



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**COMPORTAMIENTO FISCOQUÍMICO E
HIDROGEOQUÍMICO DEL AGUA DEL ACUÍFERO
DEL VALLE DE TOLUCA Y SU IMPACTO EN LA
CALIDAD DE AGUA DE CONSUMO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTORA
EN CIENCIAS AMBIENTALES

Presenta:

M en CA Reyna María Guadalupe Fonseca Montes de Oca

Directores de Tesis:

Dra. Verónica Martínez Miranda

Dr. José Alfredo Ramos Leal

Dr. Marcos José Solache Ríos



Enero 2019

Agradecimientos

Agradezco, a la Universidad Autónoma del Estado de México por el permiso otorgado para la realización de este proyecto Doctoral y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por la beca otorgada.

Contenido	i
Resumen	1
Abstract	3
1. Introducción	5
1.1 Generalidades	5
1.2 Hidrogeoquímica	6
1.2.1 Procesos hidrogeoquímicos	6
1.2.2 Modelación hidrogeoquímica	10
1.2.3 Composición química del agua subterránea	10
1.2.3.1 Constituyentes químicos disueltos en el agua subterránea	11
1.2.3.2 Constituyentes mayoritarios	12
1.2.3.3 Constituyentes minoritarios	12
1.2.3.4 Constituyentes traza	13
1.3 Calidad del agua subterránea	13
1.3.1 Contaminación del agua	14
1.3.2 Nutrientes en el agua de consumo	15
1.3.2.1 Compuestos de fósforo	17
1.3.2.2 Compuestos de nitrógeno	17
1.3.2.3 Metales y metaloides en el agua	18
1.3.2.3.1 Arsénico (As)	19
1.3.2.3.2 Metales pesados	19
1.4 Riesgo a la salud	20
1.5 Alternativas de solución	21
1.6 Revisión del Estado del Arte	21
1.6.1 Identificación de procesos hidrogeoquímicos	22
1.6.2 Contaminación del agua	22
1.7 Trabajos realizados en la zona de estudio	23
2. Contribución científica	27
3. Hipótesis y Objetivos	28
4. Justificación contextual y científica	29
5. Zona de estudio	30
5.1 Acuífero del Valle de Toluca	30

5.2 Ubicación	31
5.3 Características generales	32
6. Metodología	34
6.1 Reconocimiento de la zona de estudio, selección y ubicación de pozos	33
6.2 Muestreo	35
6.3 Determinaciones <i>in situ</i>	35
6.4 Análisis de parámetros en el laboratorio	36
6.4.1 Acidez	36
6.4.2 Alcalinidad	36
6.4.3 Dureza	37
6.4.4 Cloruros	37
6.4.5 Fluoruros	38
6.4.6 Fosfatos	38
6.4.7 N-nitratos	38
6.4.8 N-nitritos y N-amoniacal	38
6.4.9 Sulfatos	39
6.5 Evaluación de resultados hidrogeoquímicos	39
6.6 Análisis estadístico	39
6.7 Tratamiento y control de la contaminación	40
6.7.1 Control de la actividad y movilidad de iones fosfato	40
7. Resultados	42
7.1 Artículo aceptado “Chemical Activity Relation of Phosphorus and Nitrogen Presence in Trace Elements Incorporation into Underground Water”	43
7.2 Artículo enviado “Modificación de la abundancia relativa de constituyentes disueltos en el agua de consumo por contaminación orgánica”	76
7.3 Artículo “Efecto de los procesos hidrquímicos y de la actividad antropogénica en la composición química del agua subterránea”	95
8. Discusión general de resultados	115
9. Conclusiones	124
10.Referencias bibliográficas	125
11.Anexos	130

Tablas

Tabla 1 Abundancia relativa de constituyentes disueltos en el agua subterránea	11
Tabla 2 Determinación de parámetros fisicoquímicos en el agua	36
Tabla 3 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 69 pozos	115
Tabla 4 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 15 pozos, primer muestreo	117
Tabla 5 Resultados del análisis elemental de los 15 pozos, primer muestreo	118
Tabla 6 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 15 pozos, segundo muestreo	119
Tabla 7 Resultados del análisis elemental de los 15 pozos, segundo muestreo	120
Tabla 8. Resultados de especies nitrogenadas, fosfatos y sulfatos en el pozo de Santiago Tianguistenco	123

Figuras

Figura 1 Representación gráfica de Diagrama de Piper	8
Figura 2 Representación gráfica de Diagrama de Stiff	8
Figura 3 Representación gráfica de Diagrama de Mifflin	9
Figura 4 Representación gráfica de diagramas de dispersión	9
Figura 5 El "modelo de bicapa de Wershaw" de las interacciones órgano-	16
Figura 6 Interacciones del material orgánico con los minerales	16
Figura 7 Acuífero del Valle de Toluca	31
Figura 8. Mapa hidrogeológico del acuífero del Valle de Toluca	33
Figura 9. Mapa de ubicación de los pozos seleccionados en el Valle de Toluca	34
Figura 10. Diagrama de Piper, a) primer muestreo, b) segundo muestreo	121

La calidad y disponibilidad del agua influyen de manera importante en el crecimiento económico y, en el desarrollo sostenible de los países. Un tercio de la población mundial emplea el agua subterránea para uso y consumo humano, su abastecimiento se basa en localizar la zona en la cual las condiciones y la calidad del agua permitan la ubicación de pozos profundos. En México, de los 653 acuíferos registrados, 105 localizados en el sector norte y central de la República se encuentran en condición de explotación excesiva. La extracción intensiva en el sector central se debe en parte, a la alta densidad poblacional y a su acelerado crecimiento industrial, tal es el caso del acuífero del valle de Toluca; en el cual, por diversas actividades antropogénicas, se ha observado el deterioro de la calidad y cantidad del agua subterránea destinada al uso y consumo humano.

La determinación de cloro residual *in situ* antes del proceso de cloración, el análisis de nitrógeno amoniacal y el análisis del contenido de iones fosfato en las muestras de agua, permitió identificar una fuente puntual de contaminación antropogénica, en la zona de estudio, con lo cual se observó que la presencia de especies de nitrógeno y fósforo, derivados de la mineralización de la materia orgánica presente en el agua; que además, actúan como agentes desencadenantes que favorecen la incorporación de elementos traza: As (0.014-0.020 mgL⁻¹), Fe (0.020-1.14 mgL⁻¹), Mn (0.007-0.254 mgL⁻¹), Ni (0.002-0.0141 mgL⁻¹), Zn (0.009-0.459 mgL⁻¹), and Pb (0.009-0.0170 mgL⁻¹). Las correlaciones significativas entre el P y los cationes Ca²⁺ (0.844) > Na⁺ (0.720) > Mg²⁺ (0.694) > K⁺ (0.60) señalan que la materia orgánica antropogénica propicia cambios en la abundancia relativa de los constituyentes primarios, secundarios y traza del agua subterránea. El estudio hidrogeoquímico mostró que el agua de la zona de estudio es del tipo Ca-HCO₃, influenciada por un proceso de recarga reciente que da como resultado la disolución de silicatos; así como, y, el intercambio iónico reversible, como los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la calidad del agua.

La presencia de materia orgánica nitrogenada y fosfatada en el agua potable, generada por actividades antropogénicas, representa un riesgo a la salud humana; ya que, los nitratos, cloruros, sulfatos y la actividad química del fósforo, favorecen la incorporación de elementos traza (metales pesados y metaloides) considerados cancerígenos y al mismo tiempo, en el caso de los fosfatos y sulfatos, su precipitación junto con los cationes divalentes (Ca^{2+} y Mg^{2+}); además, propician en el agua subterránea empleada para uso y consumo humano, una deficiencia de minerales esenciales que puede repercutir en la salud de los habitantes de la zona por el desarrollo de enfermedades cardiovasculares.

The quality and availability of water have an important influence on economic growth and on the sustainable development of countries. One third of the world's population uses groundwater for human use and consumption, the supply is mainly based on locating the area in which the conditions and the quality of the water allow the location of deep wells. In Mexico, of the 653 aquifers registered, 105 located in the north and Central Sector of the Republic, are in a condition of excessive exploitation. The intensive extraction in the central sector is due in part to the high population density and to its accelerated industrial growth, such is the case of the aquifer of the valley of Toluca which, for various anthropogenic activities, has been observed the deterioration of the quality and quantity of groundwater intended for human use and consumption.

