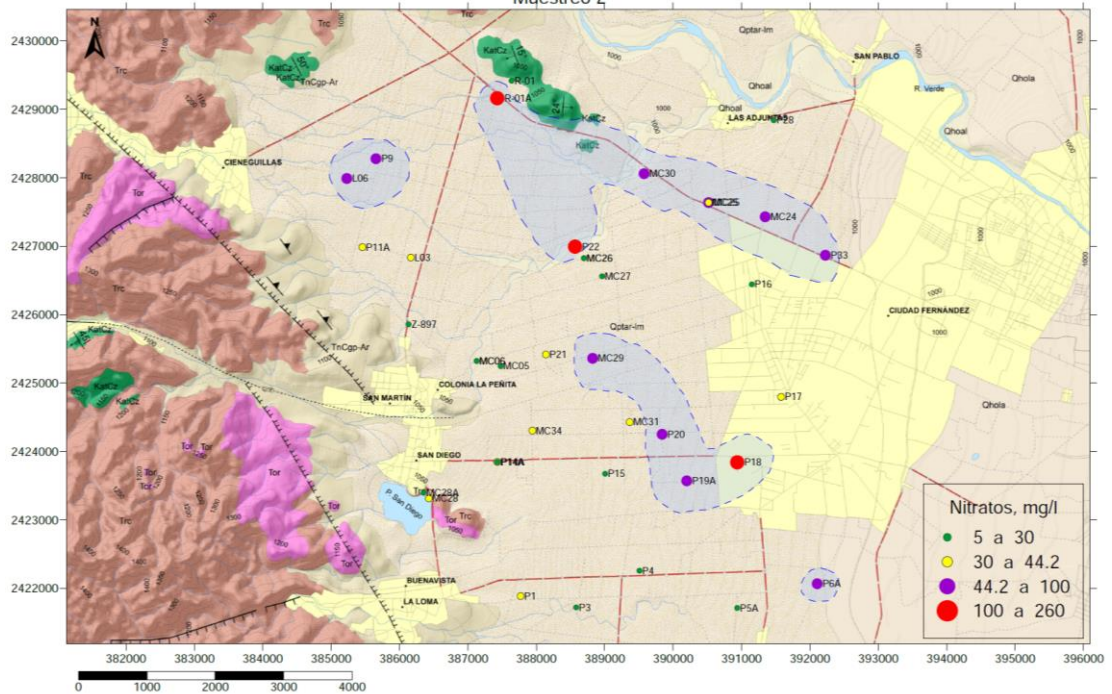


Fig. 46. Representación espacial del contenido de nitratos. Mayo 2018

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

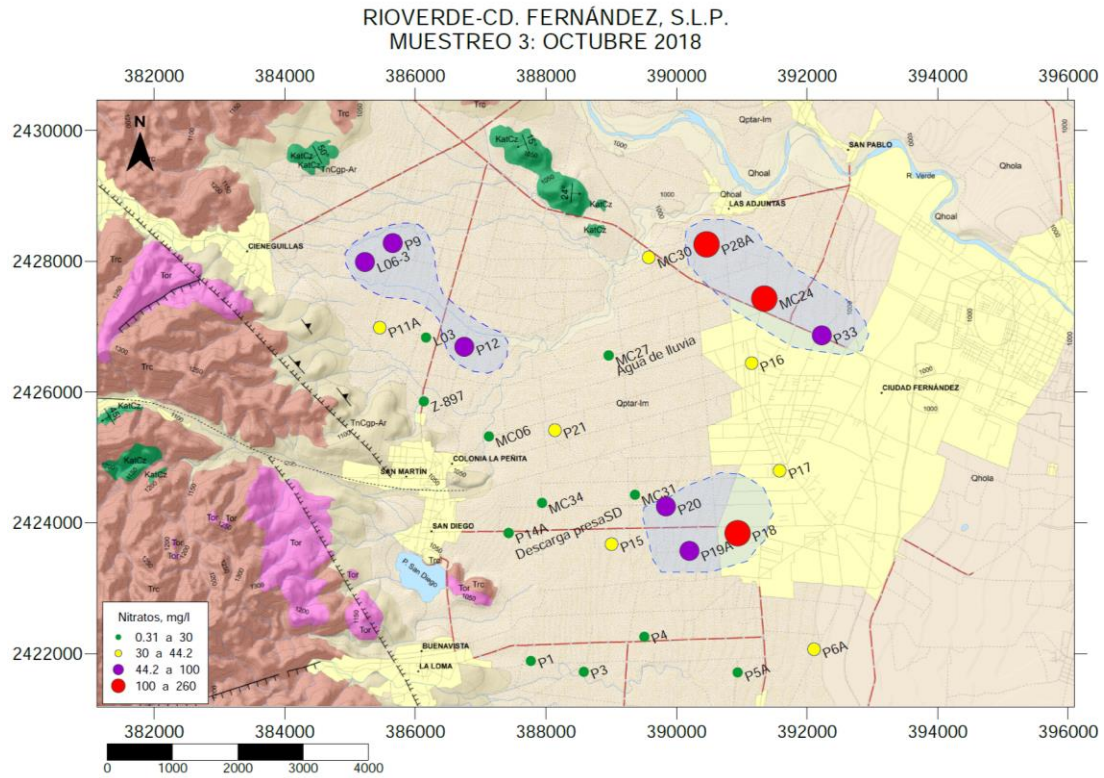


Fig. 47. Representación espacial del contenido de nitratos, Octubre 2018.

La figura 48 muestra el diagrama de cajas para contenido de nitratos en el total de aprovechamientos y muestreos.

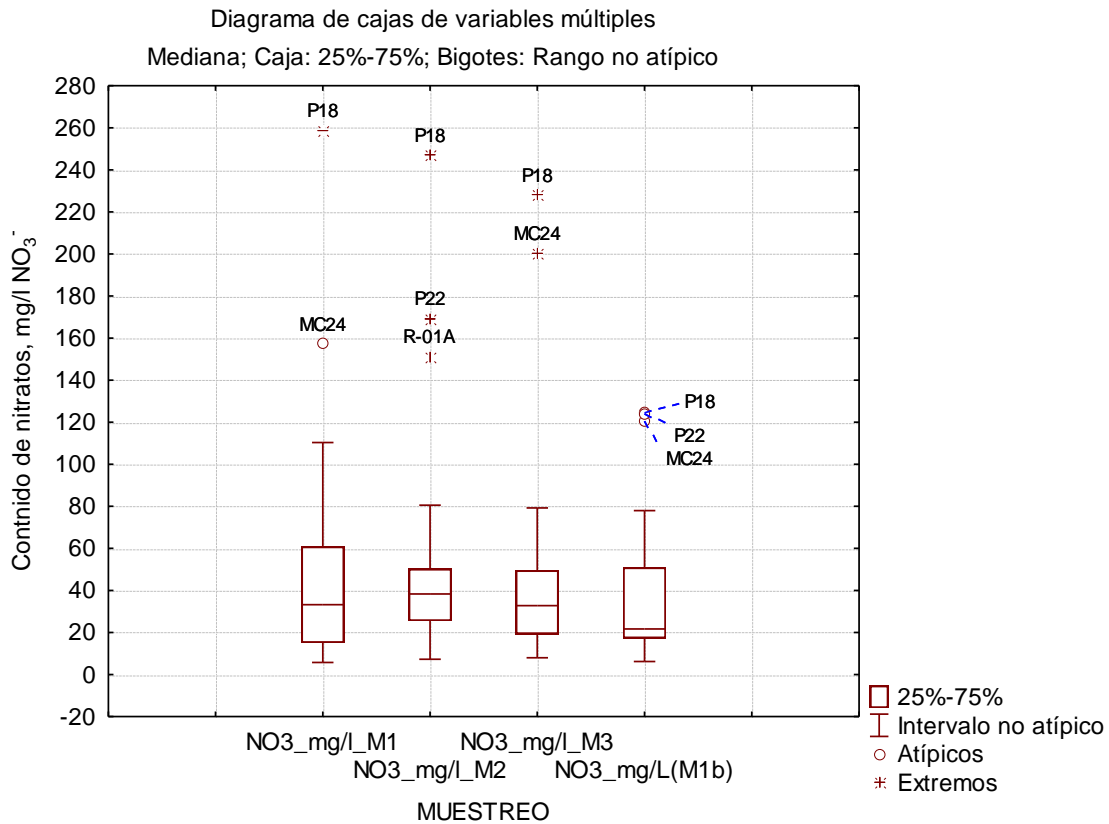
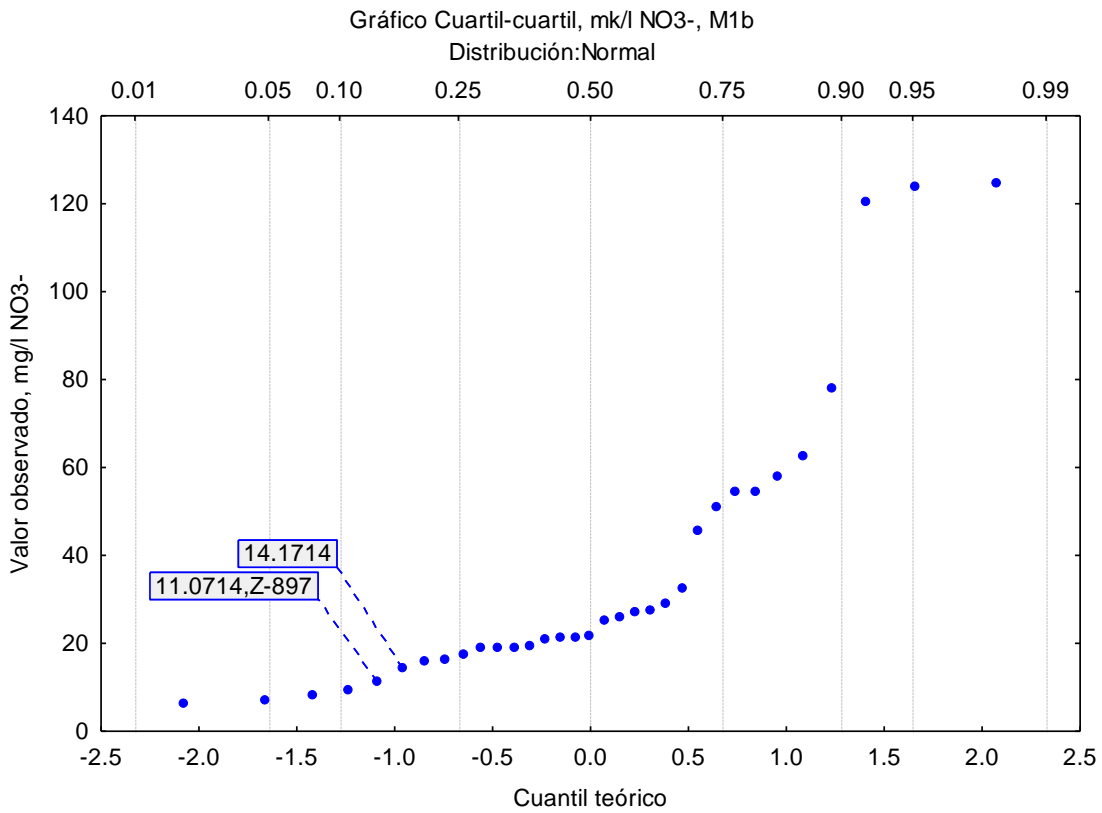
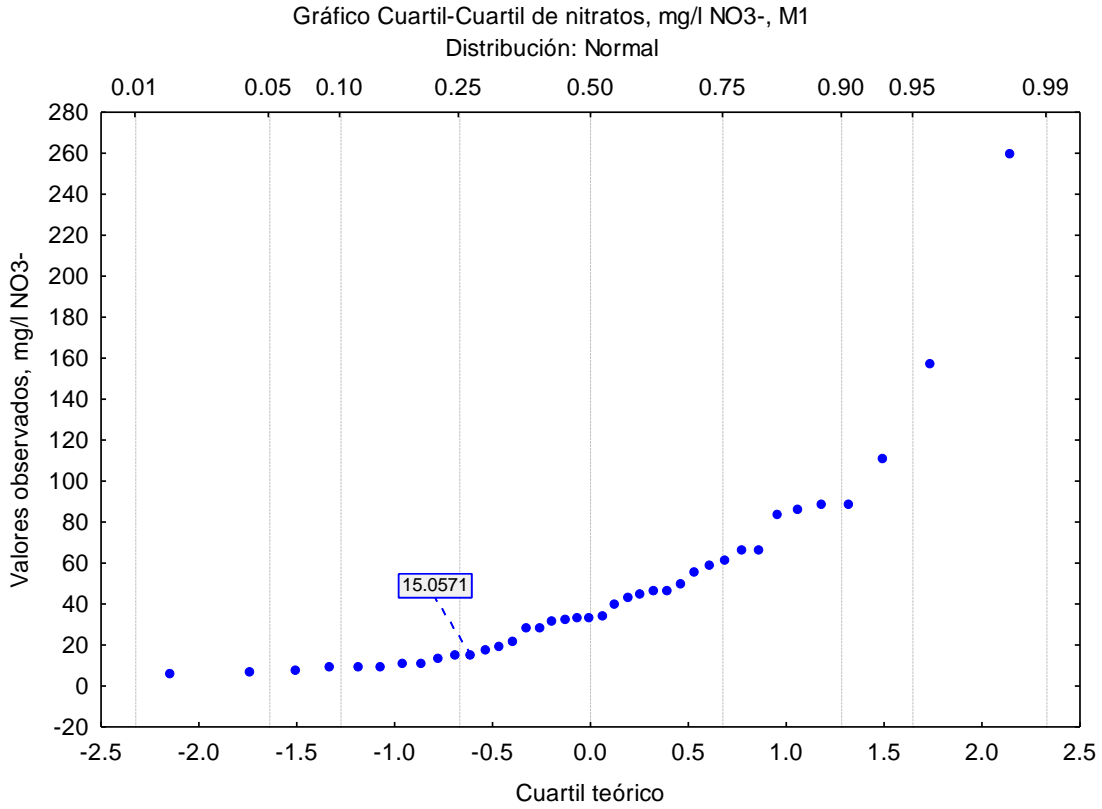


Fig. 48. Diagrama de cajas para contenido de nitratos en el total de aprovechamientos y muestreos.

Con relación a la calidad de agua por uso, se detectaron los aprovechamientos públicos urbanos que se encontraban por arriba del límite establecido por la NOM-127-SSA1-1997, y además aquellos aprovechamientos de uso agrícola que se considera ya presentan afectación de contaminación por nitratos debida a actividades antropogénicas. Para lo cual se realizó el siguiente análisis considerando todos los aprovechamientos durante las cuatro temporadas de muestreo para nitratos. Se observa la distribución geométrica del contenido de nitratos en la figura 48 y el análisis estadístico en los gráficos de la figura 49.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”



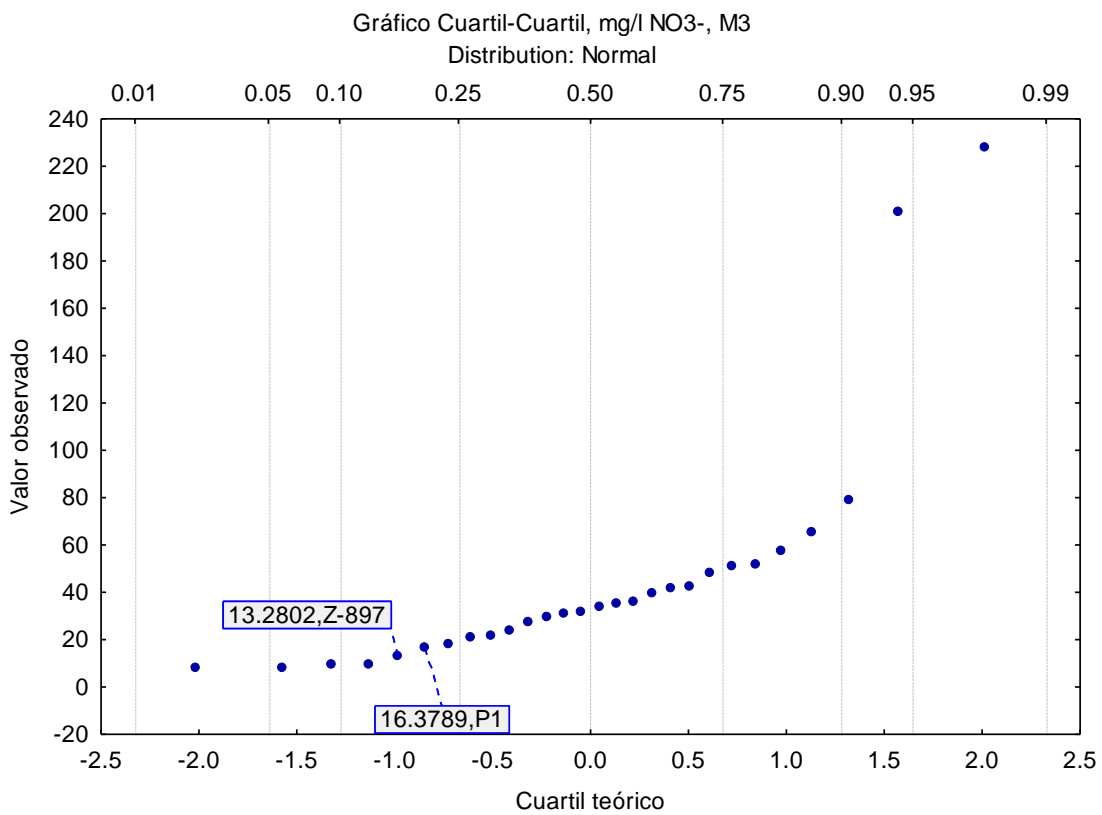
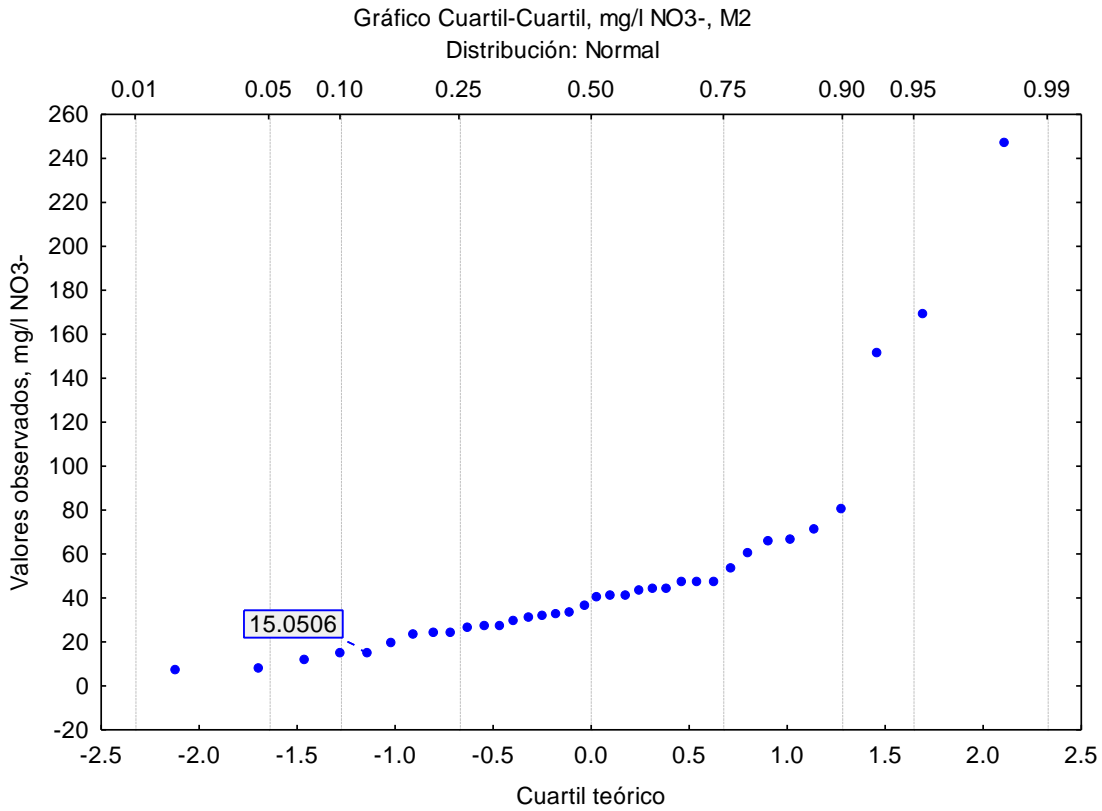


Fig. 49. Gráficos de Cuartil-Cuartil para la distribución de nitratos.

En los gráficos de la figura 49 se pueden distinguir puntos de inflexión en el primer cuartil o antes de este, a una concentración entre 11.07 mg/l y 16.38 mg/l de nitratos, considerando además que uno de los puntos en los límites de esa inflexión corresponde a un pozo público urbano en la cercanía de la Sierra, correspondiente a la zona de recarga, se seleccionó la concentración de 15 mg/l de NO_3^- como la línea base para distinguir los aprovechamientos que ya presentan afectación por contaminación con nitratos.

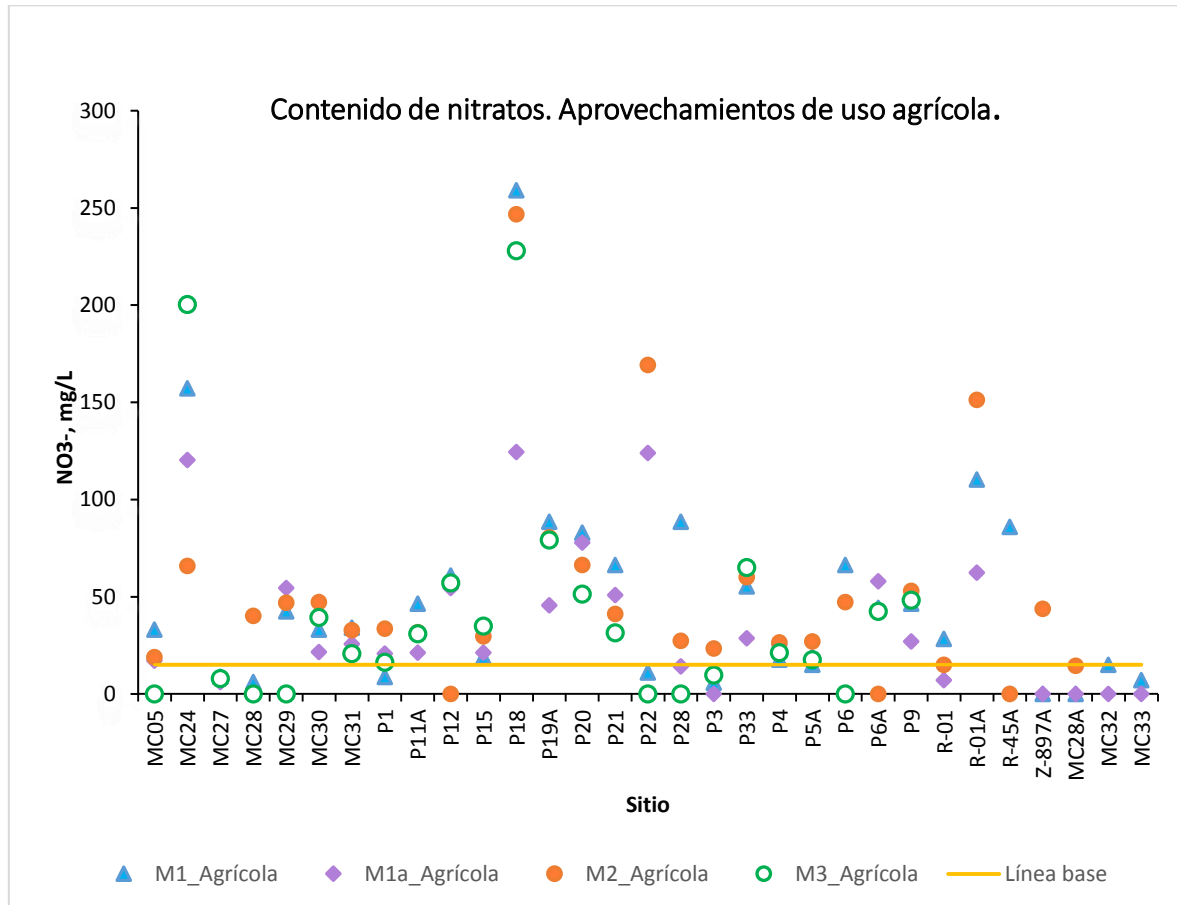


Fig. 50. Aprovechamientos agrícolas con afectación por nitratos.