To include the determination of residual chlorine in situ, before the chlorination process, the analysis of ammoniacal nitrogen and the analysis of the content of phosphate ions in the water samples allowed to identify a source of specific anthropogenic contamination in the area of study, thus it was observed that the presence of nutrients of nitrogen and phosphorus, derived from the mineralization of the organic matter, present in the Water Act as trigger agents that favor the incorporation of trace elements as As (0.014-0.020 mgL⁻¹), Fe (0.020-1.14 mgL⁻¹), Mn (0.007-0.254 mgL⁻¹), Ni (0.002-0.0141 mgL⁻¹), Zn (0.009-0.459 mgL⁻¹), and Pb (0.009-0.0170 mgL⁻¹). The significant correlations between the P and the cations Ca²⁺ (0.844) > Na⁺ (0.720) > Mg²⁺ (0.694) > K⁺ (0.60) indicate that anthropogenic organic matter promotes changes in the relative abundance of primary constituents, secondary and trace groundwater. The Hydrogeochemical study indicated that the water of the zone is of the type Ca-HCO₃ influenced by a process of recent recharge and that is the dissolution of silicates and the reversible ionic exchange the main hydrogeochemical processes that control the quality of the water.

The presence of nitrogenous and phosphated organic matter, generated by anthropogenic activities, in drinking water represents a risk to human health, since nitrates, chlorides, sulphates and the chemical activity of phosphorus favors the incorporation of Trace elements (heavy metals and metalloids) considered carcinogenic and at the same time, in the case of phosphates and sulphates, they may precipitate along with divalent cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}) and precipitate, in the groundwater used for human use and consumption, a deficiency of essential minerals which can affect the health of the inhabitants of the area by the development of cardiovascular diseases.

1.1 Generalidades

El agua subterránea es un recurso finito bajo presiones externas continuas, su actual uso insostenible amenaza la resiliencia de los sistemas acuíferos y su capacidad de proporcionar una fuente de agua a largo plazo (Richey et al. 2015). El agua subterránea, se origina por la precipitación atmosférica, y por infiltración directa en forma de lluvia o indirectamente a través de ríos, lagos o canales (Zhao et al. 2010; Champman 1996), adquiere su composición química mediante un proceso complejo, donde además de los principios fisicoquímicos involucrados intervienen factores relacionados con el cambio climático, la vegetación, pendiente topográfica, los tipos de rocas y suelos, ciclo hidrogeológico y finalmente, los cambios antropogénicos (actividades urbanas, industriales y agrícolas) en el área de captación. De esta forma los solutos son incorporados al agua por la meteorización de rocas, es decir, que por un proceso de disolución, los iones de la red cristalina interactúan con las moléculas polarizadas del agua incorporándose los iones de la fase sólida a la fase líquida (Figueiredo et al. 2012, Huang et al. 2012).

La migración de los compuestos disueltos o en estado iónico depende esencialmente de la infiltración del agua superficial en el suelo y su entorno, lo que da finalmente como resultado la composición química del agua, misma que varía dependiendo de procesos dinámicos cambiantes en tiempo y espacio (intercambio iónico, oxido-reducción, disolución, precipitación, mezcla) a los que está sometida el agua subterránea (Figueiredo et al. 2012; Huang et al. 2012). La mineralización del agua puede reflejarse en la conductividad eléctrica (sólidos disueltos), dado que conjuga cationes: sodio, potasio, calcio, magnesio; así como, aniones: bicarbonatos, sulfatos, cloruros, carbonatos, principalmente. La hidroquímica y la hidrogeoquímica se basan en la determinación de parámetros físicoquímicos del agua y tienen como objetivo conocer su idoneidad para los diversos usos requeridos (Eggenkamp y Marques, 2013; Corniello y Ducci, 2014).

1.2 Hidrogeoquímica

La hidrogeoquímica se emplea, comúnmente, para determinar las posibles reacciones químicas en el agua subterránea a lo largo de una trayectoria de flujo, identificar la evolución del agua subterránea y la recarga del acuífero, clasificar las aguas subterráneas en función del caudal, ruta y tiempo de residencia, evaluar problemas de salinidad por inclusión de agua de mar al agua subterránea y, evaluar el impacto de la actividad microbiana, fertilizantes químicos y actividades antropogénicas. Con esta información es posible establecer la evolución del acuífero en el tiempo y el espacio, evaluar la vulnerabilidad, detectar afectaciones y establecer medidas correctoras, para contribuir a una mejor gestión de los recursos hídricos. La hidrogeoquímica, también identifica procesos como la meteorización, erosión, sorción, redox y procesos de intercambio que controlan la transformación geoquímica del recurso hídrico. Existen diferentes sistemas de clasificación del agua, dependiendo el propósito y uso del agua, algunas de ellas se basan en parámetros hidrogeoquímicos, otras en el empleo de factores hidrológicos, cloruros y alcalinidad y, en segundo nivel tomando en cuenta los principales cationes y aniones (Jasmin y Mallikarjuna 2014, Litaor et al. 2010, García-Hidalgo et al. 2012).

1.2.1 Procesos hidrogeoquímicos

La evolución química del agua subterránea se lleva a cabo por la interacción de ésta con los minerales del acuífero o por la mezcla entre diferentes depósitos de agua subterránea a lo largo de la trayectoria del flujo en el subsuelo. El agua natural está sometida a procesos geoquímicos que influyen en su calidad, los aniones, cationes y elementos permiten clasificarla en familias de agua; así como, identificar el tipo de rocas con las cuales interactúa y el tipo de procesos que ha llevado a su evolución. (Reddy y Kumar 2010, Morán-Ramírez 2016).

Los procesos hidrogeoquímicos son responsables de variaciones de la calidad del agua subterránea en forma espacial y estacional. La meteorización química, intercambio de cationes, evaporación, precipitación, intercambio iónico, salinización, disolución y las

actividades antropogénicas, son los procesos hidrogeoquímicos más comunes que controlan la química del agua subterránea, mediante la interpretación de diversos métodos gráficos y el cálculo de índices se puede determinar e identificar estos procesos (Reddy y Kumar 2010). Un alto contenido de Na^+ indica la alteración de silicatos potenciada por una evapotranspiración; e intercambio iónico, mientras que, la incorporación de Cl^- es el resultado de un proceso de evaporación, contribución de Ca^{2+} y Mg^{2+} puede deberse a la disolución de dolomita y al intercambio iónico de SO_4^{2-} - HCO_3^- en el agua subterránea (Nyanduko et al. 2015).

Las variaciones hidroquímicas en el agua están relacionadas con el tipo de la roca madre. La química del agua subterránea está influenciada por la interacción agua-roca y la mineralogía del material del acuífero; mientras que, la hidráulica del acuífero desempeña un papel limitado en los procesos hidrogeoquímicos (Woldemariyam y Ayenew 2016). La clasificación mineral del agua se basa generalmente en la salinidad, en los principales cationes y aniones y, en la presencia de componentes potencialmente peligrosos. La composición química de un cuerpo de agua puede analizarse mediante técnicas estadísticas ambientales como análisis multivariado, que permita clasificar y modelar la información, revelando la tendencia en el tiempo e identifica la contribución de los valores analíticos obtenidos (Edmunds y Bogush, 2012). Para caracterizar y clasificar el agua se analiza el contenido de aniones y cationes, los cuales se representan en los denominados diagramas hidrogeoquímicos: diagrama de Piper, diagrama de Stiff, diagrama de Mifflin, diagramas de dispersión, mediante los cuales se identifican procesos de evolución del agua subterránea e interacciones agua-roca (Morán-Ramírez et al. 2016).

Diagrama de Piper

El diagrama de Piper está formado por dos triángulos equiláteros donde se representan la composición aniónica ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$; SO_4^{2-} ; $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) y catiónica ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$; Ca^{2+} ; Mg^{2+}) del agua y un campo central romboidal que muestra la composición del agua deducida a partir de los iones (figura 1). Este diagrama permite apreciar la evolución hidroquímica del agua y relacionar las facies hidrogeoquímicas.

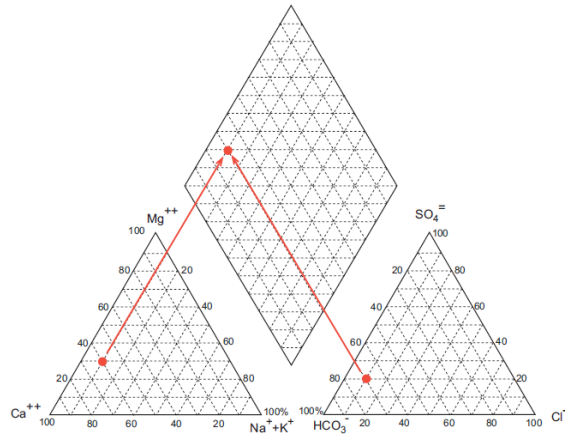


Figura 1. Representación gráfica del Diagrama de Piper

Diagrama de Stiff

La representación espacial del agua se realiza mediante gráficos de Stiff (figura 2), constituidos por polígonos que unen las concentraciones de cada ion representadas sobre semirrectas paralelas. La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua. Al enlazar los polígonos obtenidos con el mapa de la zona estudiada se visualiza la variación espacial de los tipos de agua encontrados. Consiste en cuatro rectas paralelas igualmente espaciadas, cortadas por una normal central, que separa los campos de cationes y aniones (García-Hidalgo et al. 2012).

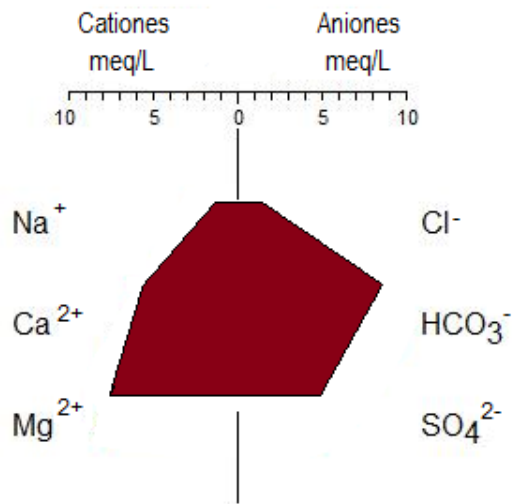
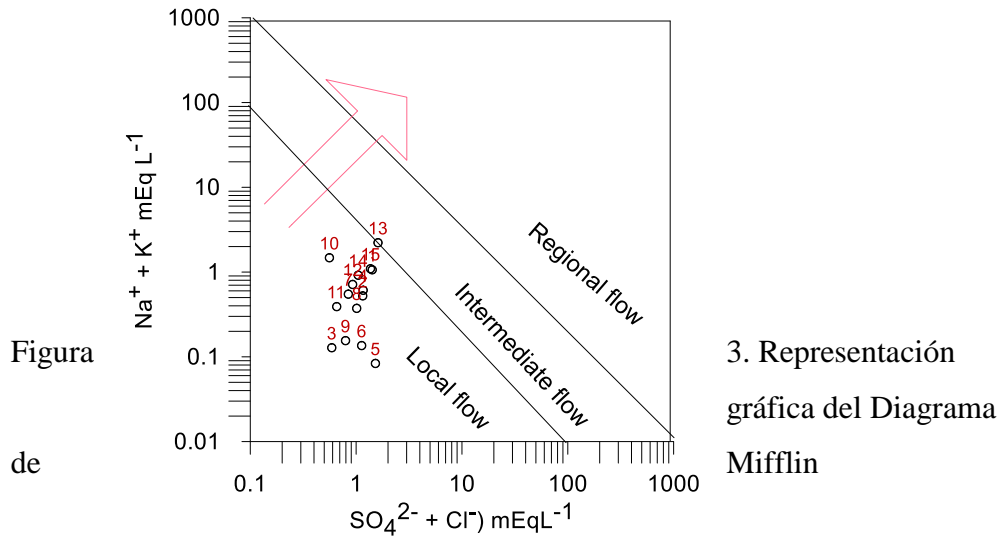


Figura 2. Representación gráfica del Diagrama de Stiff

Diagrama de Mifflin

El diagrama de Mifflin ilustra una clasificación de las muestras basada en la creciente concentración de los iones Na^+ , K^+ , Cl^- y SO_4^{2-} a lo largo del flujo. La clasificación muestra puntos regionales, los cuales corresponde a la descarga en un sistema regional, mientras que, los puntos locales e intermedios se caracterizan por el flujo de descarga de un sistema que limita a las cuencas hidrográficas.



Diagramas de Dispersión

Los diagramas de dispersión permiten llevar a cabo una evaluación con relación a los iones, se puede establecer balances estequiométricos e identificar procesos de intercambio iónico, dilución y evolución de las aguas subterráneas.

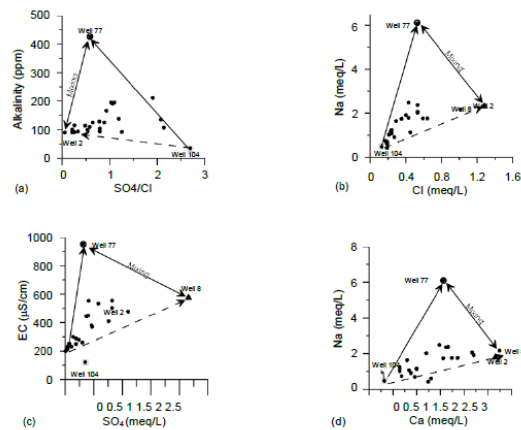


Figura 4. Representación gráfica de diagramas de dispersión

1.2.2 Modelación hidrogeoquímica

Como consecuencia de la necesidad de cuantificar los efectos de la recarga y de factores externos que impactan en la calidad del agua, a partir de la década de los setenta, se ha generalizado el uso de modelos numéricos para el estudio de aguas subterráneas. La modelación hidrogeoquímica se ha convertido en una herramienta útil, que permite explicar las características químicas que han ido variando en el agua subterránea, cuantificar la influencia de la recarga local y procesos de contaminación. Existen dos tipos de modelos para describir reacciones hidrogeoquímicas: modelos directos y modelos inversos (Martínez et al. 2000, Ramos-Leal et al. 2007). Tanto la modelación directa como inversa aplican principios fisicoquímicos para describir las reacciones que se llevan a cabo en un sistema hidrológico, utilizan reacciones químicas específicas como intercambio iónico, reacciones ácido-base, procesos óxido-reducción, disolución, precipitación o posibles mezclas de agua. Ambos modelos incluyen cálculos que requieren inicialmente de la caracterización fisicoquímica del agua, a partir de la cual se realiza la especiación y se obtienen los índices de saturación (Martínez et al. 2000, Morán-Ramírez et al. 2013), su objetivo es crear o idear un modelo teórico de reacción capaz de explicar lo observado en el agua y las rocas (Yera-Digat et al. 2012).

1.2.3 Composición química del agua subterránea

La composición química del agua subterránea natural se define a partir de diferentes puntos de vista: químico, bacteriológico e isotópico, principalmente. La composición química está en función de las sustancias (generalmente inorgánicas) incorporadas al agua por procesos geológicos de la región en particular, controlado por la composición inicial del agua de recarga, las características de los estratos a través del cual fluye y la interacción agua-roca (Brahman et al. 2013). La incorporación de diversos constituyentes al agua se debe a su poder disolvente. La naturaleza y disposición espacial de los materiales con los que el agua interacciona son los factores que condicionan la composición y abundancia relativa de los constituyentes del agua subterránea (tabla 1). La composición media del agua suele considerarse invariable; sin embargo, las interacciones agua-medio son procesos dinámicos que se llevan a cabo a diversos ritmos, tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que la

caracterización fisicoquímica del agua debe considerarse con la perspectiva de su posible variación espacio-temporal.

Tabla 1. Abundancia relativa de constituyentes disueltos en el agua subterránea

<i>Iones mayoritarios</i> (1.0-1 000 mgL ⁻¹)	<i>Iones minoritarios</i> (0.01-10 mgL ⁻¹)	<i>Elementos traza</i> (0.0001-0.1 mgL ⁻¹)
Na, Ca, Mg, HCO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Si	Fe, Al, K, CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ , B, Se	As, Ba, Br ⁻ , Cd, Cr, Co, Cu, I ⁻ , Pb, Li, Mn, Ni, PO ₄ ³⁻ , Sr, U, Zn

Todd 1980

1.2.3.1 Constituyentes químicos disueltos en el agua subterránea

Existe una gran variedad de constituyentes en el agua, éstos se encuentran en forma de sales iónicas disociadas y, en menor frecuencia, como compuestos moleculares o complejos orgánicos e inorgánicos. Se clasifican, de acuerdo a la frecuencia de aparición y a su concentración en el agua (Tabla 1): iones mayoritarios o fundamentales considerados dentro de este grupo aquellos que usualmente se encuentran en concentraciones de 1.0 mgL⁻¹ (HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺), iones minoritarios o secundarios, componentes que se encuentran en concentraciones inferiores a 1 mgL⁻¹ (F⁻, S²⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, BO₃⁻, Mn²⁺, NH₄⁺, Li⁺, Sr²⁺, Zn²⁺) y los constituyentes traza, en donde se incluyen elementos que no pueden precisarse de manera definitiva (Al³⁺, Ti⁴⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺) (Freeze y Cherry 1979), en condiciones particulares los constituyentes minoritarios y trazas pueden incrementar su concentración a tal grado que pueden ser considerados dentro de los mayoritario o secundarios, respectivamente.