En el caso de los aprovechamientos de uso público urbano, se consideró como límite el valor establecido por la NOM-127-SSA1-1994, los resultados se muestran en el gráfico de la figura 51.

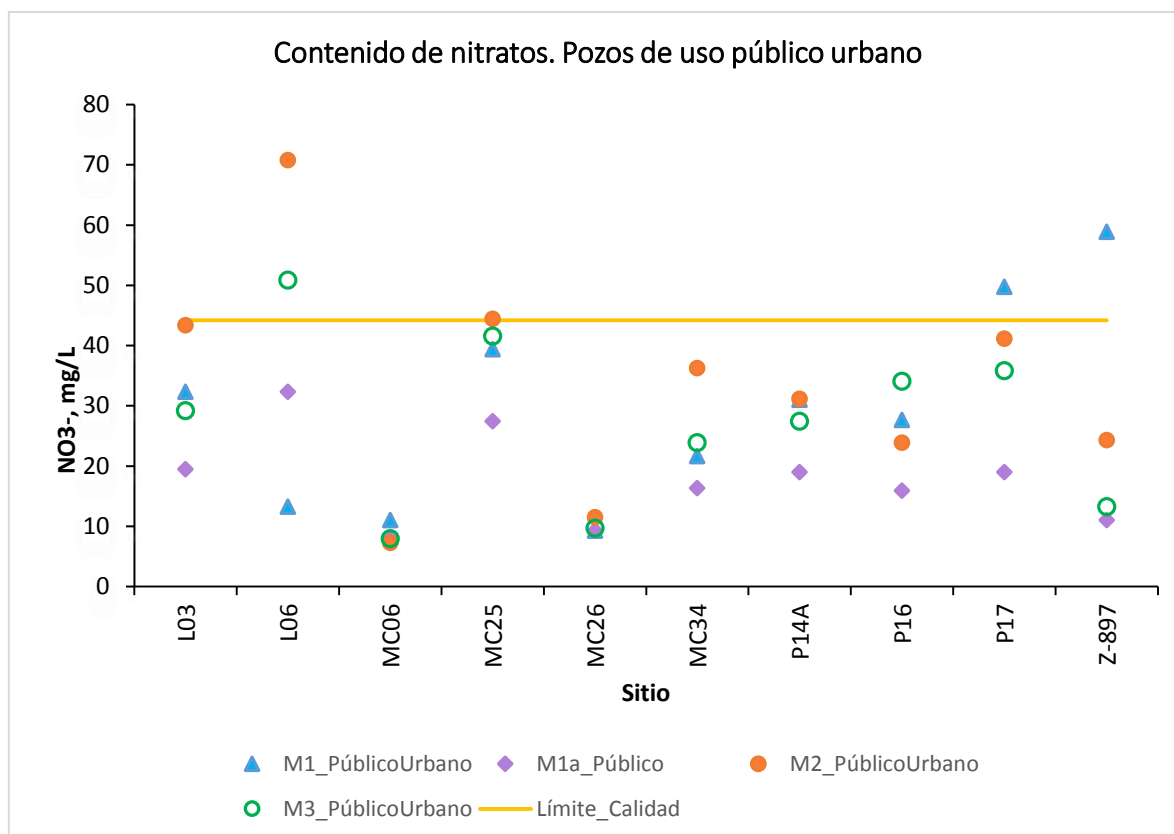


Fig. 51. Aprovechamientos de uso público urbano con alto contenido de nitratos.

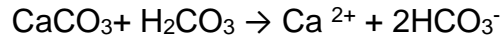
La tabla 23 muestra el resumen de los porcentajes de aprovechamientos que presentan contaminación por nitratos de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994, o bien afectación debida a actividades antropogénicas. Estos valores son de gran importancia debido a que se han reportado daños a la salud asociado al alto contenido de nitratos en agua como son metahemoglobinemia en infantes, además debido a la transformación a nitritos que ocurre en el organismo a pH ácidos, se producen nitrosaminas y compuestos N-nitrosos que afectan al hígado y estómago pudiendo provocar cáncer (Weyer et al., 2001; Wolfey y Patz, 2002).

Tabla 23. Calidad del agua por el contenido de nitratos.

| Uso | Límite mg/l NO ₃ ⁻ | Porcentaje de aprovechamientos con afectación por nitratos | | | |
|----------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------|------|------|
| | | M1 | M1a | M2 | M3 |
| Agrícola | 15.0 | 79.3 | 87.0 | 92.3 | 88.9 |
| Público urbano | 44.2 | 20.0 | 0.0 | 20.0 | 10.0 |

4.5.4. Alcalinidad (HCO₃⁻)

Los iones bicarbonato en el agua de riego son de importancia por los equilibrios que se establecen con los iones calcio y magnesio principalmente, en el proceso de disolución de calcita presente en la zona, de acuerdo a la reacción:



De tal forma que cuando se irriga un suelo con gran cantidad de agua con contenidos altos de bicarbonato y la solución del suelo se concentra bajo condiciones secas, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda provocando que precipite carbonato de calcio (o magnesio si es el caso). De esta forma la concentración de $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ disminuye en relación al sodio, conduciendo a un aumento en SAR. En ocasiones si el suelo no tiene una capacidad amortiguadora o buffer alta, el pH del suelo también tiende a aumentar.

En la figura 52 se presentan los diagramas de cajas de la distribución de contenido de bicarbonatos utilizando únicamente los sitios con datos de tres temporadas de monitoreo; los límites no incluyen valores atípicos ni extremos, se observa un aumento en la mediana entre muestreos (178.83, 218.45 y 243.77 mg/l)

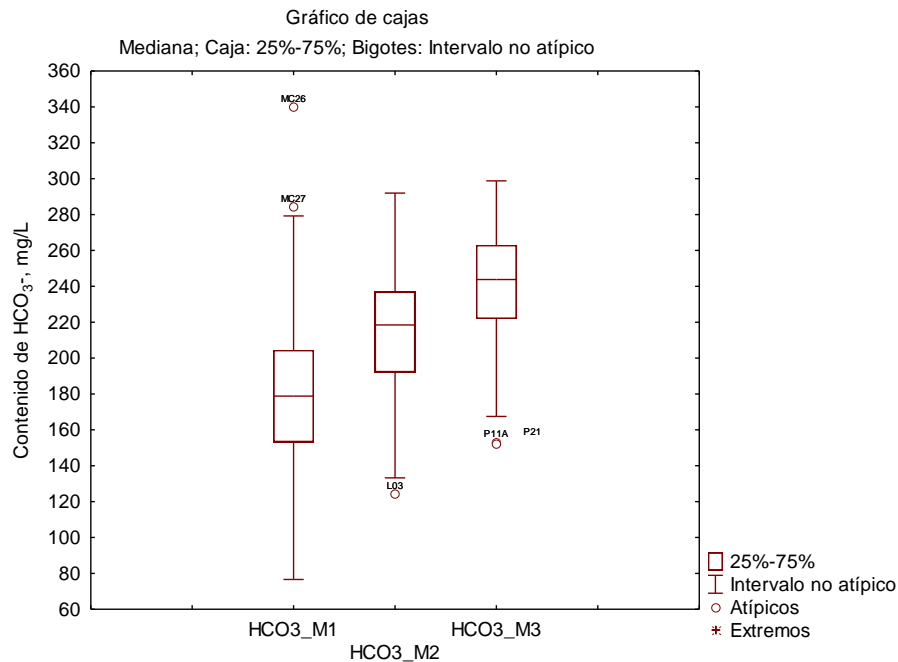


Fig. 52. Alcalinidad como HCO₃⁻, aprovechamientos con tres muestreos.

4.5.5. Contenido de cloruros.

La NOM-127-SSA1-1994 (modificada DOF, 2000) establece el límite máximo permisible para cloruros de 250 mg/l, como se puede observar en la tabla 21 y en la figura 53 ninguno de los sitios muestreados en la zona de estudio lo rebasa, lo anterior concuerda con el hecho de que no se reporta halita en la geología de esta zona. Sin embargo se encontró que en el sitio MC24-1 y MC24-3 ubicado al noreste de la zona de estudio, cercano al Río Verde, los valores más altos de cloruros como Cl⁻ de 205.88 mg/l y 144.69 mg/l respectivamente.

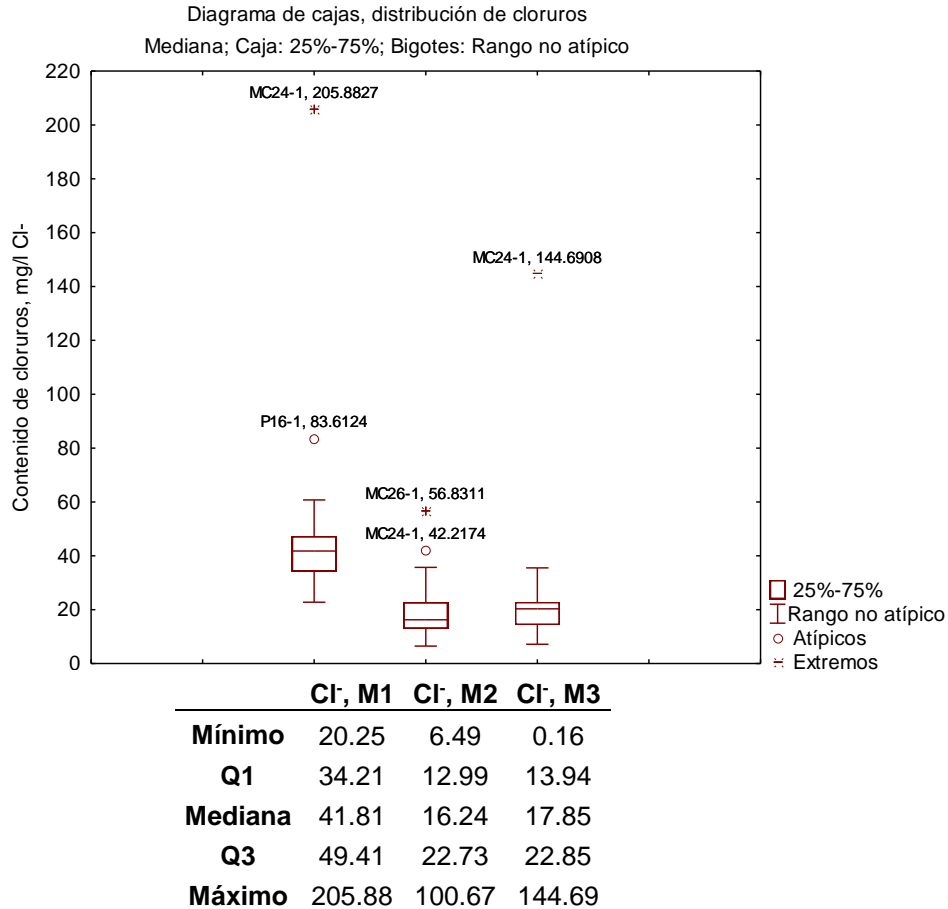


Fig. 53. Diagrama de cajas y bigotes para distribución de cloruros.

4.5.6. Dureza Total.

Un parámetro de gran importancia en la calidad del agua es la dureza total, cuyo límite establecido por la norma oficial mexicana es de 500 mg/L. Este parámetro se refiere a la suma de las concentraciones de calcio y magnesio expresadas como mg/L de CaCO₃.

Utilizando los datos del primer muestreo se observa en el mapa de la figura 54 que los valores máximos de dureza se encuentran en los aprovechamientos localizados hacia el noreste de la zona de estudio, además de otros sitios de agua de la familia sulfatada cálcica hacia el sur, pozos P6A, P6, y en MC26 y MC31, lo cual coincide con las líneas de flujo para este muestreo.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

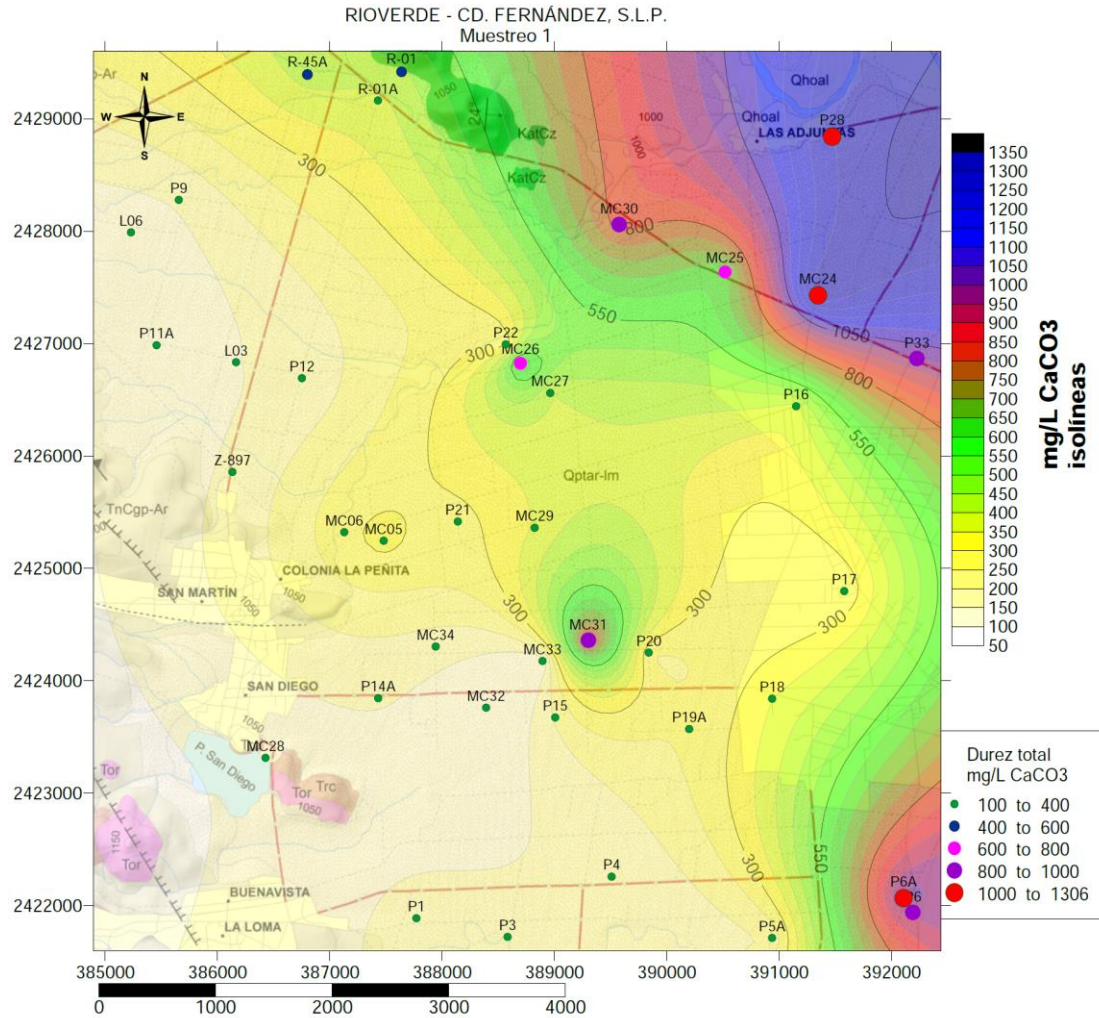


Fig. 54. Distribución de dureza total.

4.5.7. Elementos traza.

La NOM-127-SSA1-1994 establece límites máximos permisibles para elementos traza totales (Tabla 24), es decir el contenido total del elemento como la suma de las especies disueltas y suspendidas. Se presentan los resultados del análisis químico de muestras filtradas en el Apéndice I.

Tabla 24. NOM-127-SSA1-1994: Límites máximos permisibles de elementos traza.

| Constituyente | Límite máximo, mg/L | Constituyente | Límite máximo, mg/L |
|---------------|---------------------|----------------|---------------------|
| Al | 0.20 | Fe | 0.30 |
| As | 0.025 | F ⁻ | 1.50 |
| Ba | 0.70 | Mn | 0.15 |
| Cd | 0.005 | Pb | 0.01 |
| Cu | 2.00 | Zn | 5.00 |
| Cr total | 0.05 | Hg | 0.001 |

El contenido de fluoruros, reportado como F⁻ se encontró por arriba del límite máximo permitido en tres sitios de muestreo durante el segundo periodo de muestreo que corresponde a época de estiaje (Mayo 2018) como se muestra en la tabla 25, dos son pozos de uso público urbano y el tipo de familia de agua es sulfatada cálcica. Existen otros tres pozos que sin sobrepasar el máximo permitido se encuentran entre las mayores concentraciones encontradas para fluoruros y corresponden también a la misma familia de agua. Ese contenido puede explicarse con el hecho de que en la zona de estudio los principales yacimientos reportados (F14C16, SGM) son no metálicos entre los que se encuentra la fluorita con manifestaciones de caolín, calizas recristalizadas y fosforita, estos yacimientos se asocian a las calizas de la formación El Abra o al contacto con las rocas riolíticas y dacíticas.

Tabla 25. Contenido de fluoruros.

| Sitio | F ⁻ , mg/L | Familia | Uso |
|---------|-----------------------|-----------------------|----------------|
| MC06-1 | 1.21 | Sulfatada cálcica | Público urbano |
| MC06-2 | 1.96 | Sulfatada cálcica | |
| MC06-3 | 0.97 | Mixta cálcica | |
| MC24-1 | 1.21 | Sulfatada cálcica | Agrícola |
| MC24-2 | 1.24 | Sulfatada cálcica | |
| MC24-3 | 0.94 | Sulfatada cálcica | |
| MC25-1 | 1.11 | Sulfatada cálcica | Público urbano |
| MC25-2 | 1.26 | Sulfatada cálcica | |
| MC25-3 | 1.17 | Sulfatada cálcica | |
| MC26-1 | 1.30 | Sulfatada cálcica | Público urbano |
| MC26-2a | 1.60 | Sulfatada cálcica | |
| MC26-3 | 0.98 | Sulfatada cálcica | |
| MC27-1 | 1.03 | Bicarbonatada cálcica | Agrícola |
| MC27-2 | 1.36 | Sulfatada cálcica | |
| MC27-3 | 1.12 | Sulfatada cálcica | |
| MC30-1 | 1.30 | Sulfatada cálcica | Agrícola |
| MC30-2 | 1.63 | Sulfatada cálcica | |
| MC30-3 | 0.88 | Sulfatada cálcica | |

Se cuantificaron concentraciones de hierro por encima del límite máximo en los pozos Z-897A-2 (2.23 mg/L), Presa San Diego y MC28A-2 (Pozo San Martín, 1.08 mg/L de Fe) además en éste último aprovechamiento la concentración de manganeso también estuvo arriba de lo establecido por la NOM-127 (0.205 mg/L de Mn).

4.6. Relación de adsorción de sodio (sodium adsorption ratio SAR).

Para estimar la capacidad como agua de riego es importante calcular la SAR, lo cual se realizó con ayuda del Software AquaChem. Se calcula con las concentraciones en miliequivalentes por litro de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ de acuerdo con la ecuación:

$$SAR = \frac{meq_{NA}}{\sqrt{\frac{meq_{Ca} + meq_{Mg}}{2}}}$$

Tabla 26. Valores de SAR obtenidos para las muestras de agua subterránea en los tres periodos de muestreo de la zona de estudio.

| MUESTRA | SAR, meq/l | | |
|---------|------------|-------|-------|
| | M1 | M2 | M3 |
| L03 | 0.769 | 0.670 | 0.892 |
| L06 | 1.323 | 0.666 | 0.688 |
| MC05 | 0.181 | 0.467 | |
| MC06 | 0.156 | 0.113 | 0.188 |
| MC06 | | 0.156 | |
| MC24 | 0.897 | 0.446 | 0.611 |
| MC25 | 0.807 | 0.572 | 0.597 |
| MC25 | | 0.490 | |
| MC26 | 0.285 | 0.196 | 0.209 |
| MC26 | | 0.179 | |
| MC27 | 0.238 | 0.153 | 0.174 |
| MC28 | 0.194 | 0.294 | |
| MC28A | | 0.217 | |
| MC29 | 0.300 | 0.207 | |
| MC30 | 0.667 | 0.995 | 0.773 |
| MC31 | 0.265 | 0.197 | 0.324 |
| MC32 | 0.192 | | |
| MC33 | 0.198 | | |
| MC34 | 0.719 | 0.775 | 0.948 |
| P1 | 0.255 | 0.304 | 0.322 |
| P11A | 0.556 | 0.760 | 0.633 |
| P12 | 0.438 | | 0.668 |
| P14A | 0.405 | 0.381 | 0.534 |
| P14A | | 0.827 | |
| P15 | 0.307 | 0.322 | 0.405 |
| P16 | 0.041 | 0.498 | 0.455 |
| P17 | 0.286 | 0.289 | 0.326 |
| P18 | 0.378 | 0.426 | 0.410 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | |
|---------------|-------|-------|-------|
| P19A | 0.318 | 0.306 | 0.308 |
| P20 | 0.312 | 0.371 | 0.496 |
| P21 | 0.209 | 0.227 | 0.280 |
| P22 | 0.416 | 0.823 | |
| P28 | 1.455 | 1.570 | |
| P28A | | | 0.944 |
| P3 | 0.184 | 0.287 | 0.222 |
| P33 | 0.444 | 0.442 | 0.538 |
| P4 | 0.171 | 0.188 | 0.341 |
| P5A | 0.155 | 0.175 | 0.263 |
| P6 | 0.184 | | |
| P6A | 0.193 | 0.254 | 0.266 |
| P9 | 0.508 | 0.621 | 0.698 |
| R-01 | 0.294 | 0.204 | |
| R-01A | 0.734 | 0.804 | |
| R-45A | 0.996 | | |
| Z-897 | 0.613 | 1.354 | 1.501 |
| Z-897A | | 1.187 | |

La distribución de la relación de adsorción de sodio para las tres temporadas de muestreo se observan en la figura 55.