1.2.3.2 *Constituyentes mayoritarios*

En la mayoría de las muestras de agua subterránea el anión dominante es el HCO_3^- en concentraciones entre 50 y 400 mgL^{-1} , su principal fuente es la disolución de calizas y dolomitas y la hidrólisis de silicatos. El ion cloruro (Cl^-) forma sales solubles y se ha reportado que este ión no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, lo que le da un carácter de trazador casi ideal. La disolución de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (CaSO_4) y otros tipos de sulfatos dispersos en el suelo es la fuente de aporte de iones sulfato en el agua subterránea, en ambientes reductores, pH menor a 7, la forma estable del azufre es el H_2S y en soluciones alcalinas predomina el ion HS^- . La forma más estable en que se presenta el nitrógeno en el agua subterránea es el ion NO_3^- , su origen puede ser por disolución de minerales o por degradación bacteriana de materia orgánica, su presencia indica posible contaminación. Eventualmente el nitrato puede ser mayoritario aunque raramente es de origen natural.

Entre los cationes mayoritarios presentes en el agua subterránea, el calcio (Ca^{2+}) es considerado el principal por su contenido en rocas sedimentarias (CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o CaSO_4) e ígneas. El magnesio (Mg^{2+}) suele estar presente en menor cantidad que el calcio, proviene de la disolución de rocas carbonatadas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos. La presencia del sodio (Na^+) se da al meteorizarse la albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), a diferencia de las sales de Ca, las sales de Na solubles y en la mayoría de los casos permanecen en solución. El potasio (K^+) procede de la meteorización de feldespatos y evaporitas, tiene una alta capacidad de intercambio iónico por lo que su contenido es bajo en el agua subterránea.

1.2.3.3 *Constituyentes minoritarios*

Los iones minoritarios son aquellos que se encuentran habitualmente formando menos del 1% del contenido iónico total. Los más importantes son: bromuro, yoduro, sílice, litio, estroncio, fosfato, nitrito, hierro, manganeso, aluminio, amonio, sulfuro, fluoruro. En un medio oxidante, el NH_4^+ o NH_3 se transforma a ion nitrito (NO_2^-), debido a su naturaleza

inestable es considerado indicador de una posible contaminación reciente. El contenido de iones como: fluoruro (F^-), bromuro (Br^-) e yoduro (I^-) es relativamente bajo en el agua subterránea y en concentraciones excesivas suelen ser perjudiciales para la salud humana, dentro de este grupo se encuentra el boro (B), fósforo (P), hierro (Fe) y manganeso (Mn) elementos esenciales para el crecimiento y desarrollo de las plantas.

1.2.3.4 Constituyentes traza

Los elementos traza son aquellos que se encuentran en cantidades inferiores y que requieren técnicas muy resolutivas para su determinación, entre ellos se encuentran los metales pesados y metaloides y, habitualmente como resultado de contaminación se pueden incluir a los plaguicidas, fenoles, hidrocarburos, detergentes. Comprender los procesos químicos naturales que ocurren en un acuífero es un factor clave para definir las tendencias naturales y, por tanto, el tipo y el alcance de las tendencias reales de calidad y contaminación del agua subterránea.

1.3 Calidad del agua subterránea

La calidad del agua, se refiere al juicio específico sobre cómo el agua de una composición dada se ajusta a las necesidades percibidas del individuo, grupo o ecosistema que la usa. La calidad del agua potable pública se evalúa mediante el uso de reglamentos, que son normas legalmente exigibles (Eberts 2014). La calidad del agua se basa en un equilibrio en términos de sus variables físicas, químicas y biológicas y en consecuencia, la evaluación de la calidad del agua subterránea se dirige invariablemente hacia factores que pueden disminuir la idoneidad del agua subterránea con respecto a su potabilidad y uso.

Variaciones hidroclimáticas, incluido el cambio climático, y las actividades humanas en aspectos como el desarrollo agrícola y urbano generan alteración en el agua subterránea, por lo que puede considerarse que está en función procesos y actividades antropogénicas en zonas urbanas y rurales, diversas investigaciones realizadas en países como China (Li et al. 2017, Huang et al. 2015), Taiwán (Chen et al. 2016), Turquía (Varol 2015, Varol y Davraz 2016),

India (Jain 2004), Suecia (Loefgren et al. 2014), Nigeria (Akintoye et al. 2014) han demostrado una correlación entre el aumento de las actividades antropogénicas y la disminución de la calidad del agua, por ello, evaluar y monitorear el agua empleada como fuente de abastecimiento, es de suma importancia, debido a que es considerada una de las principales vías de diseminación de contaminantes y microorganismos patógenos (Zhao et al. 2010, Richey et al. 2015, Kumar-Vadde et al. 2018). Evaluar las variaciones espaciales de la fisicoquímica del agua subterránea es fundamental para identificar las diferentes fuentes de contaminación.

1.3.1 Contaminación del agua

Hoy en día, factores como cambio de uso de suelo, la creciente urbanización, la infiltración de descargas de agua residual municipal e industrial generadas por actividades antropogénicas, son consideradas fuentes potenciales de contaminación que alteran procesos naturales como erosión del suelo, ciclo de nutrientes, descomposición y acumulación de materia orgánica, estos factores influyen en la incorporación de nutrientes principalmente de nitrógeno y fósforo, y de metales pesados y metaloides al agua alterando su calidad y poniendo en riesgo la salud pública (Li et al. 2017, Devié 2016, Vrzal et al. 2016, Stokral 2015, Ruíz 2011).

La forma y fase de los nutrientes en el agua, dependen de su origen y de condiciones ambientales (pH y potencial redox), los metales pesados generalmente, se: (i) adsorben sobre partículas minerales; (ii) unen a material orgánico, bicarbonatos y, sulfuros; (iii) localizan en la redícula mineral y (iv) unen a silicatos y otros minerales no alterables (Kumar-Vadde et al. 2018, Shon et al. 2006), por ello, uno de los principales desafíos en la gestión de la calidad del agua es identificar las fuentes puntuales y no puntuales para implementar estrategias apropiadas y minimizar el riesgo potencial a la salud pública (Kumar-Vadde et al. 2018, Musgrove 2014).

1.3.2 Nutrientes en el agua de consumo

La materia orgánica nitrogenada y fosfatada causa sabor, olor, color, crecimiento bacteriano, genera subproductos con oxidantes fuertes, generalmente en los procesos de desinfección, y puede estabilizar partículas inorgánicas a través del proceso de adsorción y complejación, de ahí la importancia de comprender la incorporación y/o variación de las concentraciones del fósforo, nitrógeno y azufre para conocer la adaptación del medioambiente acuático (Deng 2018, Arheimer y Pers 2017, Hu et al, 2017, Sharma 2012, Zhao 2010, Shon 2006). Wershaw y Pinckney (1980) (reportado en Kebler et al. 2007) postularon que la degradación de material orgánico a menudo se unen a las superficies de arcilla por aminoácidos o proteínas, con base en la observación de que la desaminación de complejos organo-minerales con ácido nitroso liberaba materiales orgánicos de la arcilla (fig. 5), en donde las fracciones de la materia orgánica participan formando enlaces organo-minerales estables (fig. 6), estos componentes muestran una gama de cualidades funcionales basadas en su composición química y estructural.

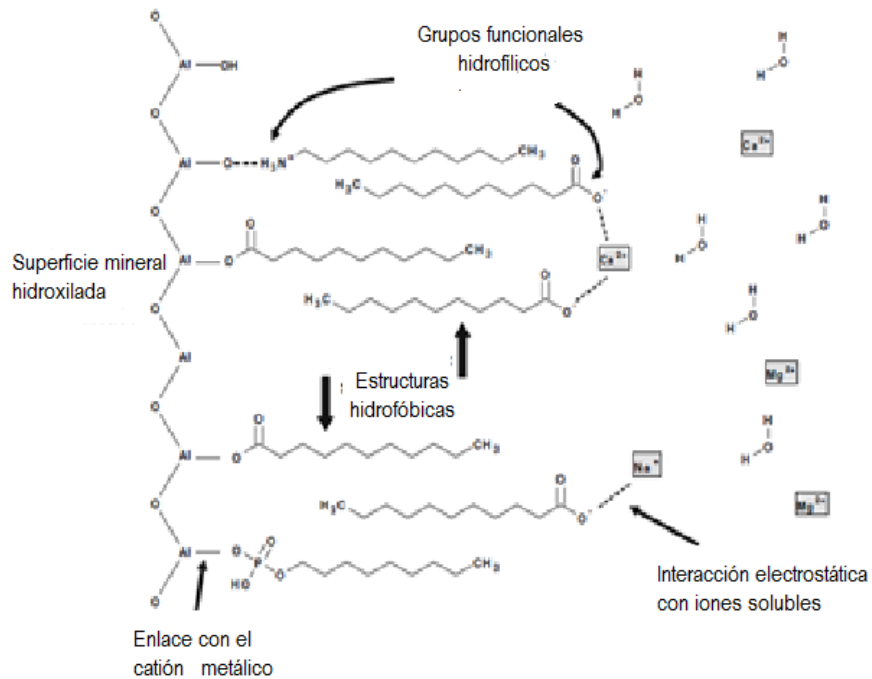


Figura 5. El "modelo de bicapa de Wershaw" de las interacciones órgano-minerales (modificado de Kleber et al 2007).

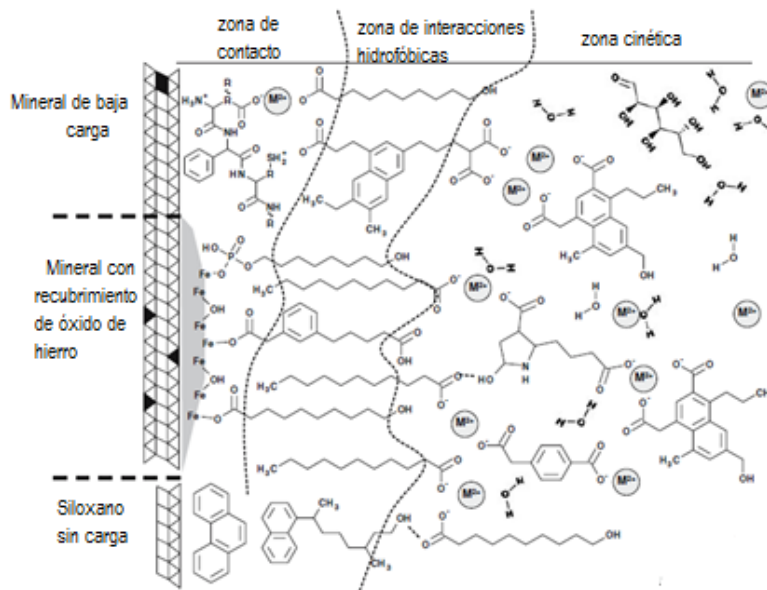


Figura 6. Interacciones del material orgánico con los minerales (modificado de Kleber et al 2007).

La incorporación de nutrientes a sistemas acuáticos además de ser un tema de interés mundial, es un problema común en los ecosistemas de agua dulce (Zhao et al. 2010). La concentración excesiva de nutrientes permite la eutrofización del agua causando hipoxia ambiental, crecimiento microbiano y la oxidación o reducción de especies. En ambientes químicamente oxidantes, se puede formar la resistencia mineral al fosfato férrico, y si las condiciones se vuelven más reductoras, puede formarse la vivianita mineral de fosfato ferroso. Si en el agua subterránea se encuentran ambientes reductores, entonces se podrían formar fosfatos tanto ferrosos como manganosos, si la concentración de fosfato fuera lo suficientemente alta (Devié et al. 2016 Young-Jin y Kwang-Guk 2016, Zhang 2015).

1.3.2.1 *Compuestos de fósforo*

El fósforo se encuentra en el agua en forma de ortofosfatos y polifosfatos disueltos o fosfatos orgánicos, los cambios entre estas formas se generan continuamente por la descomposición y síntesis de especies orgánicas y la oxidación de especies inorgánicas. Las fuentes del fósforo son la meteorización de rocas y la descomposición de materia orgánica proveniente de agua residual doméstica, efluente industrial o escorrentía de fertilizantes. La movilidad del fósforo, como fosfatos, en el suelo es muy baja y en el agua depende de su concentración, forma química, procesos fisicoquímico, biológicos e interacción con especies iónicas solubles. La mayor parte del P disuelto en el agua está presente como fosfato (PO_4^{3-}), el fosfato en suelos calcáreos no solo se adsorbe en los minerales sino que interactúa con el Ca disuelto y forma minerales de fosfato. En suelos orgánicos, la materia orgánica acelera la movilidad del P y el Ca y, al ser liberado por procesos de intercambio iónico puede precipitar como Ca-fosfato (Jalali 2009, Chapman 1996).

1.3.2.2 *Compuestos del nitrógeno*

El nitrógeno inorgánico, en el medio ambiente, se encuentra en diversos estados de oxidación como nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), amonio (NH_4^+) y nitrógeno molecular (N_2), éstos pueden sufrir transformaciones biológicas y no biológicas como parte del ciclo del nitrógeno. La especie más estable y con mayor estado de oxidación del nitrógeno es el ion NO_3^- . La

presencia de nitratos en el agua, en concentraciones superiores a $5 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ indica contaminación residuos provenientes de actividades antropogénicas. La relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ puede ser útil para identificar intrusión salina o contaminación antropogénica (Park et al. 2005), una relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ cercana a 0 sugiere un alto grado de intrusión salina, de forma inversa $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- \gg \gg 0$ indica contaminación por actividades humanas (Sun et al. 2016).

El NH_4^+ se produce de forma natural en los cuerpos de agua como resultado de la descomposición de la materia orgánica e inorgánica nitrogenada que se encuentra en el suelo y en el agua, concentraciones mayores a $2 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ pueden indicar contaminación orgánica proveniente de agua residual doméstica o industrial, o bien de escorrentía de fertilizantes. La contaminación por nutrientes ha contribuido a la incorporación de metales en el agua subterránea, lo que conlleva a la degradación ambiental, pérdida de biodiversidad y al riesgo de la salud humana (Devié et al. 2016, Cruz et al. 2017, Chapman 1996).

1.3.2.3 Metales y metaloides en el agua

El origen de los metales pesados y metaloides en el agua se debe a fuentes naturales o actividades antropogénicas, su concentración varía en un amplio rango que puede ir de 0.001 a $0.1 \text{ } \mu\text{gL}^{-1}$; sin embargo, ésta puede incrementarse de acuerdo al tipo de actividad humana (Kong et al. 2014). Los elementos traza se incorporan al liberarse por interacciones agua-roca y pueden encontrarse en forma coloidal, suspendidos o disueltos. La movilidad y biodisponibilidad de los metales es respuesta a los cambios en las condiciones ambientales y actualmente de la contaminación del ambiente. Los iones libres tales como los metales solubles en agua y los intercambiables se correlacionan con la movilidad y la toxicidad ambiental (Li et al. 2017, Chapman 1996).

1.3.2.3.1 Arsénico (As)

En las últimas décadas, la presencia de As en el agua potable ha conducido a diversos estudios hidrogeológicos en los acuíferos, lo que ha demostrado que a poca profundidad, el agua subterránea puede presentar contaminación por As, de origen natural (Hoque y Butler 2015). El interés actual en la biogeoquímica del As, en sistemas de flujo de agua subterránea, refleja en gran medida el problema que representa la presencia de As a nivel mundial, países como Argentina, Canadá, Chile, China, Estados Unidos, Hungría, India, Italia, México, Pakistán y Vietnam, ya reportan presencia de As inorgánico en la ingesta de agua (Johannesson y Tang 2009). En México, la Comisión Nacional del Agua reporta problemas de contaminación por As en diferentes acuíferos granulares del centro y noroeste de México. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Agencia de Protección al Ambiente de Estados Unidos (APA) recomiendan una concentración máxima para el arsénico en agua potable de 0.01 mg/L; México establece un límite máximo de 0.025 mg/L (NOM-127-SSA1-2000) (Amini et al. 2008).