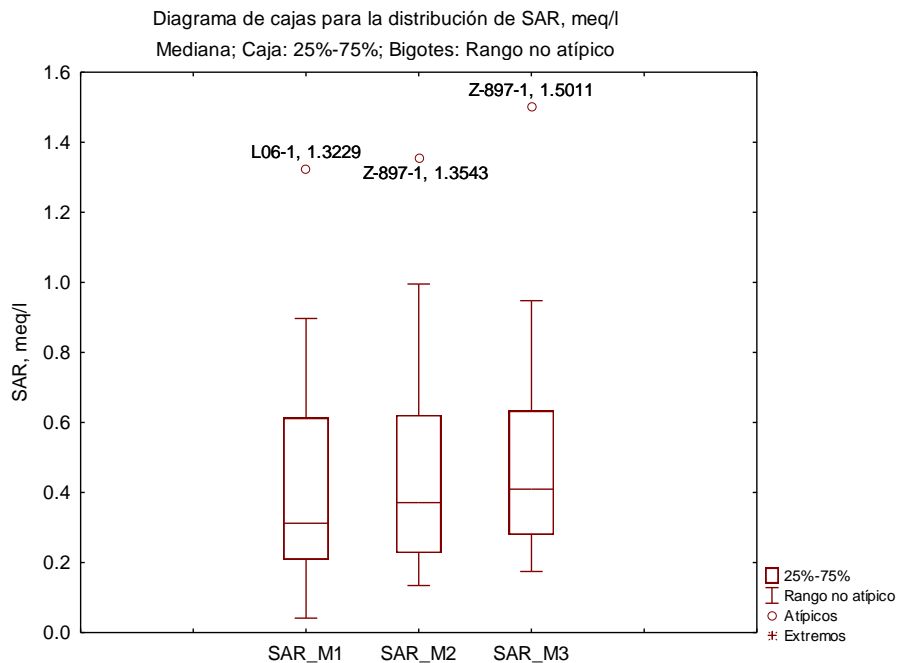


Fig. 55. Diagrama de cajas y bigotes para distribución de valores de SAR calculados.

Cuando el sodio constituye más del 15 % de los cationes intercambiables del suelo y la fuerza iónica es menor que 0.015 (Appelo y Postma, 2007) surgen problemas con la estructura del suelo, principalmente con suelos arcillosos, ya que cuando se tienen condiciones de pH alto, baja salinidad y exceso de sodio, se promueve la reducción de los agregados e hinchazón de las arcillas, con lo cual la estructura del suelo tiende a degradarse dificultando la penetración del agua.

Debido a que uno de los usos del agua subterránea en la zona de estudio es agrícola, se realizó la clasificación de la misma utilizando el gráfico de Wilcox de acuerdo al Laboratorio de salinidad de EUA (U.S. Salinity Laboratory, United States Department of Agriculture), este es construido en base a los valores de salinidad expresados por la conductividad eléctrica y los valores de SAR.

Si la proporción de sodio es alta, el peligro por álcali (o sodio) es bajo; lo contrario ocurre cuando predomina la proporción de calcio y magnesio. En este caso todas las muestras de agua se encuentran en la categoría S1 que se refiere a agua con bajo contenido de sodio, que se puede usar para irrigación de casi todos los suelos, con bajo peligro de que se presenten niveles dañinos de sodio intercambiable. En los tres periodos de muestreo, la mayoría de los aprovechamientos se encuentran dentro de las categorías S1C2 y S1C3, únicamente los aprovechamientos MC24 y P28 en los muestreos 1,3 y el pozo P28 en el muestreo 1 se clasificaron en la categoría S1C4 por su valor de salinidad alto (conductividad eléctrica).

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

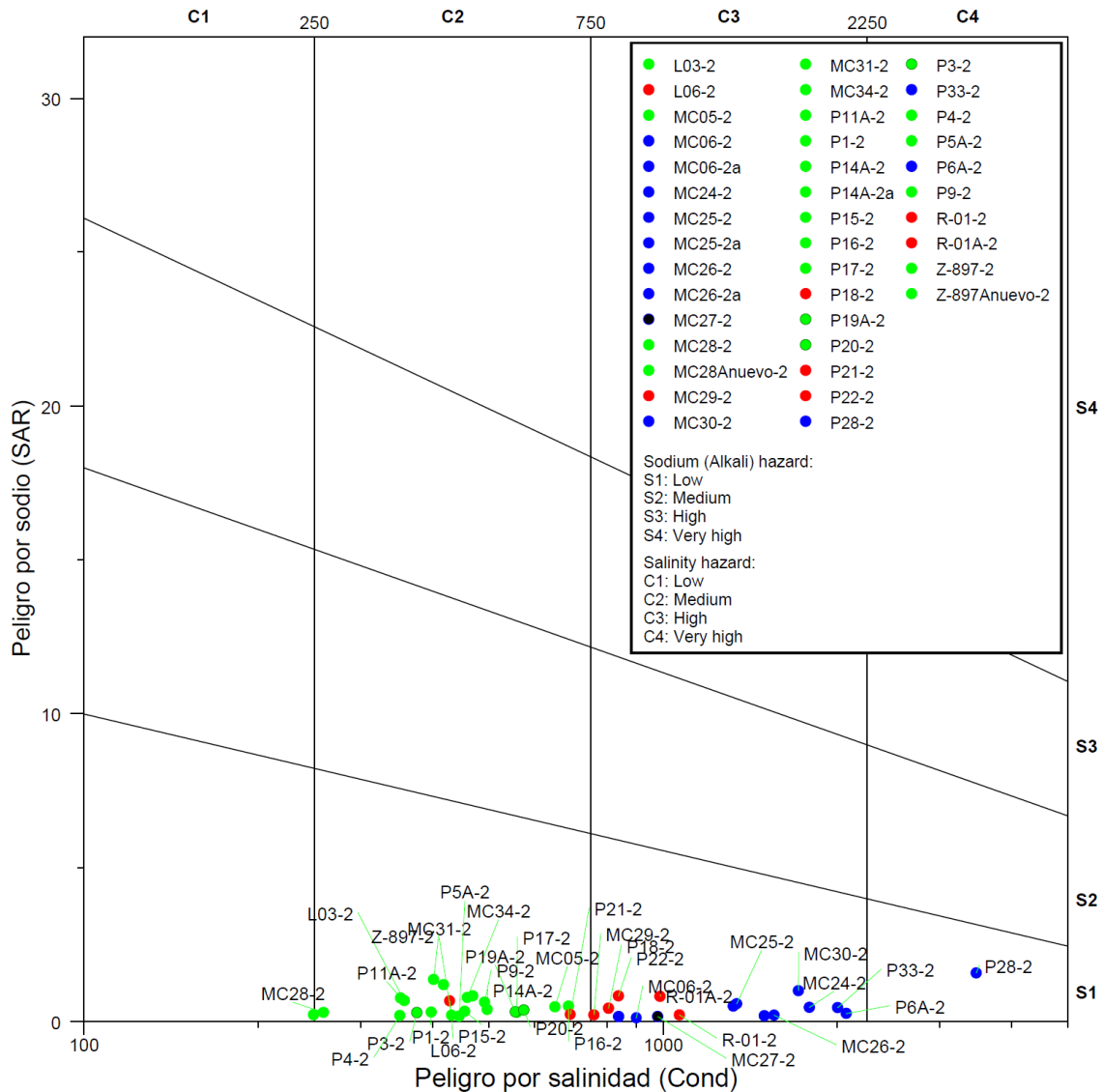


Fig. 56. Diagrama de Wilcox, M2

De acuerdo a la clasificación del agua subterránea en base a su salinidad expresada como conductividad eléctrica (Capítulo 3), el mayor porcentaje de los pozos monitoreados en el área de estudio pertenecen al grupo C2.

Tabla 27. Clases de agua en la zona de estudio en base a salinidad.

| MUESTREO | C1 | C2 | C3 | C4 |
|----------|-----|--------|--------|-------|
| 1 | 0 % | 63.0 % | 33.3 % | 3.7 % |
| 2 | 0 % | 66.7 % | 33.3 % | 0 % |
| 3 | 0 % | 66.7 % | 29.6 % | 3.7 % |

NOTAS:

a) Total de pozos: 27 para cada época de muestreo.

4.7. Modelo hidrogeológico conceptual.

En el modelo hidrogeológico conceptual (figura 59) se observan los medios a través de los cuales se pueden presentar los diferentes sistemas de flujo del agua subterránea: regional, intermedio y local. Estos son un medio cárstico de alta conductividad hidráulica debido a la presencia de cavidades y conductos, conformado por la Formación El Abra (Kab); un medio fracturado de baja conductividad hidráulica conformado por rocas volcánicas, Riodacita El Carmen (Trc) e Ignimbrita El Organo (Tor); y un medio poroso que permite la extracción del agua subterránea (caudales reportados por Ballín et al., 2004 entre 5 -30 lps) constituido por depósitos sedimentarios entre los que se encuentran los conglomerados (Tcg), además los materiales de origen lacustre como arenas y limos (Q_{ar-ii}) y aluvión (Q_{Alv}).

El modelo hidrogeológico muestra para la sección AA', la evolución de familias de agua de acuerdo con la dirección general de flujo subterráneo que aparecen en las páginas 58-59. De acuerdo con este modelo conceptual y con los datos de profundidad de pozos, éstos se encuentran ubicados en el medio poroso conformado por arenas, limos, conglomerado y aluvión; durante la trayectoria del agua, ésta va interactuando con la geología y sólidos presentes para evolucionar de agua de la familia bicarbonatada cálcica a mixta cálcica y finalmente a sulfatadas cálcicas en los aprovechamientos cercanos al Río Verde hacia el noreste de la zona de estudio, en general se tiene agua de mejor calidad hacia el oeste y sureste en la zona de estudio

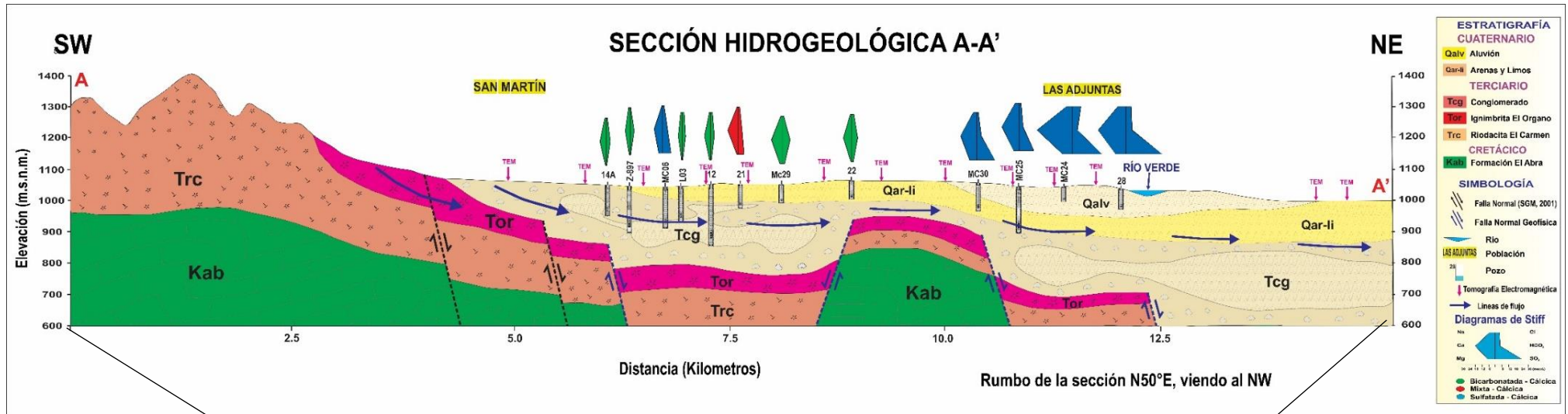
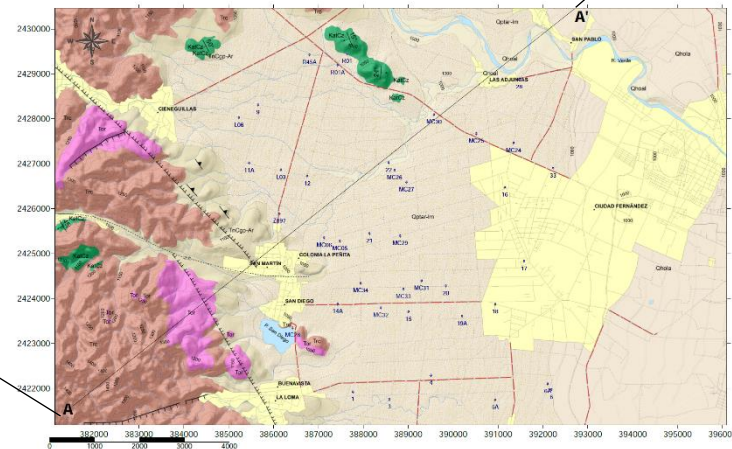


Fig. 57. Modelo hidrogeológico conceptual.



CAPÍTULO V

5. EVALUACION ESPACIAL Y TEMPORAL DE PLAGUICIDAS.

Como se ha mencionado, la calidad del agua está definida por su composición; así además de la calidad del agua subterránea debida a su proceso de transporte natural a través de los materiales geológicos de la zona, se encuentra la alteración en su calidad por actividades antropogénicas como la agricultura y uso de plaguicidas.

5.1 Análisis de plaguicidas: Validación del método analítico.

5.1.1. Linealidad del método de análisis.

La identificación de plaguicidas organoclorados y organofosforados se realizó con los cromatogramas obtenidos (un ejemplo se encuentra en la figura 60) mediante la comparación en tiempos de retención (tabla 28) de los extractos de muestras de agua subterránea con el material de referencia ya mencionado, además se complementó con los espectros de masas obtenidos para cada analito (Apéndice II) eligiendo iones específicos para la cualificación y cuantificación.

RT: 11.50 - 40.96

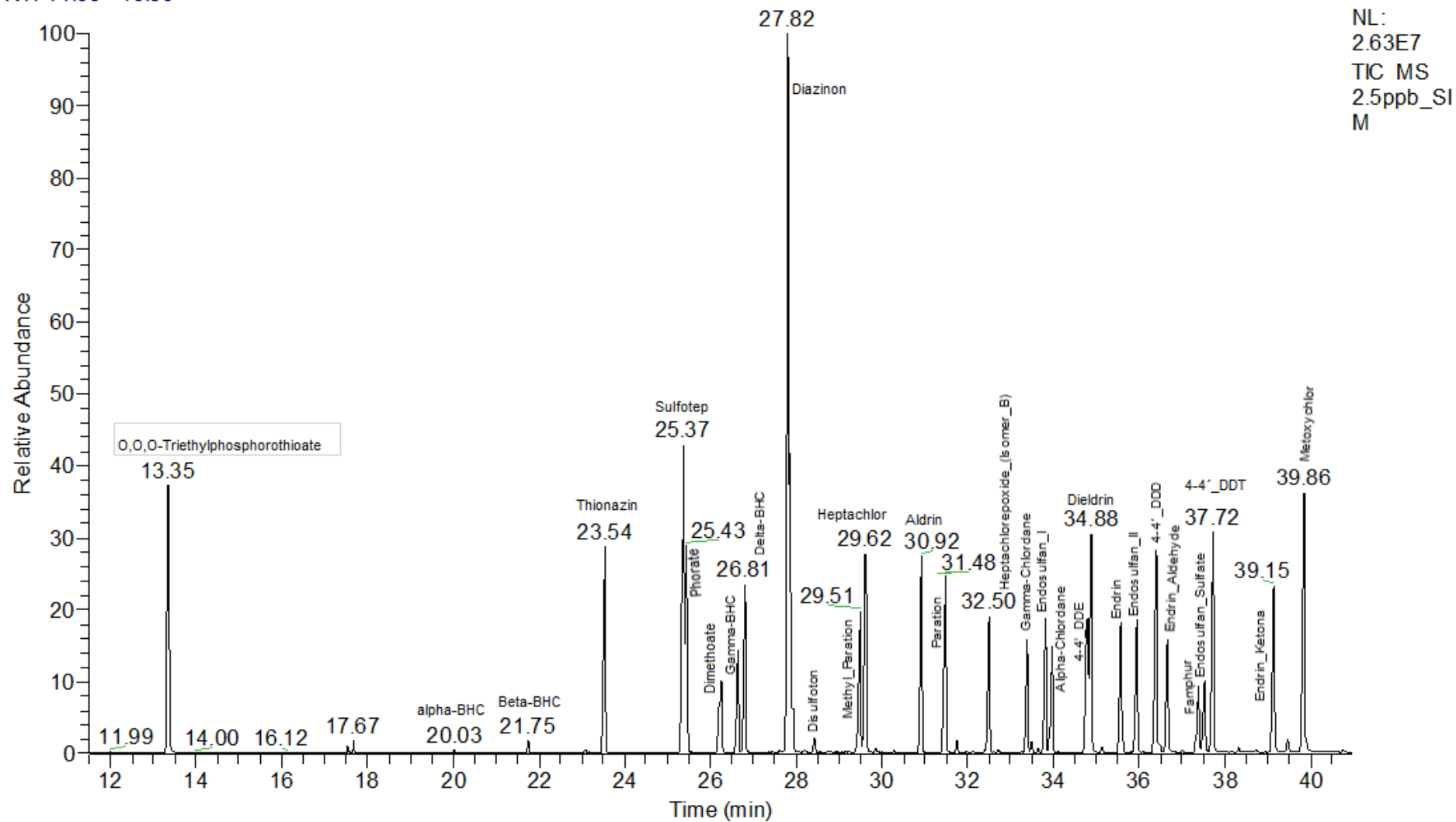


Fig. 58. Cromatograma de mezcla de plaguicidas organoclorados y organofosforados.

Tabla 28. Análisis cromatográfico de plaguicidas, tiempos de retención.

| ID CAMPO | RT promedio, min | Desv. Std |
|--------------------------------|------------------|-----------|
| O,O,O-Triethylphosphorothioate | 13.35 | 0.0341 |
| alpha-BHC | 20.03 | 0.0831 |
| Beta-BHC | 21.73 | 0.0628 |
| Thionazin | 23.55 | 0.0402 |
| Sulfotep | 25.36 | 0.0635 |
| Phorate | 25.49 | 0.0588 |
| Dimethoate | 26.24 | 0.0431 |
| Gamma-BHC | 26.65 | 0.0547 |
| Delta-BHC | 26.86 | 0.0429 |
| Diazinon | 27.85 | 0.0325 |
| Disulfoton | 27.97 | 0.0602 |
| Methyl_Paration | 29.47 | 0.0653 |
| Heptachlor | 29.71 | 0.0511 |
| Aldrin | 30.94 | 0.0431 |
| Paration | 31.46 | 0.0881 |
| Heptachlorepoxyde_(Isomer_B) | 32.52 | 0.0799 |
| Gamma-Chlordane | 33.38 | 0.0652 |
| Endosulfan_I | 33.82 | 0.0582 |
| Alpha-Chlordane | 33.91 | 0.2239 |
| 4-4' DDE | 34.76 | 0.0459 |
| Dieldrin | 34.96 | 0.0596 |
| Endrin | 35.57 | 0.1113 |
| Endosulfan_II | 35.95 | 0.0614 |
| 4-4' DDD | 36.46 | 0.0536 |
| Endrin_Aldehyde | 36.69 | 0.0737 |
| Famphur | 37.35 | 0.0656 |
| Endosulfan_Sulfate | 37.55 | 0.0303 |
| 4-4' DDT | 37.80 | 0.0652 |
| Endrin_Ketona | 39.17 | 0.0755 |
| Metoxychlor | 39.78 | 0.2227 |

Para obtener resultados confiables se realizaron las curvas de calibración seleccionando el intervalo lineal para cada plaguicida entre 1 µg/l a 50 µg/l.

5.1.2. Límites de detección y cuantificación.

Para el reporte de las concentraciones de plaguicidas, se consideraron los términos de límite de detección y límite de cuantificación del analito.

Tabla 29. Límites de detección y cuantificación calculados.

| PLAGUICIDA | LOD, µg/l | | LOQ, µg/l | |
|--------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| O,O,O-Triethylphosphorothioate | 0.2020 | +/- 0.0756 | 0.5095 | +/- 0.1907 |
| alpha-BHC | 0.1433 | +/- 0.0746 | 0.3615 | +/- 0.1881 |
| Beta-BHC | 0.1679 | +/- 0.0296 | 0.4236 | +/- 0.0747 |
| Thionazin | 0.1670 | +/- 0.0148 | 0.4213 | +/- 0.0374 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|------------------------------|------------|--------|------------|--------|
| Sulfotep | 0.4509 +/- | 0.3090 | 1.1375 +/- | 0.7796 |
| Phorate | 0.1193 +/- | 0.0451 | 0.3009 +/- | 0.1138 |
| Dimethoate | 0.2288 +/- | 0.0732 | 0.5772 +/- | 0.1847 |
| Gamma-BHC | 0.2856 +/- | 0.0819 | 0.7204 +/- | 0.2066 |
| Delta-BHC | 0.5423 +/- | 0.2334 | 1.3680 +/- | 0.5888 |
| Diazinon | 0.1228 +/- | 0.0539 | 0.2981 +/- | 0.1308 |
| Disulfoton | 0.1497 +/- | 0.0432 | 0.3775 +/- | 0.1089 |
| Methyl_Parathion | 0.3670 +/- | 0.0212 | 0.9259 +/- | 0.0535 |
| Heptachlor | 0.1831 +/- | 0.0368 | 0.4619 +/- | 0.0927 |
| Aldrin | 0.1213 +/- | 0.0589 | 0.3060 +/- | 0.1487 |
| Parathion | 0.1178 +/- | 0.0260 | 0.2973 +/- | 0.0657 |
| Heptachlorepoixide_(IsomerB) | 0.0672 +/- | 0.0450 | 0.1695 +/- | 0.1136 |
| Gamma-Chlordane | 0.0992 +/- | 0.0660 | 0.2502 +/- | 0.1666 |
| Endosulfan_I | 0.1216 +/- | 0.0311 | 0.3068 +/- | 0.0784 |
| Alpha-Chlordane | 0.1627 +/- | 0.0562 | 0.4103 +/- | 0.1418 |
| 4-4'_DDE | 0.0440 +/- | 0.0343 | 0.1109 +/- | 0.0866 |
| Dieldrin | 0.0829 +/- | 0.0365 | 0.2092 +/- | 0.0920 |
| Endrin | 0.0693 +/- | 0.0400 | 0.1748 +/- | 0.1009 |
| Endosulfan_II | 0.2686 +/- | 0.1958 | 0.6777 +/- | 0.4939 |
| 4-4'_DDD | 0.1662 +/- | 0.0313 | 0.4191 +/- | 0.0791 |
| Endrin_Aldehyde | 0.1383 +/- | 0.0539 | 0.3490 +/- | 0.1360 |
| Famphur | 0.0773 +/- | 0.0353 | 0.1951 +/- | 0.0891 |
| Endosulfan_Sulfate | 0.1034 +/- | 0.0452 | 0.2609 +/- | 0.1139 |
| 4-4'_DDT | 0.3116 +/- | 0.0562 | 0.7860 +/- | 0.1417 |
| Endrin_Ketone | 0.2864 +/- | 0.0811 | 0.7226 +/- | 0.2046 |
| Metoxychlor | 0.2561 +/- | 0.0178 | 0.6460 +/- | 0.0450 |

5.1.3. Porcentajes de recobro de plaguicidas.

Para asegurar confiabilidad del método utilizado para cuantificar plaguicidas en el agua subterránea se obtuvieron los porcentajes de recobro mostrados en la tabla 30, para cada uno de los analitos de interés.

Para la obtención de los datos empleados para el cálculo del porcentaje de recobro, se prepararon soluciones fortificadas, las cuales fueron una mezcla de agua de los sitios de muestreo adicionadas con una mezcla de los plaguicidas objetivo. Las soluciones fortificadas se prepararon a dos niveles de concentración conocidos, cada nivel por triplicado. Las soluciones fortificadas fueron sometidas al mismo tratamiento de extracción/concentración y análisis de las muestras problema. Se consideró que el comportamiento de los plaguicidas adicionados puede ser diferente al comportamiento de los plaguicidas presentes naturalmente en la matriz.

En la mayoría de los casos el porcentaje de recobro se encuentra entre 80 % y 120% de recobro para los fortificados con 45 ppb de cada analito (porcentaje recomendado para análisis de trazas). Para las soluciones fortificadas con la menor concentración de plaguicidas se observan porcentajes de recobro entre 62.47 % y 108.54 %. Entre los plaguicidas con menores porcentajes de recobro se encuentran el aldrin, dieldrin y endrin.

El aldrín se puede transformar en dieldrin por epoxidación bajo condiciones aerobias en suelos con actividad biológica. El dieldrin a su vez tiene un esteroisómero que es el endrín (tienen la misma fórmula molecular, pero difieren en la orientación de sus átomos en el espacio), el cual presenta mayor toxicidad y puede ser degradado a endrín aldehído y endrín cetona, los cuales presentan una mayor persistencia. El epóxido B de heptacloro es un producto de degradación del heptacloro.

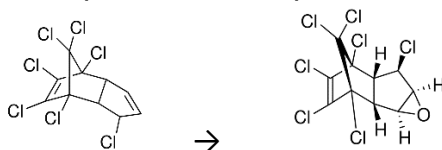


Tabla 30. Porcentajes de recobro en el análisis de plaguicidas.

| Plaguicida | Cantidad agregada: 10 ppb | | Cantidad agregada: 45 ppb | |
|--------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|----------------------|
| | %Recobro promedio | Desv.std de la media | %Recobro promedio | Desv.std de la media |
| O,O,O-Triethylphosphorothioate | 77.48 | 0.37 | 94.48 | 1.21 |
| alpha-BHC | 81.80 | 0.51 | 101.26 | 2.14 |
| Beta-BHC | 74.06 | 0.79 | 91.63 | 1.00 |
| Thionazin | 84.66 | 0.52 | 89.66 | 0.31 |
| Sulfotep | 76.33 | 0.28 | 91.58 | 1.99 |
| Phorate | 90.96 | 0.74 | 95.81 | 1.72 |
| Dimethoate | 84.74 | 0.50 | 98.53 | 2.87 |
| Gamma-BHC | 83.21 | 1.06 | 102.03 | 3.84 |
| Delta-BHC | 86.42 | 0.41 | 89.96 | 2.13 |
| Disulfoton | 82.01 | 0.23 | 94.77 | 1.99 |
| Methyl_Paration | 108.54 | 1.30 | 87.91 | 2.79 |
| Heptachlor | 99.81 | 1.13 | 92.51 | 2.10 |
| Aldrin | 62.47 | 0.61 | 94.32 | 3.26 |
| Paration | 101.07 | 1.20 | 93.52 | 1.71 |
| Heptachlorepoxide_(Isomer_B) | 98.10 | 0.43 | 102.59 | 0.99 |
| Gamma-Chlordane | 98.08 | 1.57 | 102.19 | 3.07 |
| Endosulfan_I | 75.51 | 1.12 | 86.75 | 2.75 |
| Alpha-Chlordane | 81.53 | 0.76 | 90.10 | 2.79 |
| 4-4'_DDE | 76.12 | 0.88 | 97.85 | 3.90 |
| Dieldrin | 65.24 | 1.00 | 89.55 | 1.05 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|--------------------|--------|------|--------|------|
| Endrin | 66.33 | 0.85 | 89.57 | 2.00 |
| Endosulfan_II | 67.26 | 0.27 | 93.06 | 0.63 |
| 4-4´_DDD | 93.38 | 1.02 | 89.07 | 1.87 |
| Endrin_Aldehyde | 82.85 | 0.68 | 92.88 | 1.09 |
| Famphur | 67.97 | 0.54 | 87.44 | 1.15 |
| Endosulfan_Sulfate | 85.45 | 0.16 | 97.09 | 0.61 |
| 4-4´_DDT | 84.36 | 0.33 | 97.44 | 1.63 |
| Endrin_Ketona | 73.75 | 0.48 | 91.71 | 2.32 |
| Metoxychlor | 86.35 | 1.11 | 91.17 | 1.75 |
| MÍNIMO | 62.47 | | 86.75 | |
| MÁXIMO | 108.54 | | 102.59 | |

5.2. Análisis cuantitativo de plaguicidas.

Para reportar las concentraciones de plaguicidas organoclorados y organofosforados (Apéndice III) se consideraron los límites de detección y cuantificación reportados en la tabla 29. Como se mencionó en la metodología de análisis de plaguicidas las muestras de agua subterránea se sometieron a un proceso de extracción-concentración, por lo cual el valor cuantificado por el método de GC-MS debe ser modificado considerando ese factor de concentración para la obtención del contenido de cada plaguicida en la muestra de agua subterránea original.

5.3. Análisis espacio-temporal de plaguicidas.

En los gráficos de las figuras 59, 60 y 61 se representa, para cada temporada de muestreo, con barras el porcentaje de aprovechamientos en los cuales se encontró presencia de cada plaguicida individual por arriba del límite de detección. Además en el gráfico de dispersión con líneas se presentan los valores máximos encontrado (en $\mu\text{g/l}$) de cada plaguicidas; la relación de aprovechamientos en los cuales se encontró esa concentración máxima se reportan en la tabla 31, los valores resaltados en color rojo se encuentran por encima de lo establecido en la norma oficial mexicana (NOM).

Los límites permisibles de plaguicidas mencionados en la NOM-127-SSA1-1994 (norma modificada en el año 2000) se refieren a Aldrín y dieldrin solos o combinados, clordano y DDT como total de isómeros, gamma BHC o HCH (lindano) así como suma de heptacloro y epóxido de heptacloro.

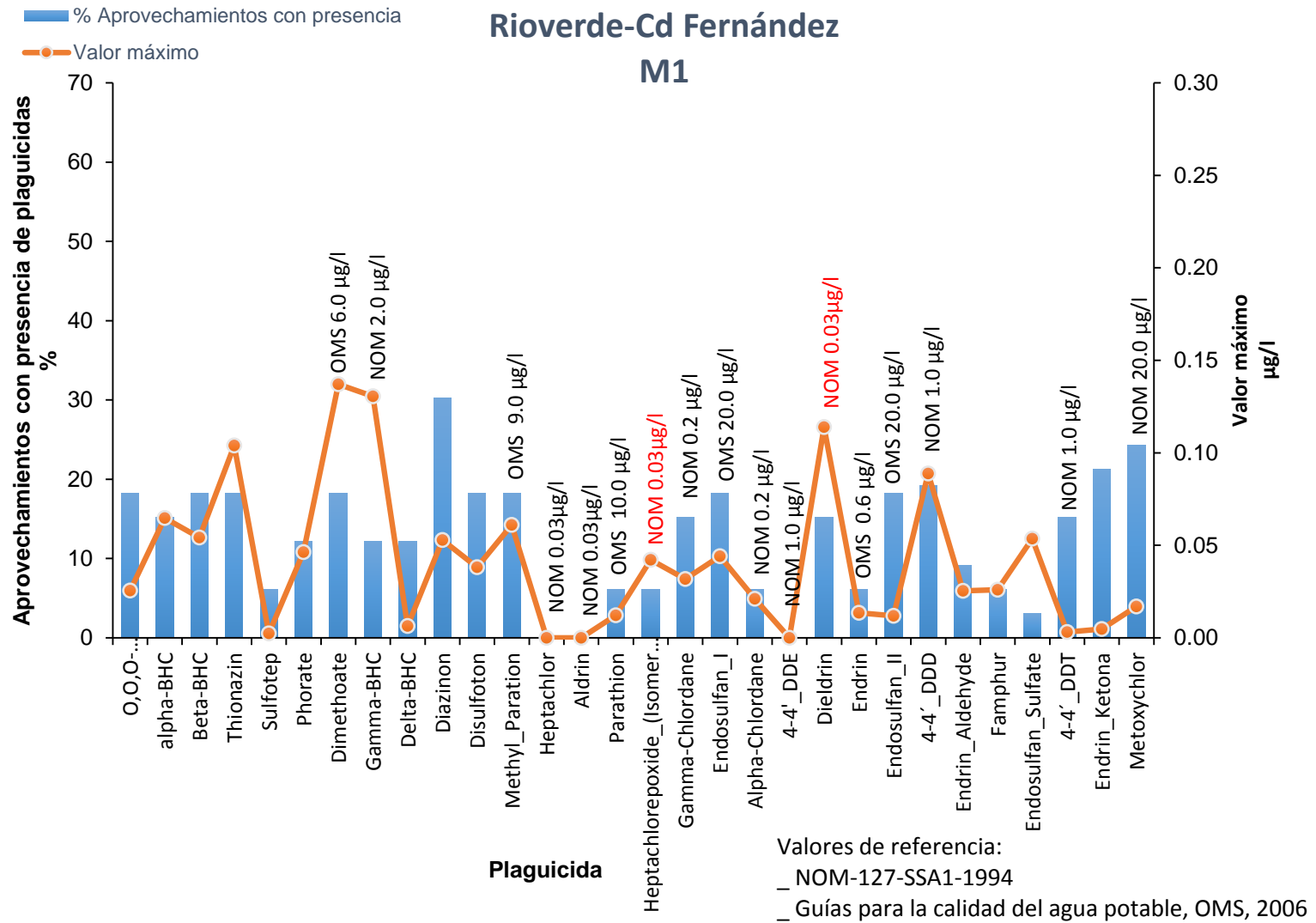


Fig. 59. Contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, M1

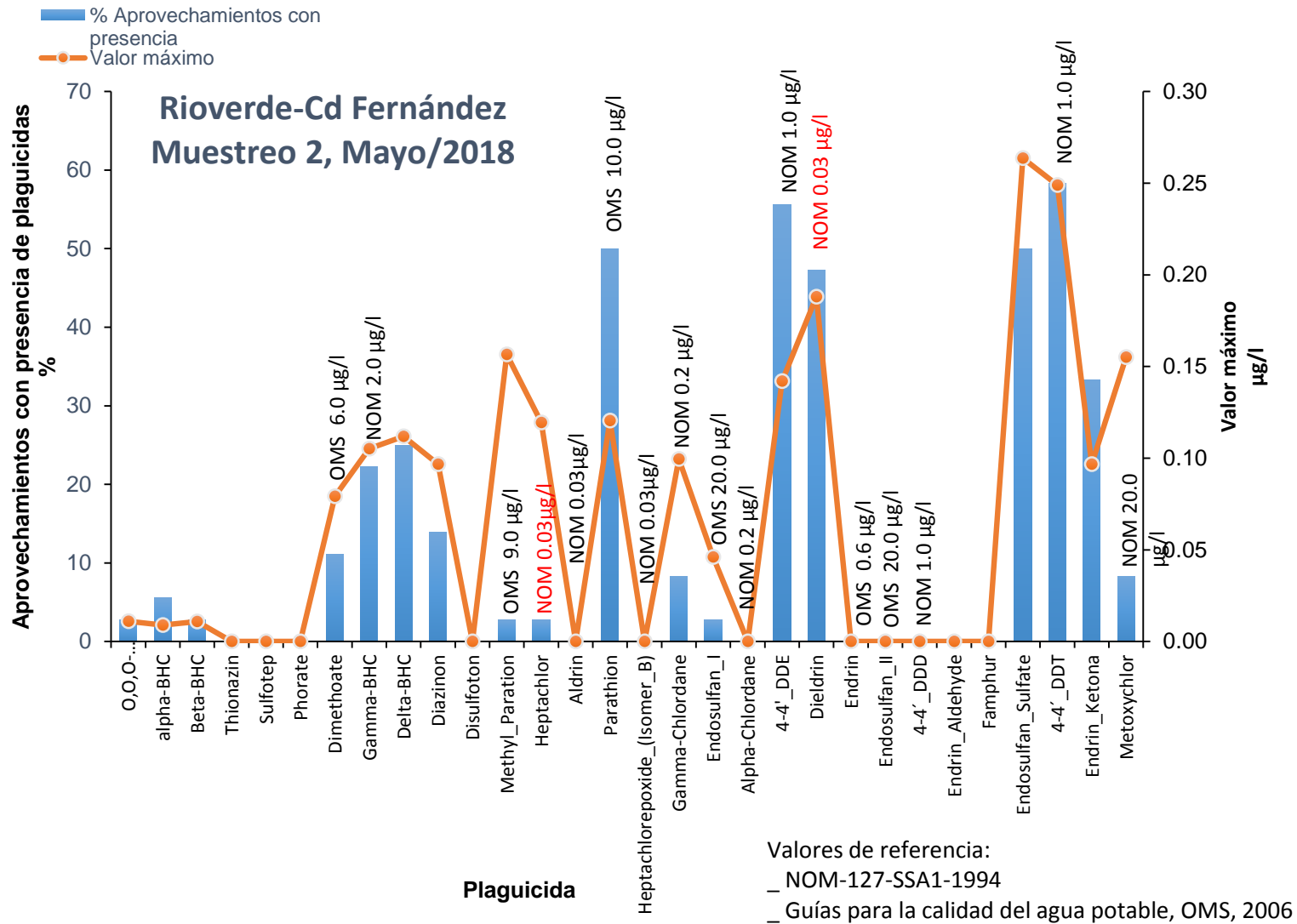


Fig. 60. Contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, M2.

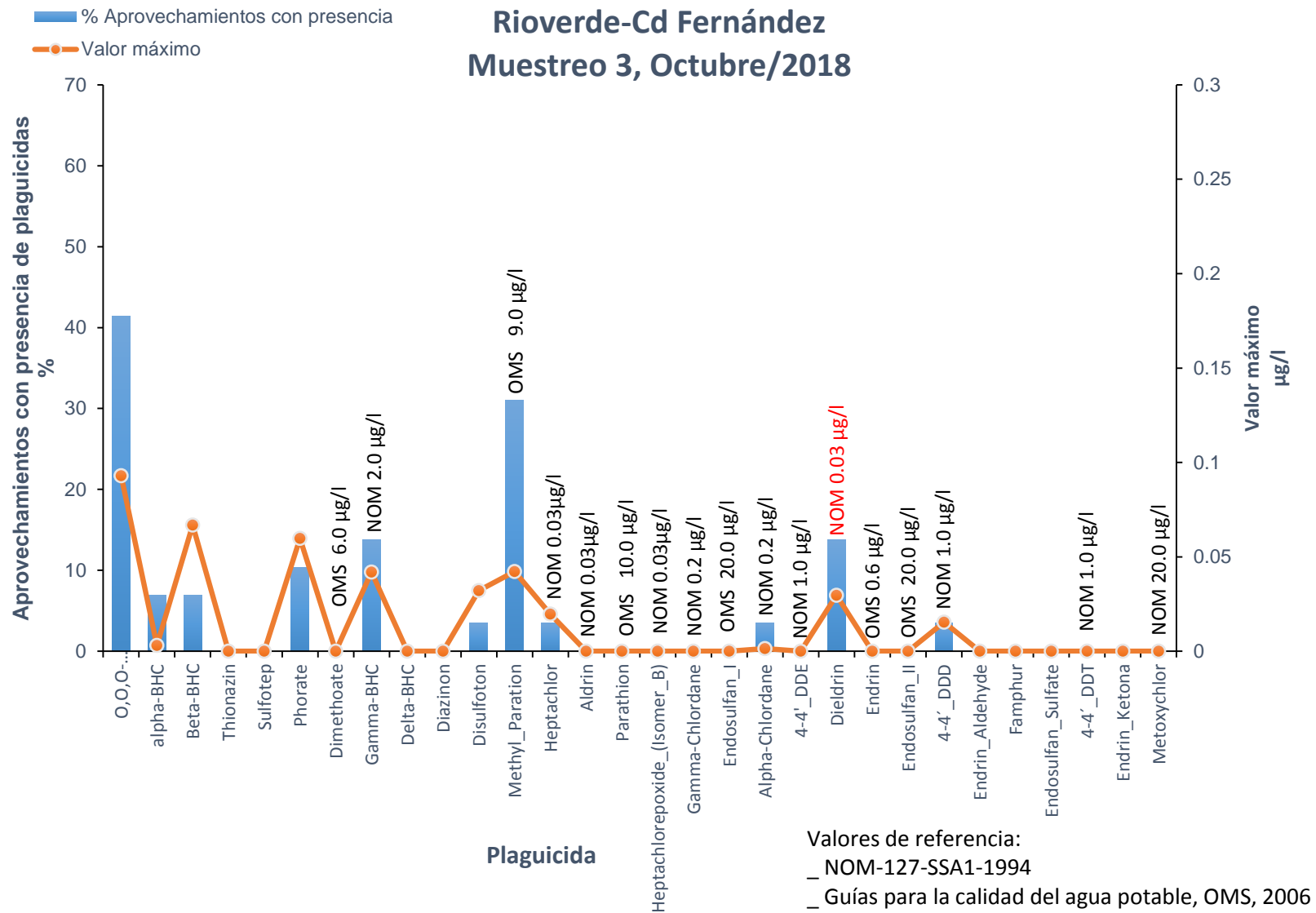


Fig. 61. Contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, M3.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

Tabla 31. Relación de sitios de muestreo con las máximas concentraciones encontradas de plaguicidas.

| ID CAMPO-MUESTREO | | PLAGUICIDA | CONCENTRACIÓN (máxima encontrada) µg/l |
|-------------------|-----|--------------------|----------------------------------------------|
| L06 | - 2 | Dieldrin | 0.09855 |
| L06 | - 1 | Endosulfan_I | 0.04412 |
| MC05 | - 1 | alpha-BHC | 0.06468 |
| MC05 | - 2 | Diazinon | 0.09449 |
| MC05 | - 1 | Gamma-BHC | 0.13049 |
| MC26 | - 2 | Delta-BHC | 0.10795 |
| MC26 | - 1 | Endrin_Aldehyde | 0.02538 |
| MC26' | - 2 | Delta-BHC | 0.11188 |
| MC27 | - 2 | Dieldrin | 0.11437 |
| MC27 | - 2 | Parathion | 0.11057 |
| MC28 | - 2 | Dieldrin | 0.08411 |
| MC28 | - 2 | Metoxychlor | 0.15506 |
| MC28A | - 2 | Dieldrin | 0.08889 |
| MC29 | - 2 | Endosulfan_Sulfate | 0.26363 |
| MC30 | - 1 | Disulfoton | 0.03818 |
| MC31 | - 2 | Dieldrin | 0.05867 |
| P1 | - 2 | Dieldrin | 0.03519 |
| P1 | - 1 | Endosulfan_II | 0.01179 |
| P1 | - 1 | Endrin | 0.01356 |
| P11A | - 2 | Gamma-Chlordane | 0.09427 |
| P14A | - 2 | Dieldrin | 0.06292 |
| P14A | - 2 | Gamma-Chlordane | 0.09950 |
| P15 | - 1 | Alpha-Chlordane | 0.02100 |
| P15 | - 2 | Endrin_Ketona | 0.09677 |
| P15 | - 1 | Thionazin | 0.10401 |
| P16 | - 3 | Alpha-Chlordane | 0.00136 |
| P16 | - 3 | Beta-BHC | 0.06676 |
| P16 | - 3 | Dieldrin | 0.02957 |
| P16 | - 3 | Heptachlor | 0.01964 |
| P16 | - 3 | Methyl_Paration | 0.04217 |
| P16 | - 3 | Phorate | 0.05983 |
| P17 | - 3 | 4-4'_DDD | 0.01530 |
| P17 | - 3 | Disulfoton | 0.03215 |
| P17 | - 2 | Endosulfan_I | 0.04612 |
| P17 | - 3 | Gamma-BHC | 0.04189 |
| P17 | - 1 | Phorate | 0.04385 |
| P17 | - 1 | Sulfotep | 0.00230 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | |
|------------|-----|--------------------------------|---------|
| P18 | - 2 | O,O,O-Triethylphosphorothioate | 0.09299 |
| P18 | - 2 | Parathion | 0.10201 |
| P19A | - 2 | 4-4'_DDE | 0.13197 |
| P19A | - 1 | Dieldrin | 0.11393 |
| P19A | - 2 | Dieldrin | 0.08519 |
| P20 | - 2 | Dieldrin | 0.18804 |
| P20 | - 2 | Dieldrin | 0.18093 |
| P21 | - 3 | alpha-BHC | 0.00311 |
| P21 | - 2 | Diazinon | 0.09670 |
| P21 | - 2 | Dieldrin | 0.08164 |
| P21 | - 2 | Parathion | 0.11713 |
| P22 | - 1 | Dieldrin | 0.09695 |
| P22 | - 2 | Dieldrin | 0.11969 |
| P28 | - 2 | Dieldrin | 0.07972 |
| P3 | - 2 | 4-4'_DDE | 0.14205 |
| P3 | - 2 | Heptachlor | 0.11949 |
| P3 | - 2 | Methyl_Paration | 0.15659 |
| P33 | - 1 | Heptachlorepoxide_(Isomer_B) | 0.04219 |
| P5A | - 2 | Dieldrin | 0.05889 |
| P6A | - 1 | 4-4'_DDD | 0.08882 |
| P6A | - 1 | Beta-BHC | 0.05421 |
| P6A | - 2 | Dieldrin | 0.13060 |
| P6A | - 1 | Dimethoate | 0.13705 |
| P6A | - 1 | Famphur | 0.02592 |
| P6A | - 1 | O,O,O-Triethylphosphorothioate | 0.02557 |
| P9 | - 2 | 4-4'_DDE | 0.12476 |
| P9 | - 2 | 4-4'_DDT | 0.24902 |
| P9 | - 2 | Dieldrin | 0.08578 |
| R-01 | - 1 | Phorate | 0.04638 |
| Z-897A | - 2 | 4-4'_DDE | 0.13144 |
| Z-897A | - 2 | Dieldrin | 0.10145 |
| Z-897A | - 2 | Parathion | 0.12043 |

El monitoreo de Mayo de 2018 fue en el que se presentaron las mayores concentraciones de plaguicidas, así como el mayor porcentaje de aprovechamientos con presencia de plaguicidas por arriba de los límites de detección y cuantificación; se debe resaltar que en los meses de mayo-junio, época en la que se presentan temperaturas más altas, hay mayor posibilidad de proliferación de plagas por lo que la necesidad de aplicación de plaguicidas es superior que en época de fríos. Además se propone una velocidad de tránsito de los analitos en la zona vadosa menor que en época de lluvias, por lo en época de estiaje y con el riego efectuado los plaguicidas tienden a concentrarse y llegar así

al acuífero. Las concentraciones de plaguicidas fueron menores en el muestreo de enero de 2018 y finalmente en el muestreo de octubre de 2018 (Periodo de época de finales de lluvias) se encontraron las concentraciones de plaguicidas más bajas del periodo de monitoreo, debido como se propone anteriormente, a una mayor velocidad de tránsito de los analitos en la zona vadosa y su alta dilución por las lluvias registradas.

Las concentraciones encontradas se compararon tomando como valores de referencia los establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 y los mencionados en las guías para la calidad del agua potable de la OMS.

En enero de 2018, época de fríos, no se encontró Heptacloro a C>LOQ, sin embargo se encontró el isómero β del epóxido de heptacloro el cual es un producto de su degradación en concentraciones mayores (0.04219 $\mu\text{g/l}$) al establecido en la NOM.