1.3.2.3.2 Metales pesados

Las principales fuentes antropogénicas que generan metales pesados son las actividades agrícolas, metalúrgicas, la energía tanto en su producción como transporte, además de los productos microelectrónicos y la deposición de residuos. La presencia de determinados elementos de riesgos a la salud por presencia de los contaminantes químicos en los ecosistemas, tiene su origen en fenómenos tales como la alteración en la composición de los suelos ,donde se desarrolla la actividad agrícola, el deterioro de la calidad del agua de riego, las deposiciones atmosféricas a partir de aerosoles y el intenso tráfico automotriz en áreas cercanas a los agroecosistemas. El suelo contaminado con metales es una vía fundamental de exposición de estos elementos tóxicos para los seres humanos (García-Céspedes et al. 2016).

1.4 Riesgo a la salud

La vulnerabilidad del agua de suministro público a la contaminación es una gran preocupación para el sector salud, ya que, además de emplearse para consumo se usa para fines de higiene y recreación; así como, el riesgo que representa el riego de cultivos, particularmente cuando la calidad del agua es inadecuada respecto a microorganismos patógenos, iones inorgánicos, materia orgánica y por compuestos tóxicos que pueden afectar la calidad del suelo y por lo tanto, el potencial de crecimiento de cultivos. Los metales son especies no-degradables que pueden bioacumularse en el sistema humano, causando daño al sistema nervioso y a órganos internos (Devié et al. 2016).

En México, a pesar de la incidencia de estos elementos en la salud y de su influencia en al menos nueve estados del noroeste, centro y sur, poca es la información e investigaciones de carácter hidrogeológico en cuencas y acuíferos regionales que permitan evaluar los factores físicos y químicos que controlan la calidad fisicoquímica del agua. Dentro de las sustancias tóxicas altamente peligrosas para la salud se encuentran los metales pesados y algunos metaloides: cadmio (Cd), plomo (Pb), cinc (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni), mercurio (Hg), arsénico (As) y cromo (Cr), todos éstos pueden sufrir transformaciones químicas y biológicas en el medio ambiente, convirtiéndolas en sustancias tóxicas (García-Céspedes 2016).

Para valorar el riesgo para la salud humana de una población en particular, es necesario identificar las posibles fuentes de contaminación y las rutas de exposición en que la población ingiere el contaminante: vía oral, respiratoria o absorción dérmica. El nivel de riesgo para la salud humana y la gravedad de la exposición se determinan por la cantidad de contaminante en el ambiente, por sus características químicas, su nivel de toxicidad, las dosis ingeridas y el tiempo de exposición (Echeverry 2015).

1.5 Alternativas de solución

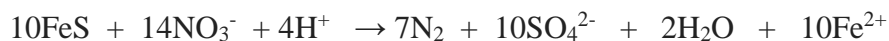
A nivel mundial, la dependencia del agua subterránea para el desarrollo es generalizada, al igual que la amenaza a la que están expuestos diversos cuerpos del agua a la contaminación.

Como una medida para la protección de la calidad de las aguas subterráneas, el Banco Mundial recomienda la elaboración de las cartografías de amenaza, vulnerabilidad y riesgo de los acuíferos. Aunque algunos contaminantes están presentes en las aguas en concentraciones relativamente bajas, pueden llegar a tener un importante impacto en los ecosistemas. Por ello, es necesario evaluar tratamientos que en lo posible sean económicamente viables, fáciles de emplear, y principalmente eficientes en su remoción (Eberts 2014). La inmovilización de contaminantes in situ en el suelo es una opción de control de contaminación del agua (Rubio-Clemente 2013). El secuestro de iones fosfatos mediante la adición de Ca origina la precipitación del mineral y con ello su inmovilización y en consecuencia una menor solubilidad de metales pesados y metaloides (Wright et al. 2011).

1.6 Revisión del Estado del Arte

Nitratos en el agua

Ayraud y Aquilina (2008) realizaron un estudio químico en el acuífero Brittany, Francia, observando que la presencia de iones nitrato en las aguas subterráneas poco profundas (10-20 m) se relacionan directamente con la agricultura intensiva como uso de la tierra y, la variación en la concentración de éstos se da por procesos de desnitrificación, debido a los minerales presentes en las rocas cristalinas (Fe-silicato y sulfuro) de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Las muestras de agua de los pozos más profundos (más de 25 m de profundidad) presentaron concentraciones de NO_3^- , excepto en aquellos pozos donde el bombeo afecta claramente a la química de las aguas subterráneas.

Fosfatos en el agua

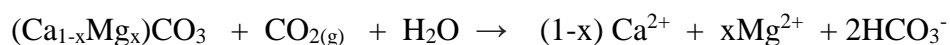
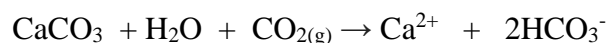
El fósforo, a diferencia del ion nitrato, es considerado de baja movilidad debido a que posee una gran capacidad de fijación en los suelos; sin embargo, investigaciones recientes han

expuesto que dependiendo del grado de saturación de iones fosfatos en el subsuelo existe la posibilidad de llevarse a cabo la lixiviación de fósforo y su interacción con la biogeoquímica del hierro y el azufre (Herarth et al. 2016), la cual depende del pH, del grado de cristalinidad y del tamaño de partícula (Wu et al. 2018).

1.6.1 Identificación de procesos hidrogeoquímicos

Dongarrá y colaboradores (2009) señalan que los procesos geoquímicos influyen en la composición química del agua, al observar que el carácter químico de los diferentes tipos de agua en estudio es dominado por la disolución de carbonatos y la hidrólisis de aluminosilicatos. La disolución de carbonatos ocurre predominantemente en la forma de HCO_3^- debido al rango de pH.

La solubilidad de la calcita y dolomita es controlada en gran parte por el CO_2 y el pH, de acuerdo a las siguientes reacciones:



1.6.2 Contaminación del agua

Masoud (2013) evaluó de forma espacial y temporal la calidad del agua subterránea en Kafr Al-Zayat, Egipto, en donde la contaminación del agua subterránea se ha convertido en una preocupación importante para los gestores del agua, debido a que pone en peligro la salud y deteriora la calidad de vida, su estudio se basó en evaluar la idoneidad del agua subterránea empleada para consumo, establecer los factores que rigen la distribución espacio-temporal y reconocer patrones distintivos de calidad del agua subterránea. Los parámetros de calidad del agua subterránea estudiados alcanzaron su concentración máxima en noviembre, asociado

con el riego de los cultivos y el comienzo de las aguas pluviales que contribuyen a la escorrentía. La percolación del agua de riego y la presencia de lluvias incrementó la turbidez y el contenido de iones NO_3^- , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Las variaciones temporales y espaciales observadas en los sitios de monitoreo, sugieren influencia de las actividades urbanas y agrícolas, la lluvia y, de los procesos hidrogeoquímicos que actúan en la zona.

1.7 Trabajos realizados en la zona de estudio

En México, el agua subterránea es considerada fundamental en el abastecimiento de agua potable, ya que representa el 70% del suministro para la población y la industria; sin embargo, uno de los principales problemas que se presenta es la explotación excesiva de acuíferos en varias regiones del país. Existen alrededor de 653 cuerpos de agua subterránea o acuíferos, 125 se encuentran bajo esta condición (Díaz Caravantes et al. 2013; INEGI 2012), lo que conlleva a problemas de salinización de suelos y a la presencia de aguas subterráneas salobres (Díaz-Caravantes et al. 2013). La problemática de los acuíferos en México es diversa, ya que depende de su uso, de las aportaciones que éstos reciben y de las características hidrogeológicas de la zona (Robles et al., 2013). La información con respecto a la calidad del agua de los acuíferos es escasa (Jiménez, 2007). Sin embargo, se conoce que dicha calidad se ha deteriorado por actividades humanas (Robles et al., 2013).

Estudios realizados previamente en el agua que abastece a la zona de estudio muestran cambios en las características y composición fisicoquímica del agua. Armienta y colaboradores (2000) observaron cambios en la temperatura, baja conductividad eléctrica (18 $\mu\text{S}/\text{cm}$), bajo pH (5.6) y, disminución en el contenido de aniones y cationes: HCO_3^- (2.3 mg/L), SO_4^{2-} (3.3 mg/L), Cl^- (1.5 mg/L), Ca (1.6 mg/L), Mg (0.7 mg/L), Na (0.6 mg/L), K (0.5 mg/L), F^- (<0.005 mg/L) y SiO_2 (<2.5 mg/L), concluyendo que el bajo contenido de especies relacionadas con actividad volcánica (sulfatos, cloruros, boro y fluoruro) indica una baja contribución magmática.