El DDT (diclorodifeniltricloroetano), usado como insecticida en cosechas agrícolas y contra insectores vectores, puede ser degradado microbiológicamente a sus metabolitos en el suelo, y a pesar de que el 4,4'-DDT está restringido en la agricultura en México (DOF, 1991), se detectó éste y sus metabolito 4,4'-DDE (diclorodifenildicloroetileno), 4,4'-DDD (diclorodifenildicloroetano) en las muestras de agua de la zona de estudio. La presencia y relación de metabolitos es afectada por factores como los grandes tiempos de vida media de los analitos, sus procesos de transformación y difusión, así como la vigilancia en la venta/aplicación de los plaguicidas prohibidos. Velasco y colaboradores (2014) han calculado y reportado para suelos agrícolas en la región Rioverde una fracción indicadora de residuos “frescos” vs “envejecidos” basada en la relación de estos compuestos:

$F_{DDE} = p,p'-DDT / (p,p'-DDT + p,p'-DDE) = 0.95$. En la tabla 32 se exhiben los aprovechamientos con al menos uno de estos tres plaguicidas detectados. En Mayo-2018 se encontraron los valores máximos de p,p'-DDE y p,p'-DDT; el p,p'-DDD solo se encontró en tres aprovechamientos diferentes durante dos periodos de muestreo.

Tabla 32. Identificación y cuantificación de los plaguicidas DDT, DDE y DDD.

| SampleID | 4-4' DDE | 4-4' DDD | 4-4' DDT |
|----------|----------|----------|----------|
| MC25-1 | <LOD | <LOD | <LOQ |
| MC26-1 | <LOD | 0.05164 | <LOD |
| P11A-1 | <LOD | <LOD | <LOD |
| P14A-1 | <LOD | <LOD | 0.00179 |
| P16-1 | <LOD | <LOD | <LOD |
| P21-1 | <LOD | <LOD | 0.00305 |
| P6A-1 | <LOD | 0.08882 | <LOD |

| SampleID | 4-4' _DDE | 4-4' _DDD | 4-4' _DDT |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| L06-2 | 0.0934 | <LOD | 0.1010 |
| MC05-2 | 0.0860 | <LOD | 0.1605 |
| MC27-2 | 0.0977 | <LOD | 0.1858 |
| MC28-2 | 0.0119 | <LOD | 0.0992 |
| MC28A-2 | 0.0608 | <LOD | 0.1201 |
| MC29-2 | 0.0667 | <LOD | <LOD |
| MC31-2 | 0.0811 | <LOD | 0.0244 |
| P11A-2 | 0.0341 | <LOD | 0.1028 |
| P1-2 | 0.0873 | <LOD | 0.1817 |
| P14A-2 | 0.1116 | <LOD | 0.1455 |
| P16-2 | <LOD | <LOD | 0.0171 |
| P18-2 | 0.1168 | <LOD | 0.1863 |
| P19A-2 | 0.1320 | <LOD | 0.1722 |
| P20-2 | <LOD | <LOD | 0.2014 |
| P21-2 | 0.1162 | <LOD | 0.1637 |
| P22-2 | 0.0305 | <LOD | 0.1325 |
| P28-2 | 0.0503 | <LOD | 0.1099 |
| P3-2 | 0.1420 | <LOD | 0.1552 |
| P33-2 | 0.0416 | <LOD | <LOD |
| P5A-2 | 0.0861 | <LOD | 0.0610 |
| P6A-2 | <LOD | <LOD | 0.1462 |
| P9-2 | 0.1248 | <LOD | 0.2490 |
| Z-897A-2 | 0.1314 | <LOD | 0.1805 |

| SampleID | 4-4' _DDE | 4-4' _DDD | 4-4' _DDT |
|----------|-----------|-----------|-----------|
| P17-3 | <LOD | 0.01530 | <LOD |

Concentraciones en µg/l

A pesar de que el Dieldrin (plaguicida contra insectos vectores, prohibido en gran parte de los países) es un plaguicida prohibido, altamente peligroso para la salud e incluido en convenios ambientales como son el Convenio de Estocolmo (convenio sobre contaminantes orgánicos persistentes COP) y el de Rotterdam, se cuantificó en el agua subterránea durante los tres periodos de monitoreo a niveles mayores al establecido en la NOM.

5.4. Comportamiento espacial y temporal de plaguicidas.

Después de determinar las concentraciones de plaguicidas en aprovechamientos de la región en estudio, se realizó la estadística descriptiva de las variables (tabla 33) separándolos en dos grupos, contenido total de plaguicidas organoclorados (POCI) y contenido total de plaguicidas organofosforados (POP).

Tabla 33. Estadística descriptiva.

MUESTREO 1

| Variable | Unidades | Media | Desviación estándar | Máximo |
|------------|----------|-------------|---------------------|--------|
| TOTAL_POCL | µg/l | 0.05144 +/- | 0.05991 | 0.2102 |
| TOTAL_POP | µg/l | 0.04437 +/- | 0.05384 | 0.2357 |

MUESTREO 2

| Variable | Unidades | Media | Desviación estándar | Máximo |
|------------|----------|------------|---------------------|--------|
| TOTAL_POCL | µg/l | 0.2644 +/- | 0.2114 | 0.6915 |
| TOTAL POP | µg/l | 0.0487 +/- | 0.0612 | 0.2454 |

MUESTREO 3

| Variable | Unidades | Media | Desviación estándar | Máximo |
|------------|----------|------------|---------------------|--------|
| TOTAL_POCL | µg/l | 0.0095 +/- | 0.0243 | 0.1173 |
| TOTAL POP | µg/l | 0.0264 +/- | 0.0318 | 0.1020 |

El comportamiento espacio-temporal de los plaguicidas durante el periodo del estudio se muestra en las figuras 62 a 67, los polígonos de color se refieren a las mayores concentraciones encontradas de la suma de cada grupo de plaguicidas (total de POCL y total de POP). Para realizar los polígonos que representa la suma total de plaguicidas organoclorados se consideraron los valores encontrados de los plaguicidas dieldrin y heptacloro así como los valores máximos establecidos en la norma oficial mexicana.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.
MUESTREO 1

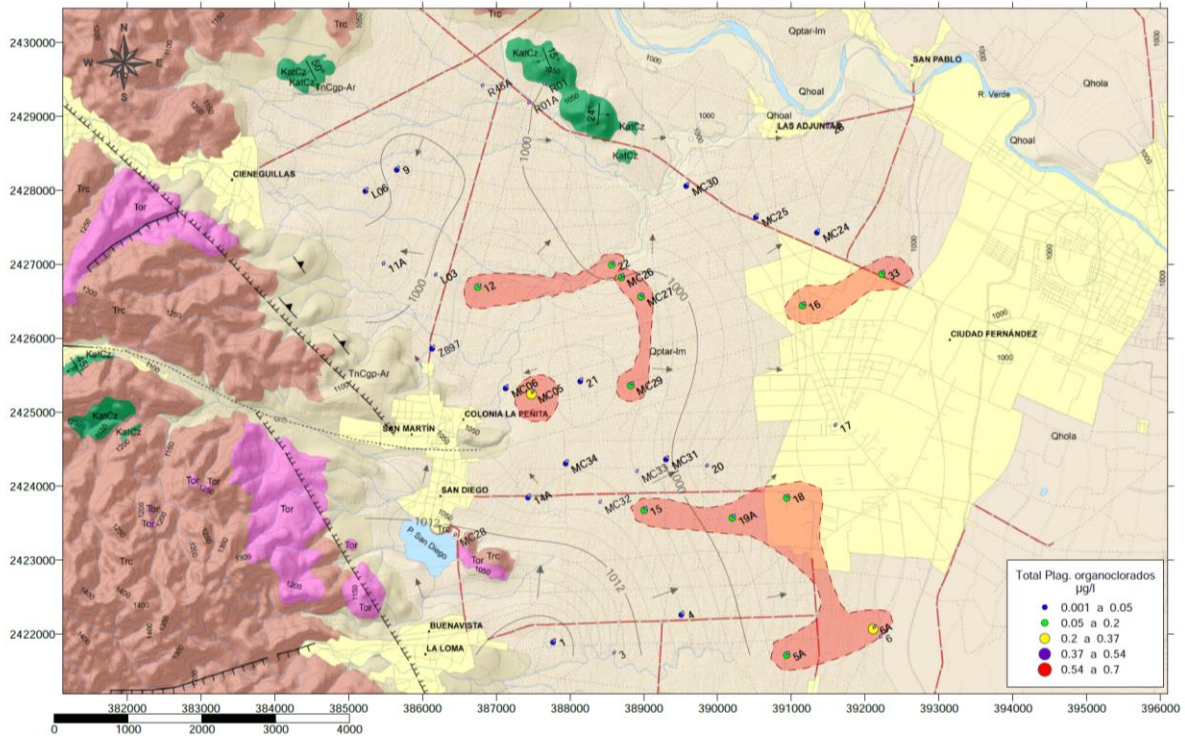


Fig. 62. Contenido total de plaguicidas organoclorados por aprovechamiento, M1.

RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.
MUESTREO 1

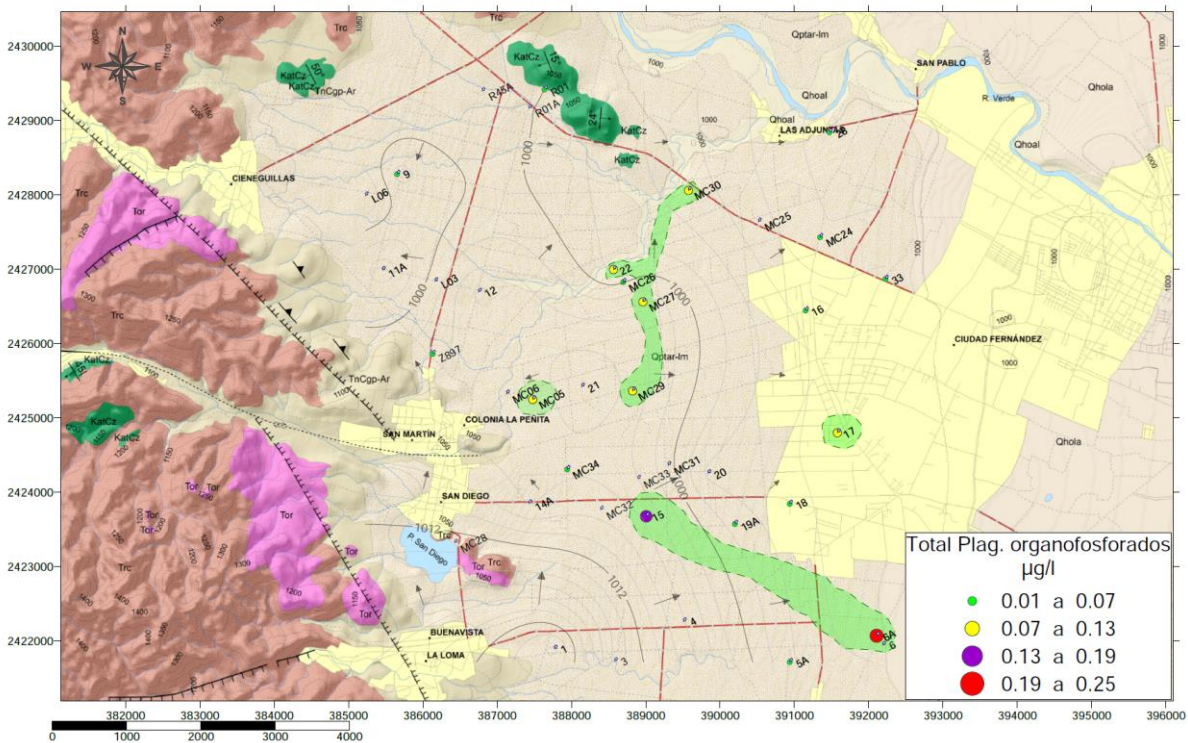


Fig. 63. Contenido total de plaguicidas organofosforados por aprovechamiento, M1

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

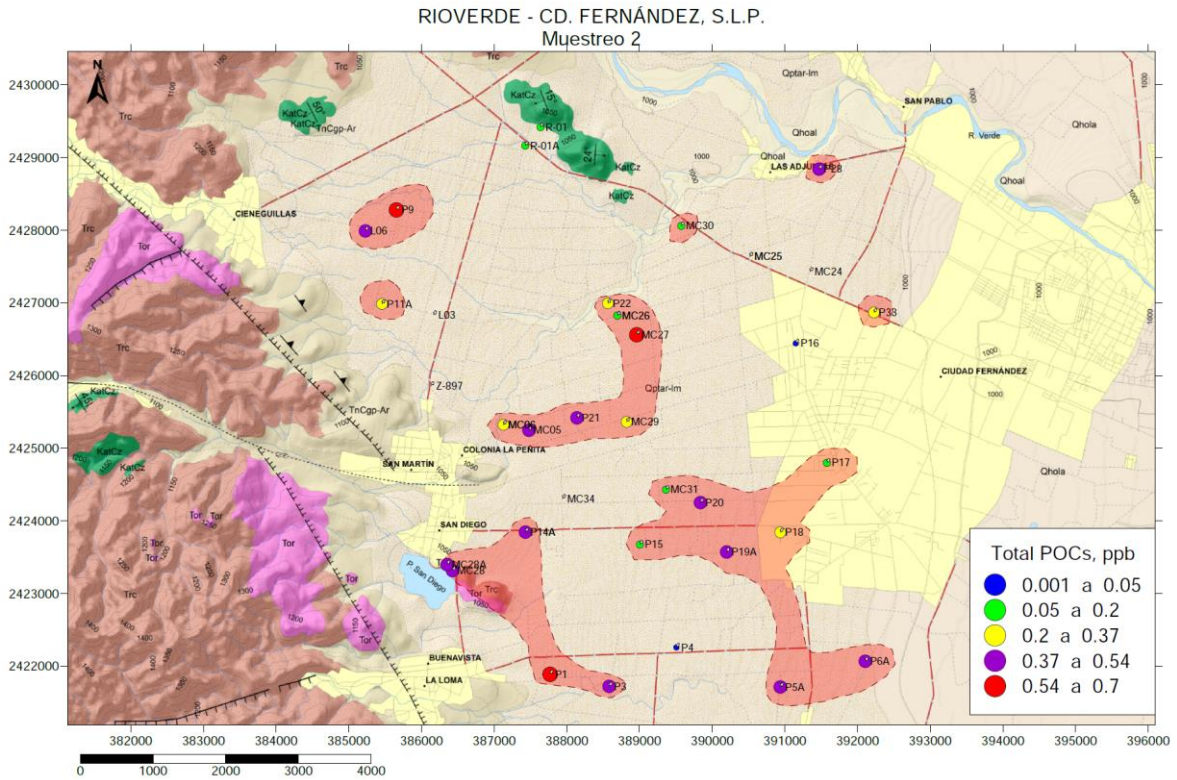


Fig. 64. Contenido total de plaguicidas organoclorados por aprovechamiento, M2
RIOVERDE - CD. FERNÁNDEZ, S.L.P.

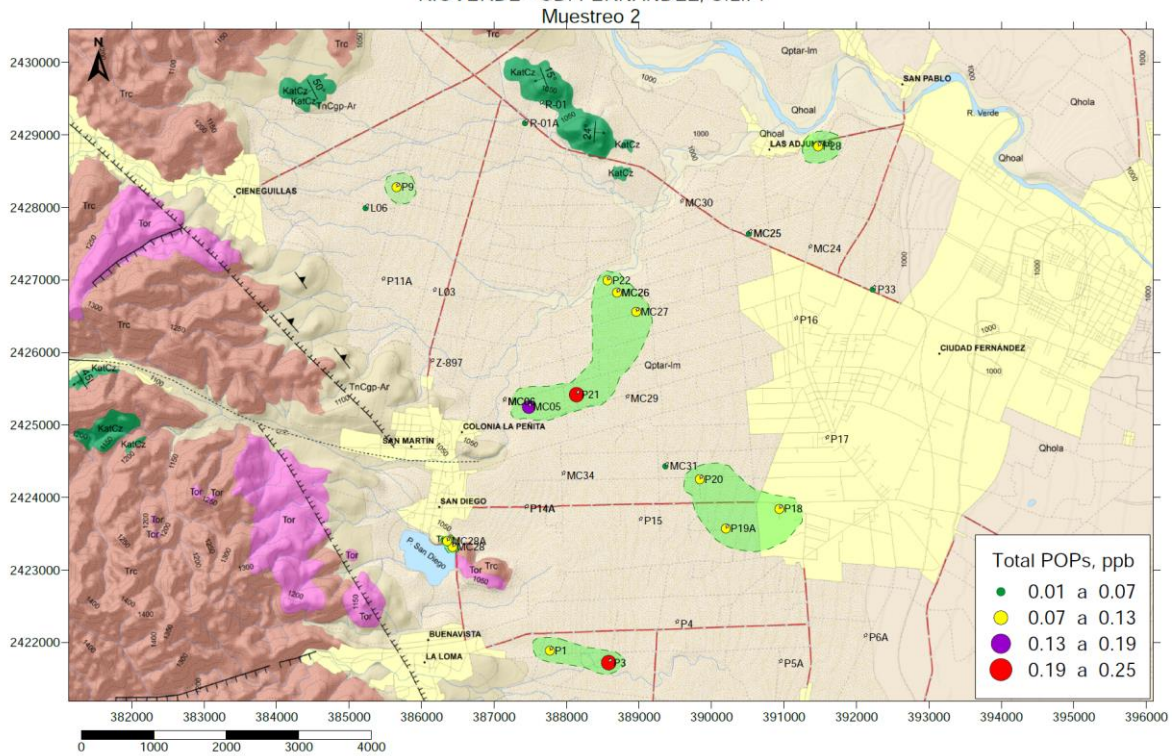


Fig. 65. Contenido total de plaguicidas organofosforados por aprovechamiento, M2.

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

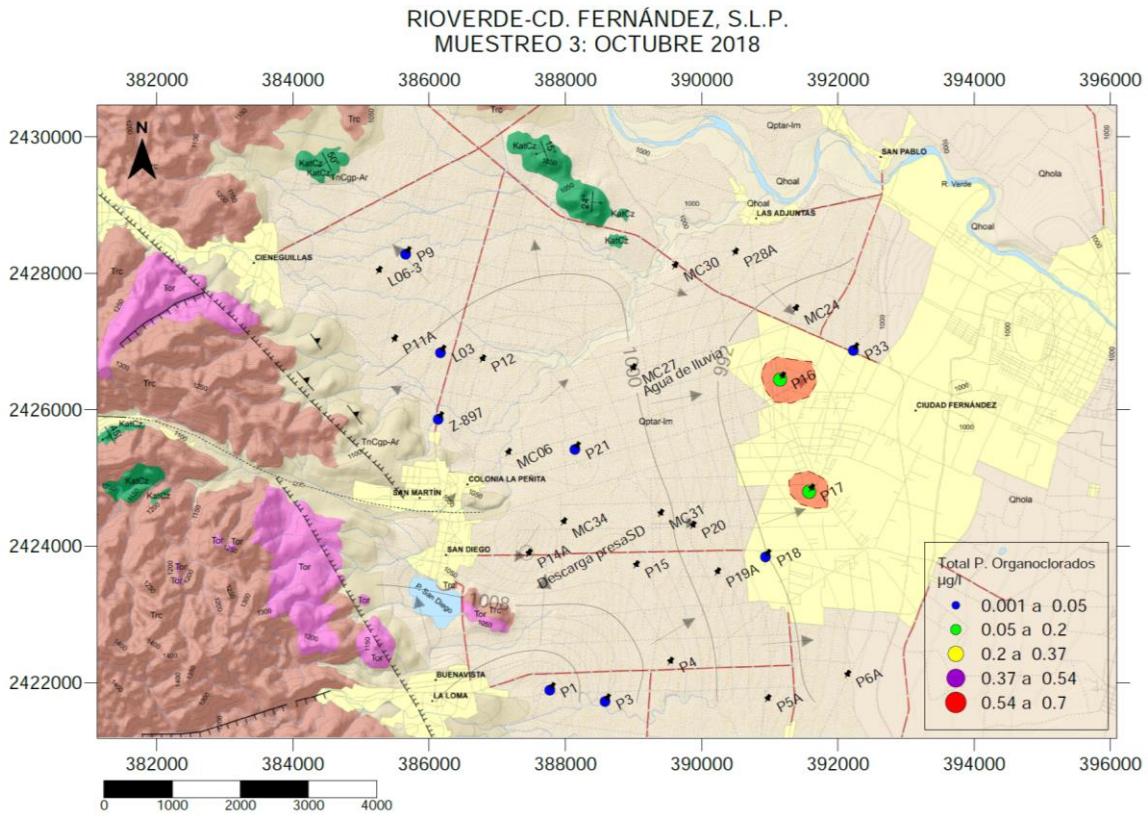


Fig. 66. Contenido total de plaguicidas organoclorados por aprovechamiento, M3

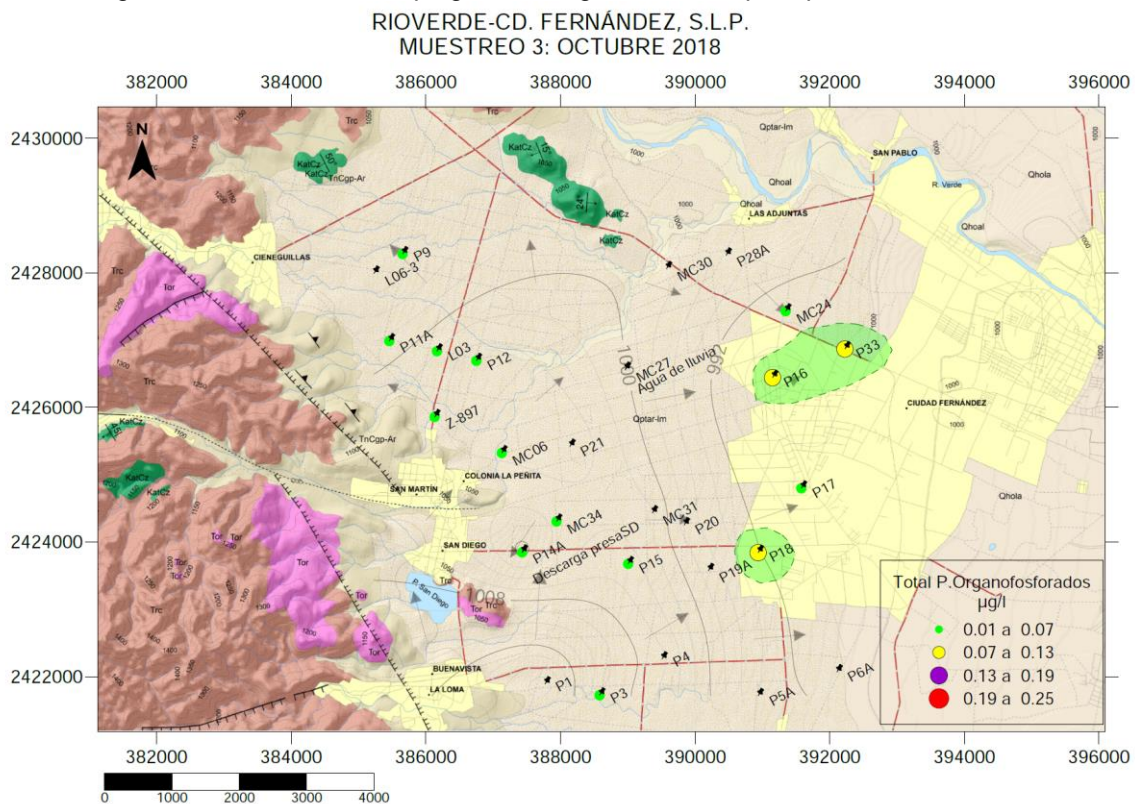


Fig. 67. Contenido total de plaguicidas organofosforados por aprovechamiento, M3.

En el muestreo M3 se encontraron las menores concentraciones de plaguicidas, el muestreo se realizó después del periodo de lluvia más intensa del año (septiembre 2018), lo que sugiere que el sistema de flujo de agua subterránea es un sistema dinámico que responde rápidamente realizando una dilución de plaguicidas, se propone por lo tanto un tiempo corto de tránsito de los analitos en la zona de suelo que no permite su posterior concentración en el agua subterránea. Sin embargo, se observan polígonos de mayor concentración de plaguicidas tanto organoclorados como organofosforados alrededor de la zona del pozo público urbano P16 (Pozo 01, La Ladrillera, Organismo operador SEPAPAR) y de plaguicidas organoclorados en el pozo público urbano P17 (Pozo 01, Emiliano Zapata, mismo organismo operador), lo cual se relaciona con la formación de un cono de abatimiento en la zona por bombeo intenso como lo sugieren las cargas hidráulicas de la figura 29.c.

CAPÍTULO VI

6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO MULTIVARIADO.

6.1. Análisis de componentes principales (ACP).

Se realizó el análisis para cada periodo de muestreo, a partir de los resultados de 15 variables, se obtuvo la matriz de correlaciones y en base a esta se realizó un ACP para tratar de explicar la mayor parte de la variabilidad de los datos en un sistema de coordenadas, así como describir el problema de contaminación difusa de la zona en estudio. Antes de ejecutar el ACP, se hizo una estandarización de los datos para evitar hacer una clasificación errónea debido a los diferentes órdenes de magnitud en los valores encontrados en cada una de las 15 variables.

Para evaluar el número más adecuado de componentes o factores a conservar existen varios métodos. Uno de ellos es observar el porcentaje de varianza total explicada (tabla 34) hasta cuando el porcentaje acumulado sea alto (alrededor del 80%). Otro criterio es el de Kaiser, el cual señala que se deben conservar las componentes principales cuyos valores propios (eigenvalues) sean mayores a la unidad (tabla 34). Por otro lado en la figura 68 el gráfico nos indica que se deben conservar los componentes situados previos a la zona de sedimentación, es decir la zona del gráfico en donde los componentes empiezan a no presentar pendientes pronunciadas.

Tabla 34. Valores verdaderos de la matriz de correlación, M1
Eigenvalues de la matriz de correlación y estadística relacionadas, M1

| | Eigenvalue | % Total - varianza | Acumulativo - Eigenvalue | Acumulativo - % |
|-----------|------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1 | 5.700993 | 38.00662 | 5.70099 | 38.0066 |
| 2 | 2.923640 | 19.49093 | 8.62463 | 57.4976 |
| 3 | 1.332692 | 8.88461 | 9.95732 | 66.3822 |
| 4 | 1.161428 | 7.74285 | 11.11875 | 74.1250 |
| 5 | 0.922313 | 6.14875 | 12.04107 | 80.2738 |
| 6 | 0.802566 | 5.35044 | 12.84363 | 85.6242 |
| 7 | 0.664749 | 4.43166 | 13.50838 | 90.0559 |
| 8 | 0.465565 | 3.10377 | 13.97395 | 93.1596 |
| 9 | 0.412052 | 2.74701 | 14.38600 | 95.9067 |
| 10 | 0.313383 | 2.08922 | 14.69938 | 97.9959 |
| 11 | 0.151688 | 1.01125 | 14.85107 | 99.0071 |
| 12 | 0.099029 | 0.66019 | 14.95010 | 99.6673 |
| 13 | 0.033755 | 0.22503 | 14.98385 | 99.8924 |
| 14 | 0.011340 | 0.07560 | 14.99519 | 99.9680 |
| 15 | 0.004807 | 0.03205 | 15.00000 | 100.0000 |

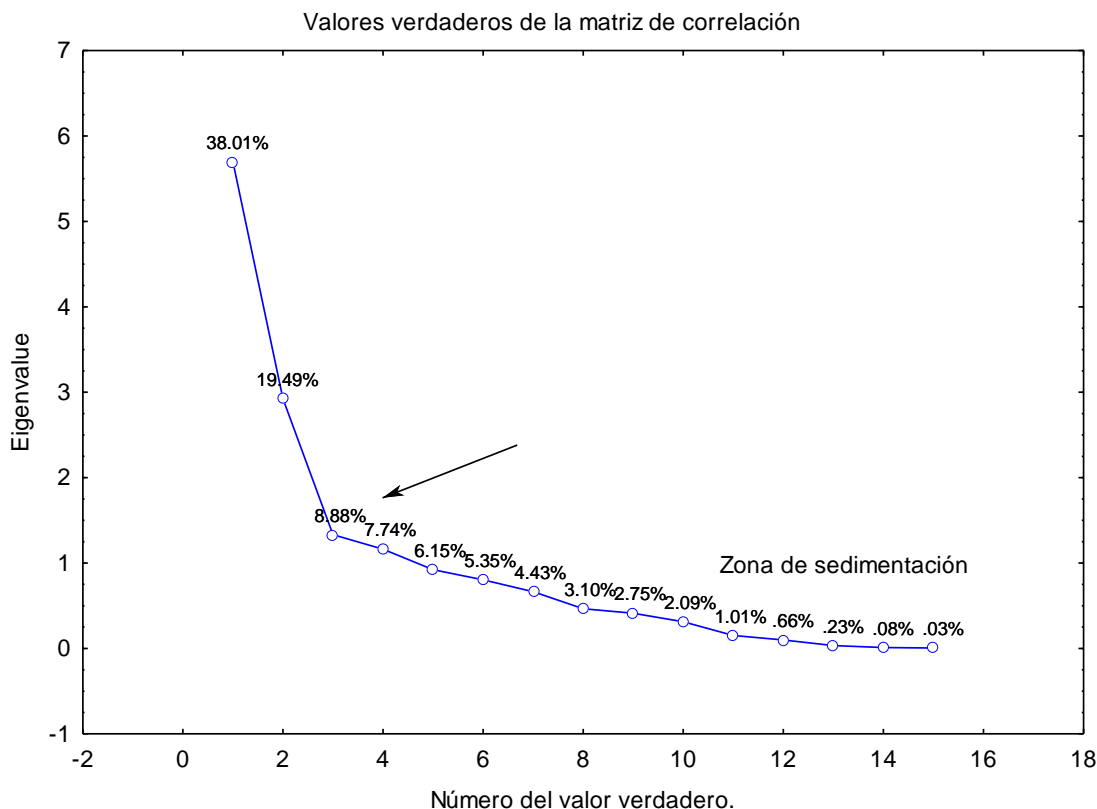


Fig. 68. Gráfico de sedimentación, M1

Para el primer muestreo, las primeras cuatro componentes explican un 74.12% de la variabilidad de los datos. Sin embargo se seleccionaron solamente tres CP para agrupar en la tercera los parámetros de potencial de óxido-reducción (Eh) y contenido de nitratos. El primer componente explicó la variabilidad de los datos de la calidad del agua subterránea, relacionados con los componentes inorgánicos mayores encontrados de forma natural por el origen del agua subterránea: sulfatos, bicarbonatos, cloruros, sodio, calcio, magnesio, conductividad eléctrica y el contenido de oxígeno disuelto (OD); el CP2 explicó la variabilidad de los datos con el contenido de K, pH, SAR (Relación de Adsorción de sodio por sus siglas en inglés) y el contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados. Se observa en la tabla 35 una correlación negativa de POCl y POP con OD, pH, K⁺ y SAR.

Tabla 35. Coordenadas factoriales de las variables, M1.
Muestreo 1. Coordenadas factoriales de las variables, basadas en la matriz de correlación.

| | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| OD | -0.507829 | 0.503166 | -0.331242 | 0.239727 |
| pH | 0.202215 | -0.613565 | -0.460617 | -0.194893 |
| Eh | 0.006163 | 0.162087 | 0.513207 | 0.570256 |
| NO3 | 0.356272 | 0.189951 | -0.439860 | 0.181072 |
| SO4 | 0.930699 | -0.142053 | 0.007344 | -0.087651 |
| HCO3 | 0.454745 | -0.409258 | 0.444463 | 0.082035 |
| Cl | 0.729959 | 0.158304 | -0.303327 | 0.047946 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

| | | | | |
|-------------------|-----------------|------------------|-----------|-----------|
| Na | 0.834397 | 0.455206 | 0.034192 | 0.146429 |
| Ca | 0.898602 | -0.241922 | -0.107630 | -0.022161 |
| Mg | 0.910265 | -0.154202 | 0.217140 | -0.133046 |
| K | 0.344151 | 0.668401 | -0.329065 | 0.083427 |
| EI_Cond | 0.982862 | -0.101818 | 0.020690 | -0.000847 |
| SAR | 0.481736 | 0.713769 | 0.107618 | 0.235407 |
| TOTAL_POCI | -0.115829 | -0.610648 | -0.185252 | 0.558422 |
| TOTAL_POP | 0.084749 | -0.624433 | -0.223206 | 0.526724 |

En los gráficos de las figuras 69 y 72 se observan las variables analizadas como vectores, en el que la magnitud del vector nos indica el grado de asociación (o importancia) de cada una de las variables con los ejes de ordenación o componentes principales y el ángulo formado con el eje de la componente nos indica la relación entre la variable y la CP; mientras menor sea el ángulo formado entre vectores de las variables mayor será su relación.

Debido a que los cálculos se basan en la matriz de correlación, estos resultados se pueden interpretar como las correlaciones de las variables con cada factor o componente.

En estos gráficos se muestra un círculo unitario debido a que el análisis está basado en la matriz de correlaciones, entonces la coordenada más grande del factor será igual a uno (correlación: variable-factor o componente). Aquí se puede observar que mientras más se acerque el valor a la unidad para una variable determinada (magnitud del vector) mayor será su contribución a esa componente. Lo anterior se puede observar claramente con la variable conductividad eléctrica “EI_Cond” sobre la componente principal 1. Además del ángulo formado, vector cercano al eje YY’ de la CP1 y al vector SO_4^{2-} mostrando la relación que guardan estas dos variables.

De la figura 70, se observa que los aprovechamientos se agrupan de acuerdo a sus características, así en el tercer cuadrante o muy cercanos se encuentran los sitios que presentaron altas concentraciones de plaguicidas organoclorados en el periodo 1 de muestreo, esto es P22, P16, MC05, P5A y P4.

Los aprovechamientos P28 y MC24 son de la familia de agua sulfatada cálcica, se localizan cercanos al Río Verde, ambos tienen valores de conductividad eléctrica altos (relacionado con el contenido de iones) y al igual que el sitio MC25 (sulfatada cálcica) presentan valores altos de RAS (una variable dentro de CP2).

Los aprovechamientos MC30, MC31, P33, P6, MC26 y P6A fueron de los sitios del M1 con mayores concentraciones de plaguicidas organofosforados, además de ser aguas de la familia sulfatada cálcica. La relación entre el contenido de plaguicidas y SAR son inversas, por esta razón los pozos P28, MC24 y MC25 como ejemplos no presentaron contaminación por plaguicidas.

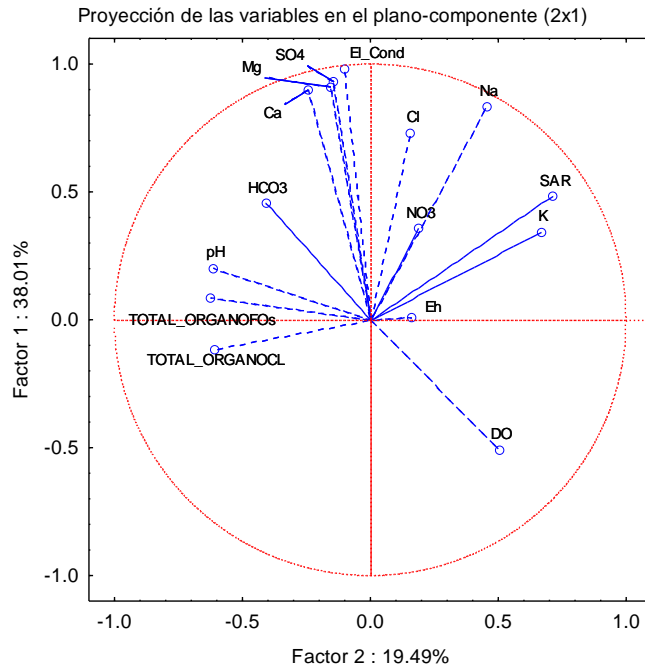


Fig. 69. Proyección de variables, plano CP1-CP2, M1

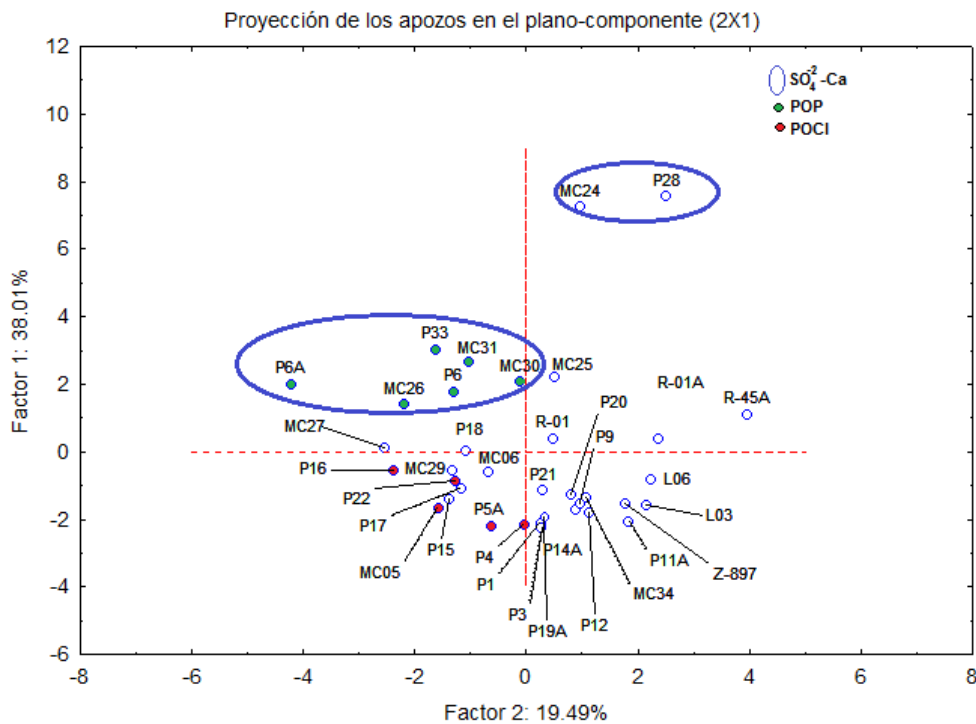


Fig. 70. Proyección de sitios de muestreo en el plano CP1;CP2, M1

Al analizar los resultados (distribución espacial y estadística multivariante) de contenido total de plaguicidas organoclorados y total de organofosforados con los valores de SAR en el primer muestreo se observa que tienen una relación inversa. Los menores valores de SAR se encontraron hacia la parte sur de la zona de estudio (figura 71).

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

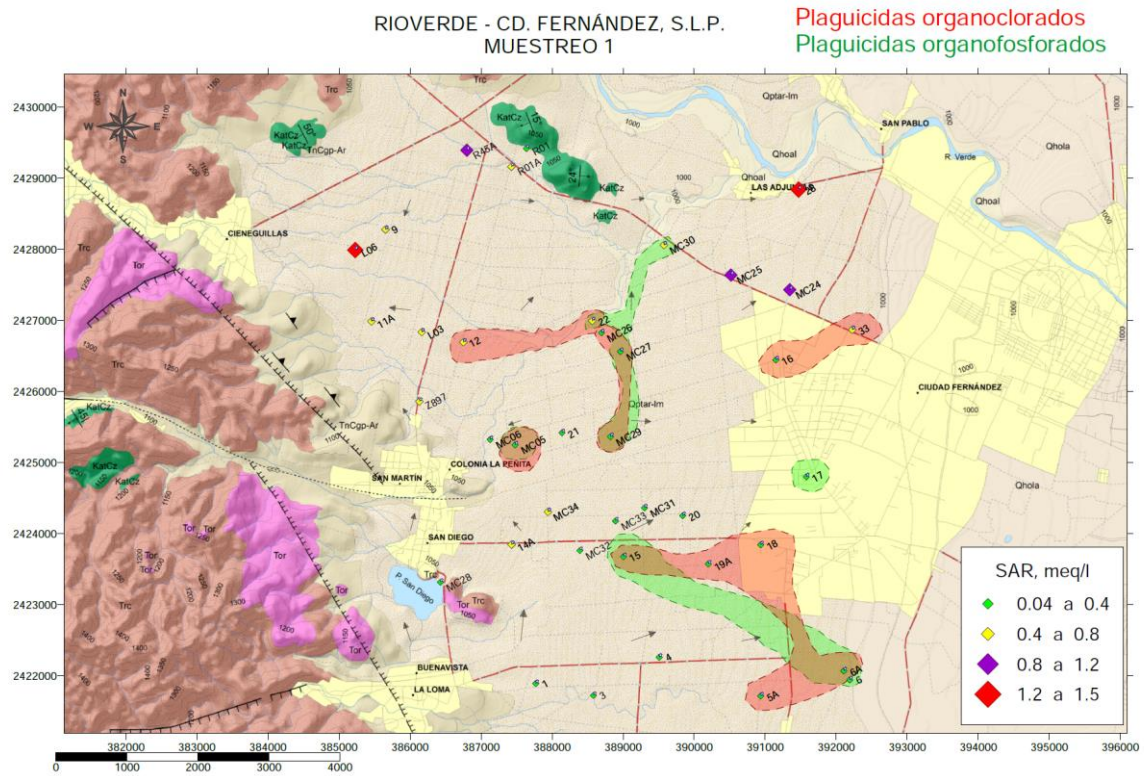


Fig. 71. Relación entre SAR y contenido total de plaguicidas, M1.

En la figura 72 (CP1-CP3 y CP2-CP3) se observa la importancia que tienen la variable Eh en la interpretación de la CP3 por su cercanía al eje XX' y la magnitud del vector (0.513 en el plano CP3-CP1) y su baja carga o importancia sobre el CP1, además se observa la relación negativa con el contenido de nitratos. Los nitratos provenientes generalmente de contaminación por actividades antropogénicas son un contaminante muy móvil, lo cual está relacionada con las condiciones redox (Eh) del ambiente subterráneo (figura 32) debido a que pueden llevarse a cabo reacciones de desnitrificación catalizadas por los microorganismos presentes, esa movilidad también está relacionada con su transporte hidrodinámico.

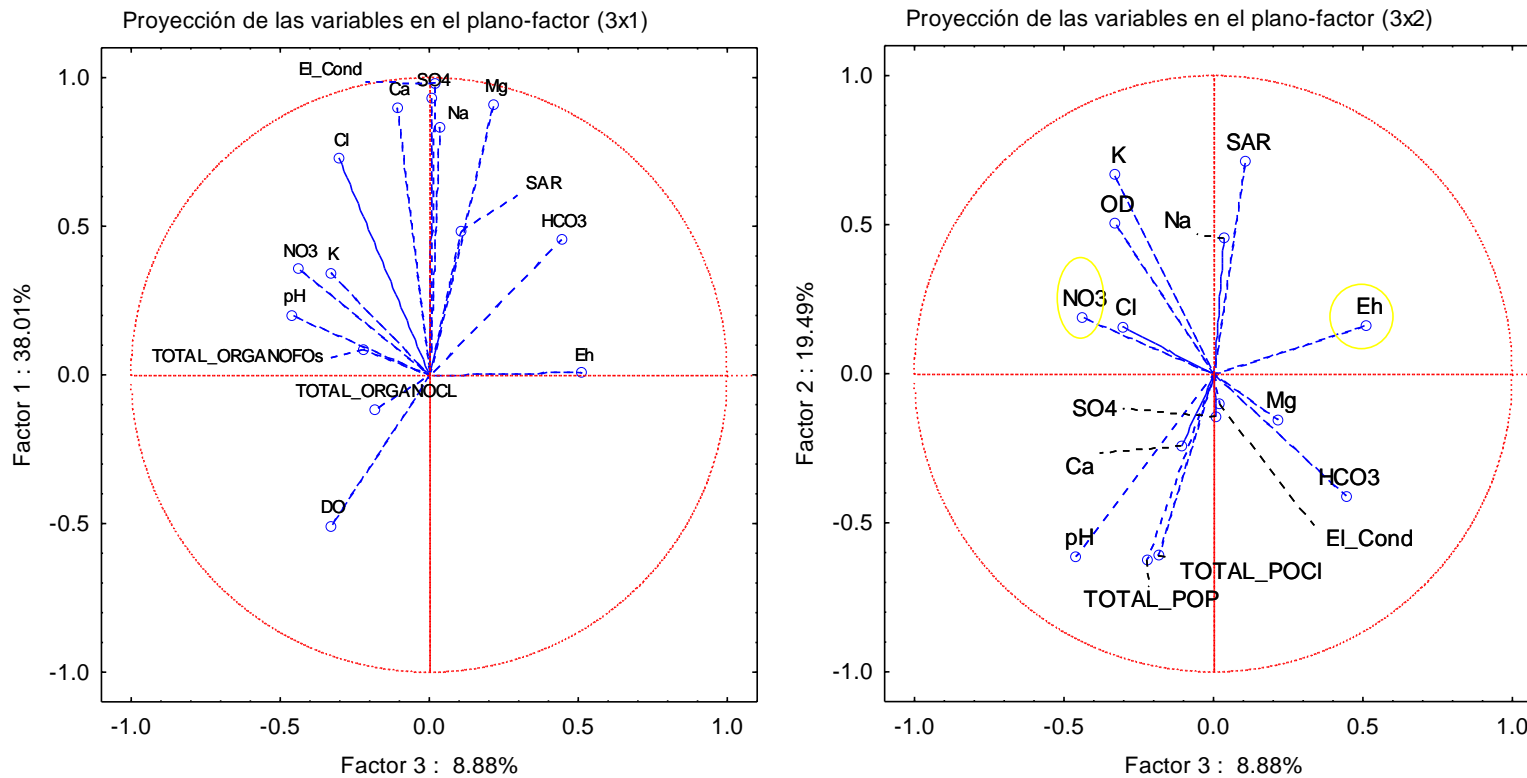


Fig. 72. Proyección de variables, planos CP1-CP3 y CP2-CP3. M1

MUESTREO 2

Para el segundo periodo de muestreo, se seleccionaron de igual forma únicamente tres componentes principales con un porcentaje de variabilidad explicado de 65.51%. En este caso los iones sulfato, bicarbonato, cloruro, sodio, calcio, magnesio y el pH, tienen correlación alta en la CP1 que se puede explicar con los cambios y su relación con el ambiente geológico; lo que no se observa con los nitratos (por lo que se encuentra en la CP2) que es un compuesto de origen antropogénico.

Este fue el periodo de mayor concentración encontrada de plaguicidas, pero no se encontró relación con el resto de variables analizadas por este método multivariante.