Esteller y colaboradores (2002), observaron que la mineralización del agua subterránea del Valle de Toluca es propia de un ambiente volcánico, en el que los piroxenos (silicatos de calcio y de magnesio) y las biotitas (mica de Fe-Mg) contribuyen con el calcio, magnesio, hierro y manganeso presentes en el agua subterránea; sin embargo, se presenta escasez de sulfatos y cloruros. Esteller y Espinoza (2006) observaron que el agua subterránea que subyace a la zona metropolitana de Toluca-Metepec es vulnerable a sufrir alteraciones fisicoquímicas, destacando un creciente incremento en el contenido de hierro y de iones nitrato.

Valdéz (2010) evaluó la calidad del agua de 10 pozos del municipio de Toluca en un periodo comprendido entre 2003 y 2009, evaluó los parámetros: pH (6.56-7.81), alcalinidad (64-248 mg/L como CaCO₃), conductividad eléctrica (172-817 μ S/cm), sulfatos (0.12-13.23 mg/L SO₄²⁻), dureza (14-249 mg/L CaCO₃), cloruros (12-38 mg/L Cl⁻), Mg (13.84-159 mg/L), Ca (8.02-65 mg/L), Fe (0.07-1.79 mg/L) y observó la disminución en los iones sulfato, presencia de Fe, el cual varía su contenido dependiendo de la época estacional y concluyó que el agua tiene un carácter ácido y tiende a la corrosión.

La CONAGUA (2009) reportó un estudio hidrogeoquímico realizado en el acuífero del valle de Toluca, donde mostró la variación de la salinidad entre 150 y 300 ppm. Las curvas de menor valor definen, al igual que la piezometría, las zonas de recarga perimetrales del valle, aumentando sus concentraciones a medida que el agua subterránea se dirige hacia las partes bajas de las planicies. En 1986 señaló un moderado deterioro del agua subterránea por contaminación, cuyo origen se atribuyó al desarrollo urbano e industrial de Toluca y en 1993, reportó la existencia de dos zonas problemáticas, una vecina a la Laguna de Almoloya y la segunda, la faja que contiene el cauce del Río Lerma. La primera, debido a la existencia de turbas en la laguna, quizá asociada con hidrotermalismo, con un incremento de sólidos totales disueltos (de 500 a 1,500 mg/L) entre 1970 y 1992 y, la segunda zona problemática entre Ixtlahuaca y Atlacomulco, ésto debido a la infiltración de aguas residuales de la ciudad de Toluca y alrededores.

González (2009) evaluó la calidad del agua del sistema de extracción y distribución de la ciudad de Toluca, mediante modelos cualitativos (Índice de Langelier, Ryznar, Larson y Mc

Cauley) y cuantitativos (Modelo de Mojmir Mach modificado e Índice de Langelier a partir de Mojmir Mach modificado), de acuerdo a los valores obtenidos del Índice de Langelier y Ryznar, clasificó al agua de carácter corrosivo y, de acuerdo al Índice de Larson, la clasificó como medianamente corrosiva; cabe mencionar, que éste modelo se fundamenta en la influencia de los iones sulfato (17.07-48.12 mg/L), cloruros (3.52-30.33 mg/L) y a la protección del ion bicarbonato (62.73-166.86 mg/L CaCO₃), sin tomar en cuenta otros parámetros fisicoquímicos. El valor del Índice de Mc Cauley sugirió que se trata de agua con baja saturación y nula formación de sólidos insolubles. El modelo de Mojmir Mach modificado indicó que el agua que se distribuye en la ciudad de Toluca es de carácter corrosiva.

En el 2010, Hernández estudió la aportación de los iones nitrato (NO₃⁻) en la acidez del agua de la ciudad de Toluca, mediante el cálculo del Índice de Larson modificado, empleando el programa Agrinc_Agua 2.5 ®. Realizó 14 muestreos en 8 puntos del sistema de distribución y observó que los NO₃⁻ aportan acidez significativa al agua, siempre y cuando la concentración de la alcalinidad sea baja; además, concluyó que el ion nitrato contribuye de forma importante en la corrosión y deterioro de la infraestructura hidráulica.

Álvarez (2012) evaluó durante dos años la calidad del agua de 4 pozos que abastecen al municipio de Villa San Antonio la Isla y atribuyó la variación temporal de la calidad del agua a la disolución de CO₂ y a su subsecuente transformación a HCO₃⁻, observó incremento en la concentración de iones calcio (Ca²⁺) y nitrato (NO₃⁻) (figura 1) y una tendencia corrosiva del agua. Expósito (2012) realizó una caracterización hidrogeoquímica e isotópica del acuífero del Valle de Toluca en temporada de lluvias y de secas, identificó la relación entre las concentraciones de diferentes parámetros con la temporalidad de los muestreos; así como, la profundidad de los pozos muestreados. Mediante diagramas de Piper determinó que el agua es del tipo HCO₃⁻-Mg/Na o HCO₃⁻-Na/Mg, similar a lo obtenido en trabajos previos, relacionó la presencia de concentraciones elevadas de los iones sulfatos (162.5 mg/L) y nitratos (64 mg/L) encontradas en algunos de los pozos muestreados a eventos puntuales de

contaminación antrópica; además, observó que el agua del acuífero es de baja mineralización con valores de conductividad eléctrica menores a 600 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2. CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA

Entre los principales problemas relacionados con el efecto del impacto humano sobre las zonas potencialmente vulnerables, se encuentra la contaminación de acuíferos. La vulnerabilidad de los recursos hídricos es objeto de interés común, debido a que, el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento de agua potable. El agua juega un papel esencial en todas las formas de vida y en el desarrollo social y económico de cada región y, tanto para entender el origen y evolución del agua subterránea, como el proponer e implementar medidas de solución a los problemas de contaminación es fundamental realizar estudios hidrogeoquímicos y fisicoquímicos de la calidad del agua, de ahí el objetivo de desarrollar este proyecto de investigación.

En México, específicamente en el sector central, se han observado grandes problemas de abastecimiento de agua, como consecuencia de la alta densidad poblacional y a su acelerado crecimiento industrial, una de las zonas afectadas es el Valle de Toluca. El acuífero del Valle es explotado excesivamente por la exportación de grandes volúmenes, mediante la batería de pozos del sistema Lerma, para la Ciudad de México; así como, por extracciones locales lo que ha impactado también en la calidad del agua de abastecimiento de la zona.

El desarrollo de este proyecto de investigación logró implementar una metodología sencilla *in situ* que identifica una posible contaminación antropogénica del agua e identificó la importancia de determinar la concentración de los iones fosfatos en el agua de consumo por su efecto en el cambio de su composición fisicoquímica, lo que no solo se enfoca en la posible incorporación de especies tóxicas, sino también, el efecto en la salud que tiene la deficiencia de minerales esenciales, considerando que en entornos rurales es el agua de consumo el suministro de estos nutrientes en las cantidades vitales para mantener la salud humana y por consiguiente de prevenir enfermedades.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

Hipótesis

La química del agua de un acuífero representa procesos de mezcla, aunado a otros procesos hidroquímicos que ocurren una vez que esta se infiltra en el subsuelo

Objetivo General

Estudiar el comportamiento fisicoquímico del agua del acuífero del valle de Toluca e identificar los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la calidad del agua de consumo.

Objetivos Específicos

- Determinar las características fisicoquímicas del agua subterránea del Valle de Toluca empleada para uso y consumo humano
- Identificar los procesos hidroquímicos que controlan la evolución del agua subterránea que se abastece en el Valle de Toluca
- Identificar fuentes que alteren la calidad del agua del Valle de Toluca
- Evaluar el impacto antropogénico de la composición fisicoquímica del agua de consumo
- Evaluar el riesgo potencial por la contaminación en el agua que abastece al Valle de Toluca.