Tabla 36. Valores verdaderos de la matriz de correlación. M2
Eigenvalues de la matriz de correlación y estadísticos relacionados, M2

| | Eigenvalue | % Total - varianza | Eigenvalue Acumulativo | Acumulativo % |
|-----------|-------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| 1 | 5.693000 | 37.95333 | 5.69300 | 37.9533 |
| 2 | 2.445031 | 16.30021 | 8.13803 | 54.2535 |
| 3 | 1.654859 | 11.03239 | 9.79289 | 65.2859 |
| 4 | 1.250317 | 8.33544 | 11.04321 | 73.6214 |
| 5 | 0.988817 | 6.59211 | 12.03202 | 80.2135 |
| 6 | 0.785058 | 5.23372 | 12.81708 | 85.4472 |
| 7 | 0.626213 | 4.17475 | 13.44329 | 89.6220 |
| 8 | 0.456075 | 3.04050 | 13.89937 | 92.6625 |
| 9 | 0.410637 | 2.73758 | 14.31001 | 95.4000 |
| 10 | 0.312753 | 2.08502 | 14.62276 | 97.4851 |
| 11 | 0.195039 | 1.30026 | 14.81780 | 98.7853 |
| 12 | 0.152426 | 1.01618 | 14.97022 | 99.8015 |
| 13 | 0.021739 | 0.14492 | 14.99196 | 99.9464 |
| 14 | 0.006361 | 0.04241 | 14.99832 | 99.9888 |
| 15 | 0.001676 | 0.01117 | 15.00000 | 100.0000 |

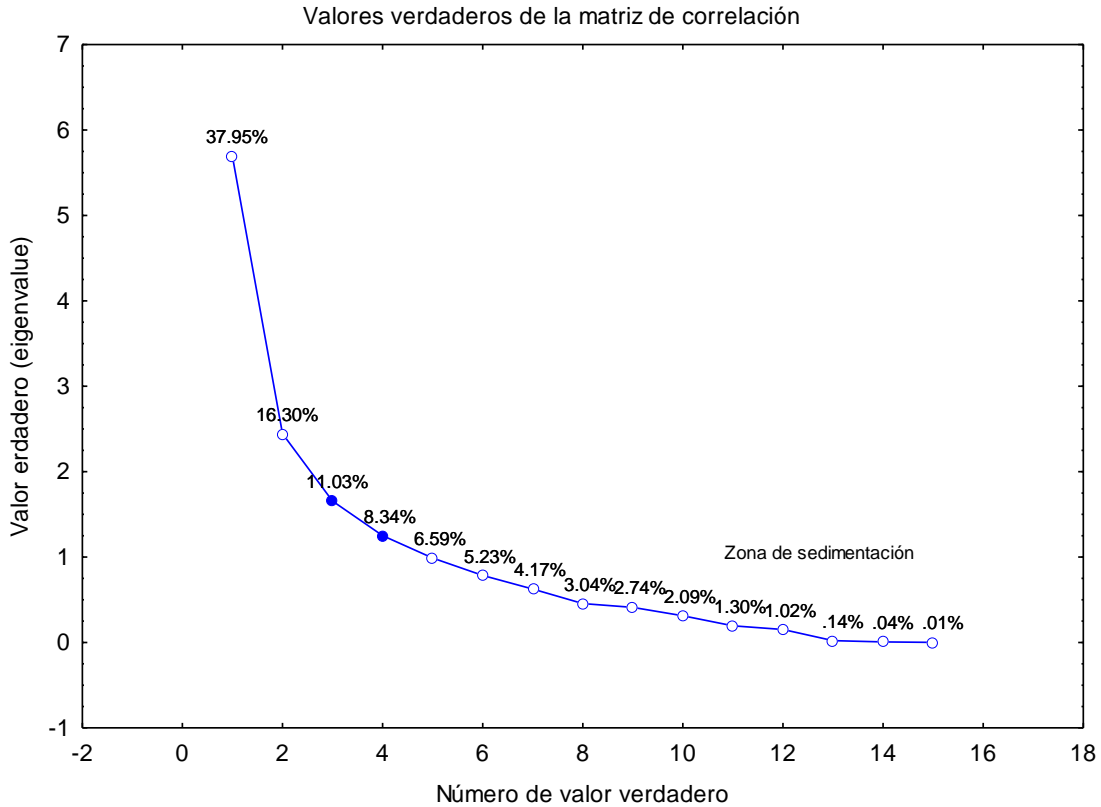


Fig. 73. Gráfico de sedimentación, M2.

En la tabla 37 se resaltan en rojo los valores de coeficiente de correlación utilizados para seleccionar las variables dentro de cada CP, con un intervalo de confianza del 95%.

Tabla 37. Coordenadas factoriales de las variables, M2
Correlaciones factor-variable (cargas factoriales), basadas en correlaciones.

| | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| OD | 0.755845 | -0.349723 | -0.055597 | 0.089236 |
| NO3 | 0.107376 | -0.655161 | -0.196278 | 0.264190 |
| SO4 | -0.958345 | 0.013121 | -0.062831 | -0.161213 |
| HCO3 | -0.505770 | 0.241637 | -0.194645 | 0.622650 |
| Cl | -0.511967 | 0.000918 | -0.007364 | 0.217753 |
| Na | -0.703496 | -0.591958 | 0.086504 | -0.105982 |
| Ca | -0.914008 | 0.032398 | -0.129801 | -0.058638 |
| Mg | -0.904520 | 0.135614 | -0.062325 | 0.021563 |
| K | -0.275788 | -0.777491 | 0.004666 | 0.327907 |
| pH_field | 0.431469 | -0.080879 | -0.254448 | 0.588849 |
| Eh | 0.470805 | -0.448020 | 0.245891 | -0.293150 |
| Cond | -0.959770 | -0.063425 | -0.090668 | -0.086802 |
| SAR | -0.288985 | -0.768619 | 0.292707 | -0.097051 |
| TOTAL POCI | 0.138606 | -0.145676 | -0.803228 | -0.322863 |
| TOTAL POP | 0.132639 | -0.193130 | -0.823916 | -0.186883 |

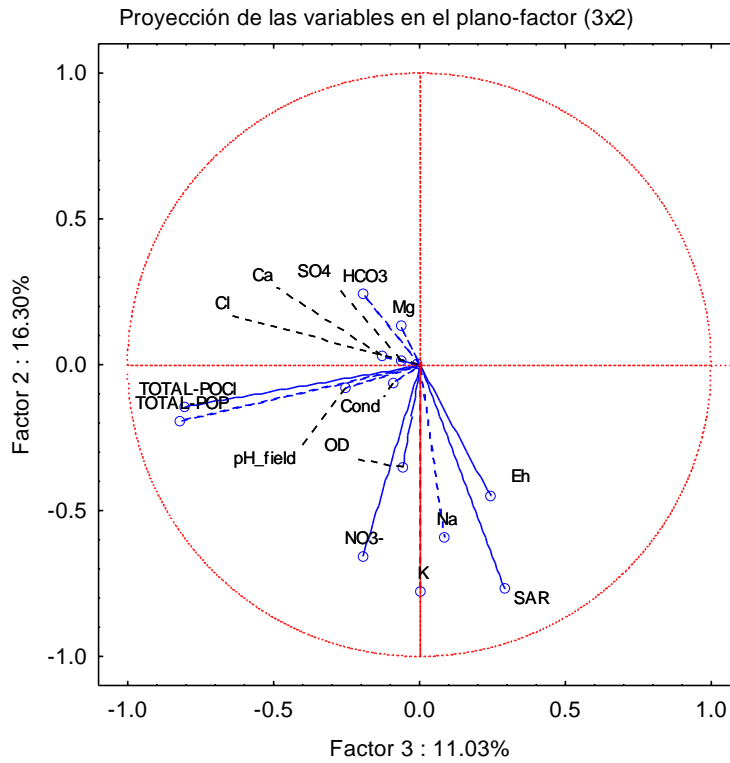


Fig. 74. Proyección de las variables en el plano-factor CP3-CP2.

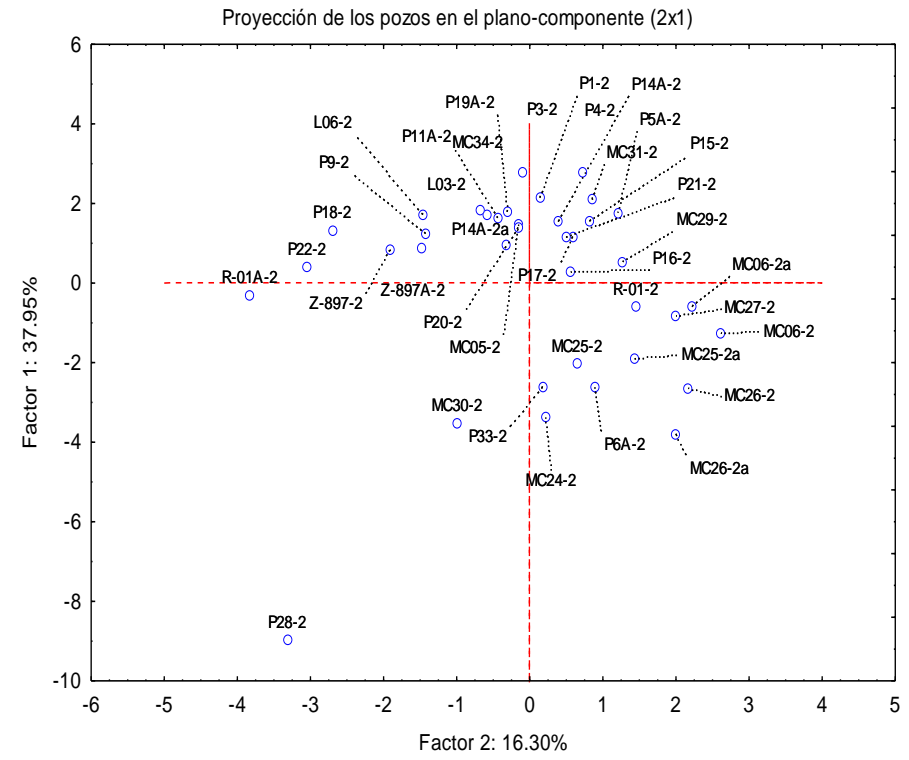
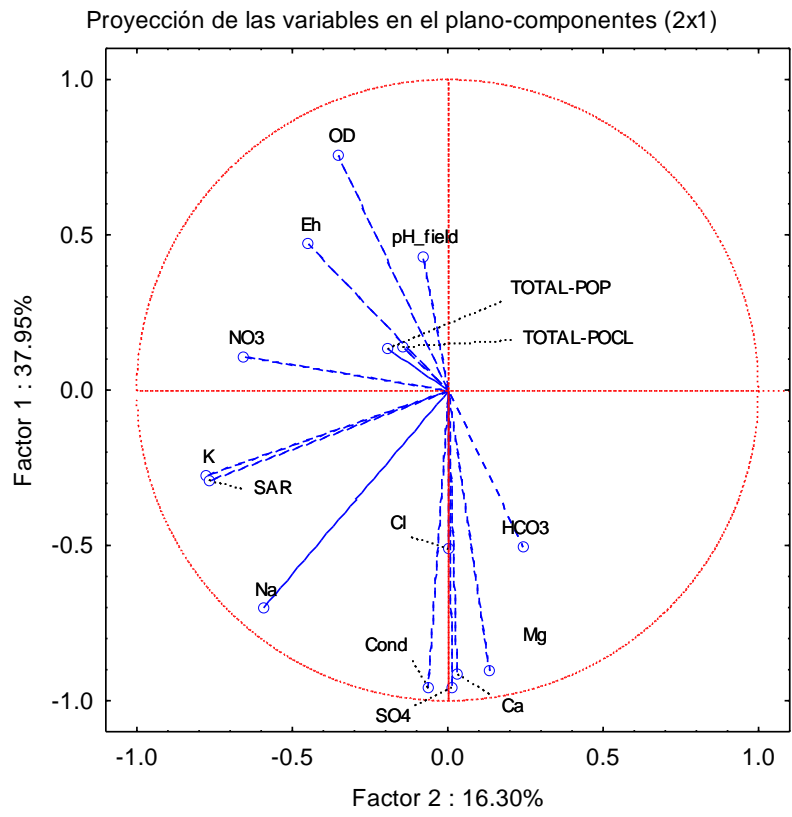


Fig. 75. Proyección de sitios de muestreo en el plano CP1-CP2, M2.

Fig. 76. Proyección de variables, plano CP1-CP2, M2

Una variable que se encuentra en CP2 es el contenido de nitratos, se observan en la figura 76 la agrupación de los pozos en los que se encontró la mayor concentración (P18, P22 y R01A) y su cercanía con el vector NO_3^- .

Proyección de las variables en el plano-factor o componente (3x1)

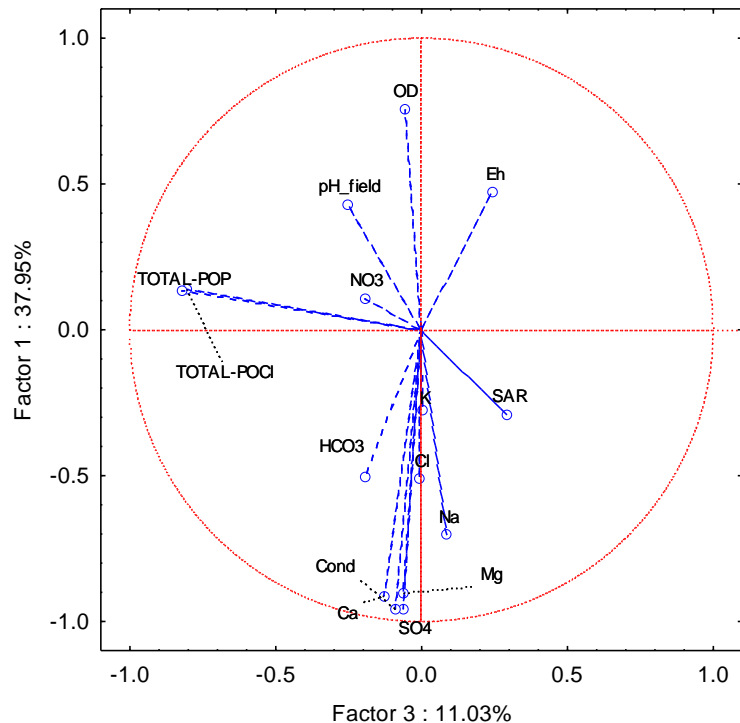
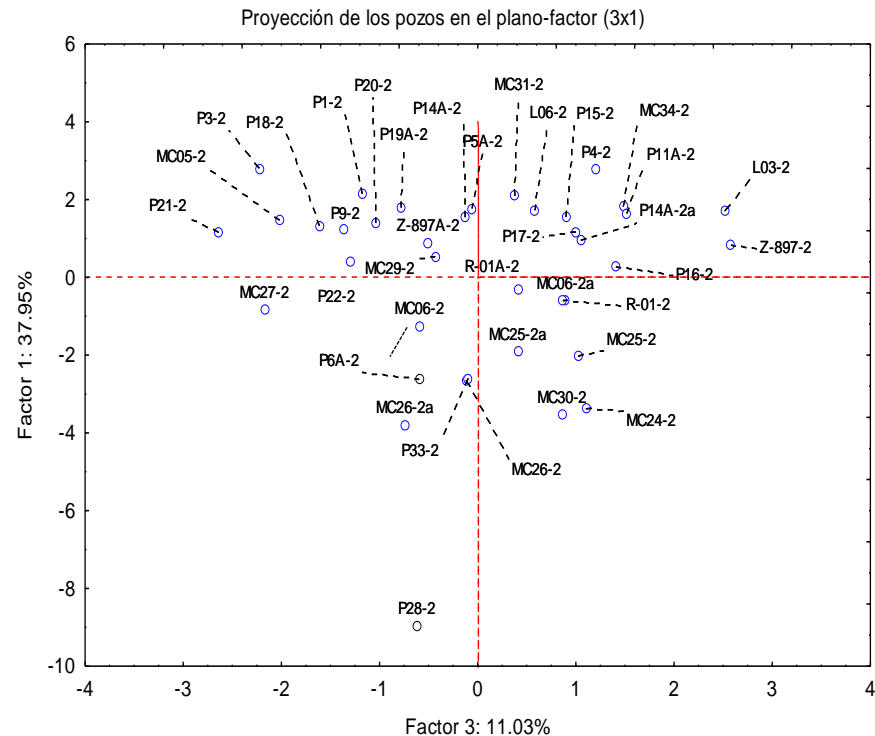


Fig. 77. Proyección de los sitios de muestreo en el plano CP3-CP1

Fig. 78. Proyección de variables, plano CP1-CP3, M2



En la figura 78 se observan los aprovechamientos agrupados de acuerdo a CP1 yCP3, por ejemplo dentro de la CP1 se encuentran los iones sulfato y calcio y se observan agrupados los pozos MC30, MC24, P6A, MC25, MC26, MC27, P33 y MC06 (agua de la familia sulfatada cálcica)., compartiendo características de la CP1, que son los iones que se encuentran de forma natural en estos aprovechamientos. La cercanía de los pozos al plano XX' de la CP3 nos indica su relación con el contenido de plaguicidas organoclorados y organofosforados, el aprovechamientos P-28 reportó valores altos de suma de plaguicidas organoclorados, sin embargo no está en el grupo de los anteriores porque las variables Conductividad eléctrica, calcio, magnesio y sulfatos agrupadas en CP1 tienen una mayor carga para explicar su comportamiento.

MUESTREO 3.

En las siguientes tablas se muestran los resultados del análisis de componentes principales para el muestreo 3, periodo en el cual se obtuvieron las menores concentraciones de POCl y POP.

Tabla 38. Eigenvalues de la matriz de correlación y estadísticos relacionados, M3

| | Eigenvalue | % Total - varianze | Acumulativo - Eigenvalue | Acumulativo - % |
|-----------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 7.036552 | 46.91035 | 7.03655 | 46.9103 |
| 2 | 2.400443 | 16.00295 | 9.43700 | 62.9133 |
| 3 | 1.862314 | 12.41543 | 11.29931 | 75.3287 |
| 4 | 1.173176 | 7.82118 | 12.47249 | 83.1499 |
| 5 | 0.792339 | 5.28226 | 13.26482 | 88.4322 |
| 6 | 0.668198 | 4.45465 | 13.93302 | 92.8868 |
| 7 | 0.418468 | 2.78979 | 14.35149 | 95.6766 |
| 8 | 0.232591 | 1.55061 | 14.58408 | 97.2272 |
| 9 | 0.175450 | 1.16967 | 14.75953 | 98.3969 |
| 10 | 0.089062 | 0.59375 | 14.84859 | 98.9906 |
| 11 | 0.065391 | 0.43594 | 14.91399 | 99.4266 |
| 12 | 0.062323 | 0.41549 | 14.97631 | 99.8421 |
| 13 | 0.019886 | 0.13258 | 14.99619 | 99.9746 |
| 14 | 0.002611 | 0.01740 | 14.99881 | 99.9920 |
| 15 | 0.001194 | 0.00796 | 15.00000 | 100.0000 |

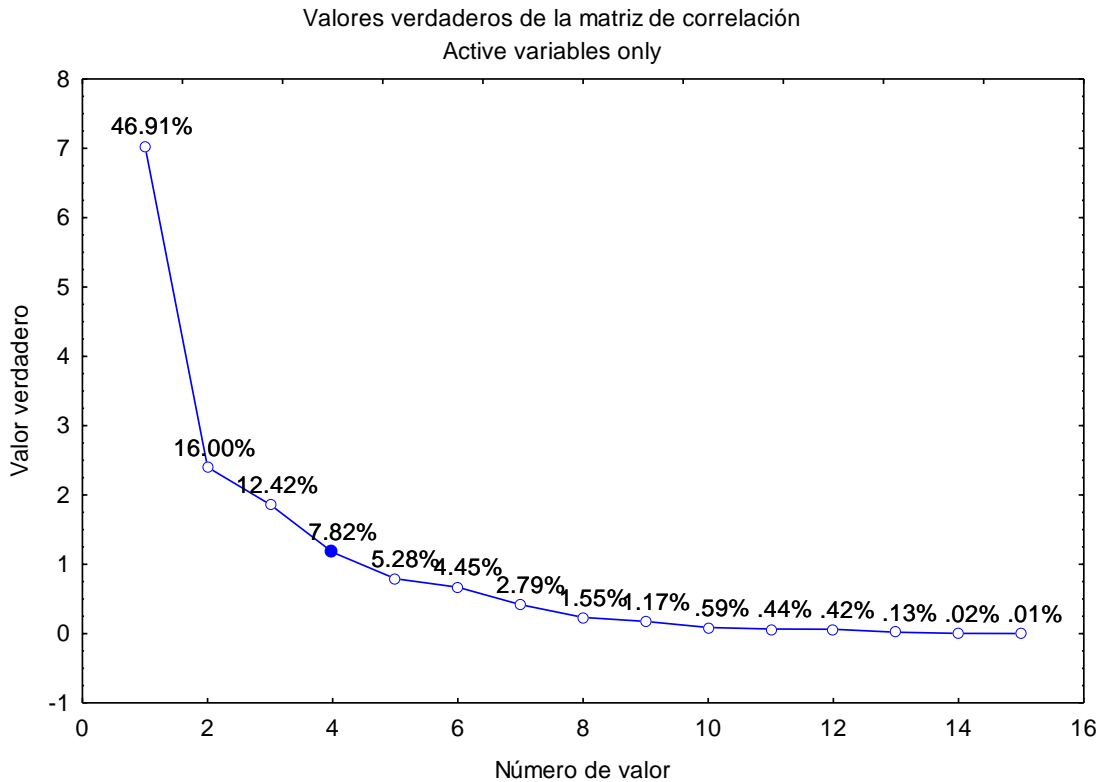


Fig. 79. Gráfico de sedimentación, M3

Tabla 39. Correlaciones factor-variable, M3
Correlaciones factor-variable (factores de carga), basados en correlación.

| | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 | Factor 4 |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| DO | -0.634724 | 0.439709 | -0.346386 | 0.348294 |
| NO3 | 0.615726 | 0.370782 | 0.012780 | 0.479265 |
| SO4 | 0.960118 | -0.203328 | -0.024397 | 0.029262 |
| HCO3 | 0.479207 | -0.374753 | 0.071312 | -0.318085 |
| Cl | 0.775303 | 0.191251 | 0.021497 | 0.436336 |
| Na | 0.840241 | 0.409509 | -0.214189 | -0.178408 |
| Ca | 0.968715 | -0.119107 | -0.002785 | 0.137896 |
| Mg | 0.883214 | -0.388784 | 0.021080 | -0.090196 |
| K | 0.573076 | 0.625680 | -0.243689 | -0.329334 |
| pH_field | -0.829725 | 0.073943 | 0.031586 | -0.039263 |
| Eh | 0.105128 | 0.638579 | 0.344717 | 0.282074 |
| Cond | 0.976761 | -0.160969 | -0.008839 | 0.062749 |
| SAR | 0.231298 | 0.756208 | -0.263607 | -0.495154 |
| TOTAL POCI | -0.061285 | 0.306787 | 0.871433 | -0.143273 |
| TOTAL POFs | 0.195675 | 0.147032 | 0.825543 | -0.107517 |

“CARACTERIZACIÓN HIDROGEOQUÍMICA Y DE PLAGUICIDAS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA EN LA ZONA AGRÍCOLA DE EL REFUGIO – CD. FERNÁNDEZ, SAN LUIS POTOSÍ”

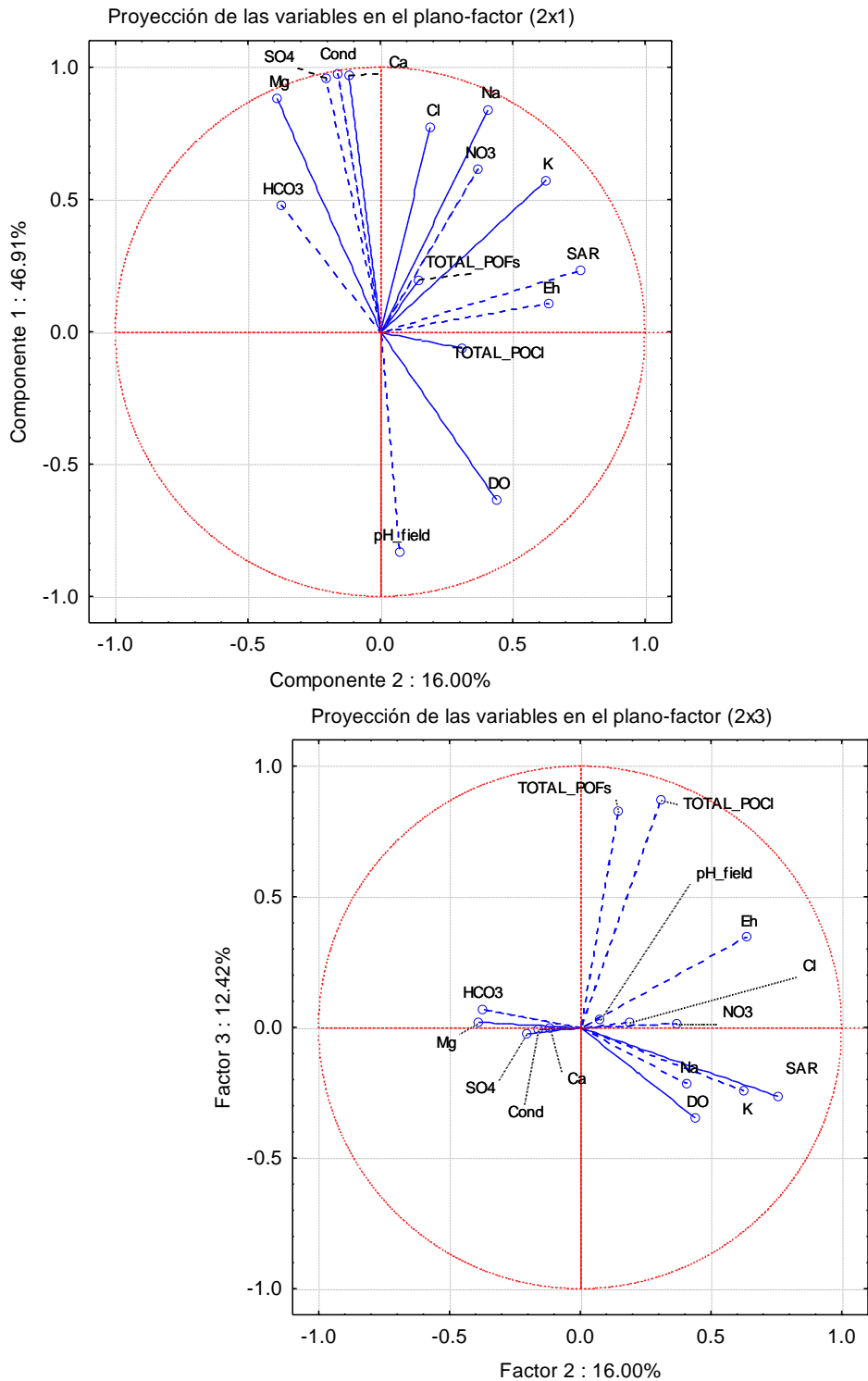


Fig. 80. Proyección de las variables en los planos (2x1) y (2x3), M3

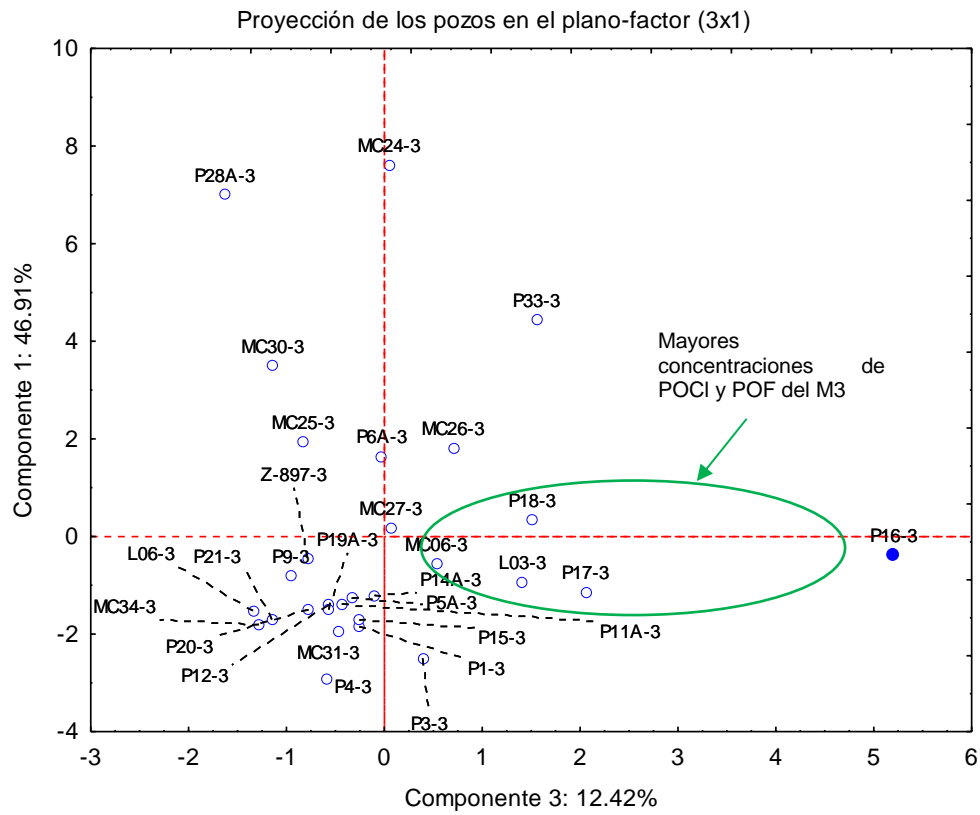


Fig. 81. Proyección de pozos en el plano-factor (3x1), M3

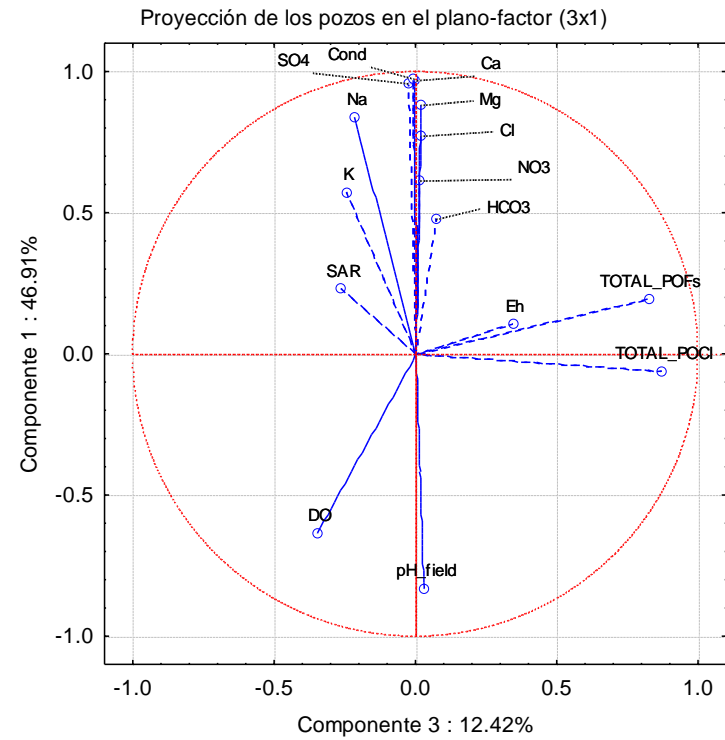


Fig. 82. Proyección de variables en el plano-factor (3x1)

CAPÍTULO VII

7. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

México tiene una obligación legal debido a ciertos instrumentos internacionales vinculantes como son el Convenio de Rotterdam, Convenio de Estocolmo y el enfoque global para la regulación de plaguicidas agrícolas de la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos), con lo cual ha adquirido compromisos en la prohibición de plaguicidas como son el aldrin, dieldrin, endrín, lindano, heptacloro, diclorodifeniltricloroetano (DDT), además de la desaparición de metabolitos como α - y β -hexaclorociclohexano por la eliminación de lindano, entre otros. Sin embargo existen otros plaguicidas que se encuentran en convenios no vinculantes o bien que ya habían sido prohibidos por la mayoría de los países (miembros de instrumentos vinculantes), pero que se siguen utilizando en otros países como México por ejemplo el metamidofós y el paratión metílico. En cuatro pozos de agua potable en la cuenca Rioverde fueron cuantificados (Planer-Friedrich, 1999) las siguientes concentraciones promedio de los plaguicidas α -HCH (α -lindano): 0.1890 $\mu\text{g/l}$, heptacloro: 0.1338 $\mu\text{g/l}$, aldrin: entre 0.1468 $\mu\text{g/l}$ y 0.6460 $\mu\text{g/l}$ (utilizando cromatografía de gases con detector de captura de electrones y cromatografía de gases con espectroscopia de masas respectivamente), dieldrin: 0.2318 $\mu\text{g/l}$, endrin: 0.1373 $\mu\text{g/l}$, suma de DDT y DDD entre 2.1300 $\mu\text{g/l}$ y 3.7337 $\mu\text{g/l}$ dependiendo del método de análisis (GC-ECD o GC-MS) y en este estudio se encontraron concentraciones de heptacloro: 0.1195 $\mu\text{g/l}$ (y epóxido de heptacloro: 0.0422 $\mu\text{g/l}$), aldrin: no se encontró a concentraciones mayores al límite de detección, dieldrin: 0.1880 $\mu\text{g/l}$, endrin: 0.0136 $\mu\text{g/l}$ (y endrin aldehído 0.0254 $\mu\text{g/l}$), DDT: 0.2490 $\mu\text{g/l}$ y DDD: 0.0888 $\mu\text{g/l}$; por lo que se observa que aún cuando el DDT se ha prohibido en México desde 1990, se continúa encontrando pero a concentraciones menores y con cambios en la relación DDT:DDE:DDD en los diferentes periodos de muestreo. Se podría decir que el contenido de heptacloro ha disminuido, pero al considerar a su epóxido como producto de su degradación, la suma de ambos representa un aumento aproximado del 20%. Las concentraciones de los plaguicidas organoclorados aldrin, dieldrin y endrin han disminuido. De acuerdo a datos reportados por COFEPRIS en 2002, la persistencia de plaguicidas en suelo es para aldrin 11.04 años, dieldrin 6.5 años, endrín 13 años, DDT 11 años (o hasta 30 años), lo que sugiere a partir de los resultados anteriores que la aplicación de estos plaguicidas no se ha eliminado completamente o bien su persistencia es mayor.

Giácoman et al. (2018) mencionan el transporte de plaguicidas a través de un medio cárstico característico de la región de Yucatán, en ese estudio se encontró que los contaminantes depositados en el suelo viajan rápidamente hacia el acuífero a través de los poros y las fracturas característicos de este medio. En el acuífero de la zona de estudio también existe un medio cárstico profundo, pero el espesor del medio granular, la localización de los pozos y las características del tipo de suelo reportado para la región de Rioverde y Ciudad Fernández, principalmente Leptosol y Phaeozem (suelo poroso, rico en humus), han ayudado a retener y permitir que por

medio de las condiciones existentes los contaminantes puedan ser degradados biológicamente o bien retenidos durante un tiempo mayor a su tiempo de vida media.

CONCLUSIONES

En la región agrícola de El Refugio, Ciudad Fernández, se detectaron zonas con pozos de abastecimientos público urbano que presentan concentraciones de nitratos superiores a lo establecido por la NOM-127-SSA1-1994 y zonas con pozos que presentaron concentraciones superiores a lo que se consideró como la línea base de afectación de contaminación por nitratos debida a actividades antropogénicas. Estas zonas evolucionaron de octubre de 2017 a octubre de 2018, por lo que se sugiere un sistema de flujo de agua subterránea dinámico, que responde rápidamente a la recarga natural e inducida a partir de los retornos de riego.

Se plantea como fuentes de contaminación difusa que afectan la calidad del agua subterránea el uso de plaguicidas y fertilizantes en zonas agrícolas, irrigación con agua subterránea, flujos de retorno de riego, descarga no planificada en el subsuelo de plaguicidas provenientes de tiraderos de envases, de norias abandonadas y del proceso de preparación/aplicación/limpieza de los mismos.

De acuerdo a las características hidrogeoquímicas que presenta el agua subterránea, en la zona de estudio existe agua de buena calidad; sin embargo en lo que se refiere a contaminantes orgánicos, en este trabajo ya se cuantificaron y se reportan plaguicidas organoclorados y organofosforados como son el dieldrin encontrado en un 47.2% de los aprovechamientos monitoreados sólo para el muestreo 2 y todos se encuentran por arriba de lo que establece la NOM-127-SSA1-1994, además heptacloro a $C > 0.03$ mg/l en uno de los aprovechamientos del mismo muestreo; dependiendo de la época de muestreo se encontró O,O,O-trietilfosforotioato en 2.8% a 41.2% de los aprovechamientos, metil paratión en 2.8 % a 31.0%, diazinon en 13.9 % a 30.3%, paratión en 6.1 % a 50%, gama-clordano en 8.3% a 15.2%, endosulfan-I en 2.8% a 18.2%, y sulfato de endosulfan en 3.0% a 50% entre otros; que si bien la mayoría no se encuentran por arriba de los límites permisibles de calidad establecidos por la NOM-127-SSA1-1994 de agua para uso y consumo humano, es necesario tomar medidas para evitar agravar la contaminación de aguas subterráneas por el uso indiscriminado de plaguicidas. Debe considerarse además, la mayor dificultad que se tendría en procesos de limpieza de agua subterránea comparada con los procesos ya de por sí complicados para el tratamiento de aguas superficiales.

Las condiciones de precipitación juegan un papel importante en la distribución de plaguicidas en el agua subterránea como lo indican los resultados de este trabajo.

Los datos obtenidos en este estudio son útiles como primer paso para realizar la simulación inversa y proponer los procesos geoquímicos para realizar las reacciones en retroceso para obtener la disolución inicial, ya que se tienen el modelo hidrogeológico y datos de aprovechamientos que por sus características químicas pueden considerarse como miembros extremos.

En esta zona de estudio la presencia de diferentes unidades geológicas ha contribuido hasta ahora a la protección de la calidad del agua subterránea, sin embargo es necesario realizar estudios sobre los mecanismos de transporte y degradación de los plaguicidas en el suelo y el agua de la región para apoyar en la toma de decisiones y mejor aprovechamiento del recurso agua.

Para contribuir con la protección a la salud humana y el cuidado al medio ambiente, se requiere tomar medidas para frenar el uso indiscriminado de plaguicidas en la agricultura de México impulsando el manejo agroecológico para realizar un control eficiente de plagas con el uso de prácticas culturales así como la investigación y manejo de los mecanismos naturales de defensa de los cultivos. Si se continúa con el monitoreo y obtención de concentraciones elevadas de plaguicidas y residuos de fertilizantes en el agua extraída de los pozos de la región, la medida más sencilla para protección de la salud humana sería la clausura de los mismos, una medida precautoria sería considerar el establecimiento de zonas de protección de aguas subterráneas que alimentan pozos de abastecimiento, estableciendo regulaciones que impliquen la prohibición del uso de plaguicidas u otros contaminantes cercanos a esa zona, así como evitar el establecimiento de sitios de contención de recipientes vacíos de plaguicidas, granjas cercanas u otras actividades antropogénicas que pudiesen poner en riesgo la zona de protección.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

AGROANALISIS AC. (2009). *LA FAO EN MÉXICO*. México.

Alvarado H. D., Y. E. (2013). assessment of Exposure to Organochlorine Pesticides and Levels of DNA Damage in Mother-Infant Pairs of an Agrarian Community. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 54, 99-111.

Appelo, C.; Postma, D. (2007). *Groundwater and pollution*. Amsterdam: A.A. Balkema Publishers.

Ballín-Cortés, J., Cardona-Benavides, A., & Cisneros-Almazán, R. (2004). *Evaluación del Impacto agrícola sobre el agua subterránea de la zona de Rioverde, S.L.P.* San Luis Potosí, S.L.P., México.

Cardona, B. A. (2008). Combined use of indicators to evaluate waste-water contamination to local flow systems in semi-arid regions: San Luis Potosí, México.

Cardona, B. A. (25-27 de junio de 2003). Contaminación difusa del agua subterránea; causas y efectos identificados en algunos acuíferos de la República Mexicana. *Memorias del Simposio Internacional Agua dulce y Desarrollo sustentable, UASLP*. San Luis Potosí, S.L.P., México.

Cardona Benavides, A., Carrillo Rivera, J., Castro Larragoitia, Graniel Castro, E. (2008). Combined use of indicators to evaluate waste-water contamination to local flow systems in semi-arid regions: San Luis Potosi, Mexico. En M. A. J. Joel Carrillo Rivera, *Groundwater Flow Understanding from Local to Regional Scale* (págs. 85-105). London: CRC Press.

Carrillo Rivera J.J., P. A. (2013). Definition of groundwater recharge and discharge zones through surface indicators: Centre-South of the Mesa Central, Mexico. *Science Direct*, 18-32.

Charcas, H. S., & Olivares, E. S. (2002). Agua de riego en la región Rioverde, San Luis Potosí, México. *Ingeniería Hdráulica en México, XVII*, 37-56.

C. N. A. (2012). *Programa Hídrico Regional Visión 2030, Regió Hidrológico-Administrativa IX Golfo Norte*. México: Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.

Commission for Environmental Cooperation. (2009). *A compilation and classification of unpublished scientific information on persistent, bioaccumulative toxic substances in Mexico*. Montreal: cec.org.

CONAGUA, Comisión Nacional del Agua. (2018). *Estadísticas del Agua en México*. México: Coordinación General de Comunicación y Cultura del Agua de la Comisión Nacional del Agua.

CONAGUA, Comisión Nacional del Agua. (2015). *Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Río Verde (2415), Estado de San Luis Potosí*. México: Diario Oficial de la Federación.

Custodio, E., & Llamas, M. R. (1996). *Hidrología Subterránea* (2a. ed., Vol. II). Barcelona: Ediciones Omega.

Lacorte, S.; Barceló, D. (1996). Determination of parts per trillion levels of organophosphorus pesticides in groundwater by automated on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry using positive and negative . *Analytical Chemistry*, 1:68(15) 2464-70.

Domínguez, J.; Carrillo-Rivera, J. (2007). El agua subterránea como elemento de debate en la historia de México. *Congreso Internacional Hacia la conmemoración del Bicentenario de la Independencia y el Centenario de la Revolución Mexicana. Retos y perspectivas*. (págs. 1-29). México: UNAM.

E. D., O. (1996). Control of water pollution from agriculture. . *FAO, irrigation and and Drainaje*, 111.

Giácoman, G., Lizarraga, I., Ponce, C., González, A. (2018). Presence of DDT and Lindane in a Karstic Groundwater Aquifer in Yucatan, Mexico. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 68-78.

García, H. J.; Leyva, M. J.; Martínez, R. I.; Hernández, O. M. (2018). Estado actual de la investigación sobre plaguicidas en México. *Revista Int. Contaminación Ambiental*, 34, 29-60.

Goel, P. K. (2016). *Water pollution, Causes, effects and Control*. New Age International Publishers.

Hair, J., Anderson, R., Tatham, R., & Black, W. (2007). *Análisis Multivariante*. Madrid: Pearson Prentice Hall.

Hiscock, K. (2005). *Hydrogeology, Principles and Practice*. UK: Blackwell, Publishing.

INEGI. (2009). *Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos, Ciudad Fernández, San Luis Potosí, clave geoestadística 24011*. San Luis Potosí: INEGI.

Jiménez, E. U. (1995), *Análisis de datos. Series temporales y Análisis multivariante*. Madrid: Ed. AC.

Kegley S. E., Hill B. R., Orme S., Choi A.H. (2016). *Pesticide Action Network, Pesticide Database*. San Francisco.

Lorenzo-Flores, A., Giacomán-Vallejos, G., & Ponce-Caballero, M. (Jan de 2017). Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karsy landscape of northwestern Yucatan. *Chemosphere*, 166, 292-299.

Merkel, B. J., & Planer-Friedrich, B. (2005). *Groundwater geochemistry*. Nueva York: Springer.

Ongley, E. D. (1997). Lucha contra la contaminación agrícola de los recursos hídricos. *Cuadernos técnicos de la FAO.*, 111. Canadá: GEMS/Water Collaborating Centre Canada Centre for Inland Waters.

Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. (2008). *Base referencial mundial del recurso suelo*. Roma: División de comunicación FAO.

Organización Mundial de la Salud, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2014). *Código Internacional de Conducta para la Gestión de Plaguicidas*. Roma.

PAN International. (2018). *PAN International List of Highly Hazardous Pesticides*. Hamburg.

Perez, N. E., Acevedo, A. T., & Maldonado, I. P. (2007). Organochlorine pesticides exposure in children from the agriculture zone of San Luis Potosí, México. *Epidemiology*, p S177.

Planer-Friedrich, B. (1999). Hydrogeological and hydrochemical investigations in the Rioverde basin, Mexico. San Luis Potosí, México.

Price, M. (2003). *Agua Subterránea*. México: Limusa.

Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A. C. (RAPAM). (2017). *Los Plaguicidas altamente peligrosos en México*. México.

Rosales, A.; Pineda, A. P.; COFEPRIS. (2002). *Introducción Catálogo oficial de plaguicidas*. México.

Secretaría de Ecología y Gestión Ambiental, Dirección de Ordenamiento Ecológico, S.L.P. (2000). *Plan de Ordenamiento ecológico del Valle de Rioverde y Ciudad Fernández*. Rioverde-Ciudad Fernández, San Luis Potosí.

Servicio Geológico Mexicano, SGM. Secretaría de Economía (2001). Carta Geológico-Minera, El Refugio, F14C16, San Luis Potosí.

Tóth, J. (1999). Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. *Hydrogeology Journal*, 7, 1-14.

Vandecasteele, K. (2000). Identification and Quantification of 77 pesticides in groundwater using solid phase coupled to liquid-liquid microextraction and Reverse-phase Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, 72, 3093-3101.

Velasco, A.; Hernández, S.; Ramírez, M.; Ortiz, I.(2014). Detection of residual organochlorine and organophosphorus pesticides in agricultura soil in Rio Verde region of San Luis Potosi, Mexico. *Journal of Environmental Science and Health*. 49, 498-504.

Weyer, P.; Hallberg, G.; Kantamneni, J. (2001). Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women´s health study. *Epidemiology*, 12(3):327-38.

Wilcox, L.V. (1962). *Classification and use of irrigation waters*. Washington, D.C.: U.S. Department of Agriculture.

Wolfe, A., Patz, J. (2002). Reactive nitrogen and human health: acute and long-term implications. *Ambio*, 31(2):120-5.

APÉNDICES

- I. CONTENIDO DE ELEMENTOS TRAZA**
- II. CONTENIDO DE PLAGUICIDAS ORGANOCOLORADOS Y ORGANOFOSFORADOS**
- III. ESPECTROS DE MASAS DE PLAGUICIDAS.**
- IV. MATRICES DE CORRELACIÓN, ACP**
- V. HOJAS DE CAMPO**