4. JUSTIFICACIÓN CONTEXTUAL Y CIENTÍFICA

El agua natural adquiere su composición química mediante un proceso complejo en el que intervienen diferentes factores, en un sitio determinado o área con cierta homogeneidad, estos factores son constantes y bajo ciertas condiciones la composición química del agua varía de forma espacio-temporal. La caracterización fisicoquímica e hidroquímica del agua y su distribución espacial y temporal aportan información sobre su origen del agua, los procesos fisicoquímicos que la afectan y la calidad de ésta; sin embargo, a pesar de que con esta información es posible establecer la evolución del acuífero en el tiempo y espacio, detectar cambios en las características químicas, observar alteraciones fisicoquímicas e identificar los mecanismos que determinen las características de la calidad del agua subterránea, la información con respecto a la calidad del agua de los acuíferos es escasa (Jiménez, 2007). Sin embargo, se conoce que dicha calidad se ha deteriorado por actividades humanas (Robles et al. 2013).

La importancia del estudio hidroquímico del acuífero del Valle de Toluca radica en que, es uno de los más importantes de México, abastece a la mayor densidad poblacional del país y, de acuerdo a estudios previos, se han observado cambios en la composición química y hasta el momento no se han identificado los procesos hidroquímicos que controlan la calidad del agua del acuífero, ni el impacto de la composición química del agua en aspectos ambientales, salud y desarrollo económico de la zona, es por ello que mediante la fisicoquímica e hidroquímica se proveerá información sobre la distribución y su evolución con la finalidad de caracterizar el acuífero, definir o identificar problemas ambientales y proponer un plan de prevención o remediación.

5. ZONA DE ESTUDIO

El Valle de Toluca se localiza en la zona central del Estado de México, porción central de la República Mexicana, es considerado uno de los valles de mayor elevación del altiplano mexicano enmarcado dentro del Curso Alto del Río Lerma, cuenta con una extensión aproximada de 700 km², con un eje mayor orientado de norte a sur con una longitud de casi 35 km y un eje menor orientado de este a oeste, con aproximadamente 20 km de longitud,. Limita al norte con el volcán La Guadalupeana, el Cerro El Águila y la Sierra Monte Alto, al sur con el volcán Tenango y el volcán Zempoala, al este con la Sierra de Las Cruces y Las Iglesias y al oeste con el volcán Nevado de Toluca y la Sierra Morelos. La secuencia litológica está constituida por rocas volcánicas del Terciario, fundamentalmente basaltos y andesitas, así como materiales piroclásticos y brechas (Esteller y Andreu 2005)

5.1 Acuífero del Valle de Toluca

El acuífero del Valle de Toluca forma parte de la Cuenca Alta del Río Lerma, presenta un potencial de aguas subterráneas, el cual ha sido mermado por la exportación de grandes volúmenes mediante la batería de pozos del sistema Lerma para la Ciudad de México, así como por explotaciones locales (CONAGUA, 2009). En el valle existe una alta densidad de población propiciada por el asentamiento de grandes zonas industriales, que a su vez ha provocado la generación de grandes volúmenes de residuos. Es una zona agrícola, donde el uso de fertilizantes y plaguicidas ha sido excesivo.

Ante esta problemática cabe suponer que el acuífero está sometido a importantes procesos de contaminación. Se ha podido detectar la presencia de sulfatos y nitratos, en los niveles más superficiales del acuífero, en concentraciones que superan los 200 mgL⁻¹ y 45 mgL⁻¹, respectivamente. La presencia de estos contaminantes está ligada al uso de fertilizantes de sulfato de amonio que se aplican en la región (Esteller y Andreu 2005). Por otro lado, en las zonas próximas al río Lerma y la presa Alzate, se ha identificado la presencia de metales pesados como Pb, Cu, Zn y Cr, en concentraciones que superan la Norma Mexicana, como

es el caso concreto del Pb, el limite permisible para agua potable que señala la normativa mexicana vigente (NOM-127 SSA1-1994), que es de 0.025mgL^{-1} . La existencia de estos metales parece estar relacionada con los vertidos al río de aguas residuales procedentes de diversos tipos de industrias que se asientan en la zona (Esteller y Andreu 2005). Por lo anteriormente mencionado, de manera suscita, es evidente que el acuífero del Valle de Toluca presenta síntomas de vulnerabilidad importantes, lo que hace necesario un estudio estructurado sobre la cualificación potencial de su contaminación.

5.2 Ubicación

El acuífero del Valle de Toluca se localiza dentro de la Cuenca Alta del río Lerma, al Norte limita con el acuífero de Atlacomulco-Ixtlahuaca, al Sur por el cerro de Tenango, al Sur-Poniente del volcán Nevado de Toluca al Oriente por la sierras de las Cruces y Monte Alto, respectivamente (figura 7); cubre un área total aproximada de $2\,738\text{ km}^2$, con una altitud máxima de $4\,680\text{ msnm}$ correspondiente al Nevado al Toluca y una altitud promedio de $2\,600\text{ msnm}$, en el resto del valle (Expósito 2012).

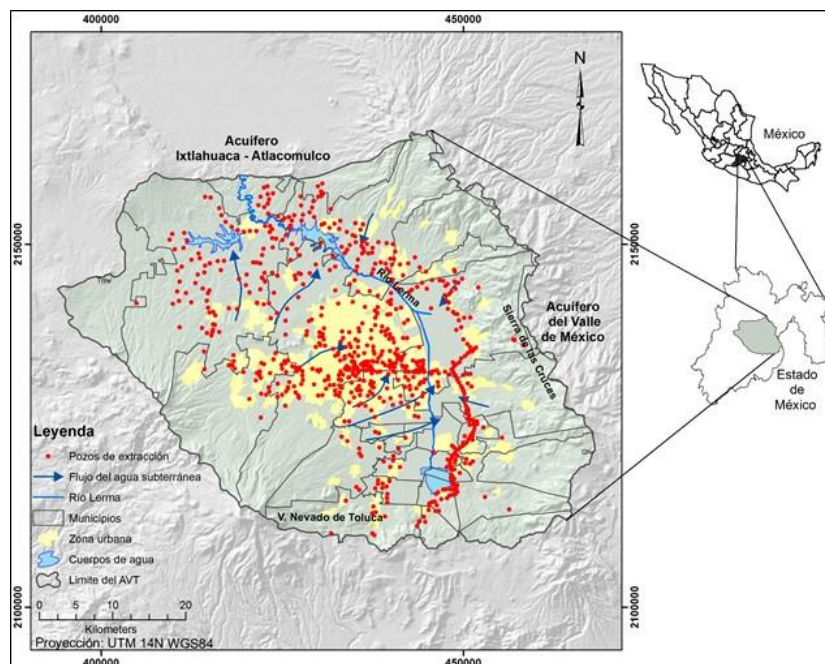


Figura 7. Acuífero del Valle de Toluca (Expósito 2012)

Los municipios comprendidos dentro del polígono del acuífero Valle de Toluca son: Almoloya de Juárez, Almoloya del Río, Atizapán, Calimaya, Capulhuac, Chapultepec, Iturbide (parcial), Huixquilucan (parcial), Jalatlaco, Jilotzingo (parcial), Joquicingo (parcial), Lerma, Naucalpan de Juárez (parcial), Metepec, Mexicalcingo, Ocoyoacac, Otzolotepec, Rayón, San Antonio la Isla, San Mateo Atenco, Temoaya, Tenango del Valle (parcial), Texcalyacac, Tianguistenco, Toluca, Xonacatlán (parcial) y Zinacantepec (Valdez 2009, CONAGUA 2009, Expósito 2012).

5.3 Características generales

La temperatura media anual en la zona de estudio es de 12.7 °C con una precipitación de 791.6 mm, con la altitud (2400 m) se presentan descensos de temperatura y aumento en las precipitaciones 4.2°C y 1243.5 mm, respectivamente (Fuentes-Rivas et al. 2015). La fuente de recarga del acuífero del Valle de Toluca (figura 8) proviene de tres flujos subterráneos, uno proveniente de infiltraciones del Nevado de Toluca con circulación este-noreste, un segundo proveniente del Nevado de Toluca con dirección hacia el norte y el tercero proveniente de la Sierra del as Cruces, con dirección oeste (Brunett et al. 2010). El agua del acuífero es de baja mineralización, el anión y cationes más abundantes son: bicarbonato, magnesio y sodio, respectivamente (Expósito 2012). La recarga principal se produce sobre los abanicos aluviales de los cursos de agua que bajan de la sierra de las cruces (figura 8).

6. METODOLOGÍA

El monitoreo de la calidad del agua, tiene como función recopilar información temporal y espacial, de modo que permita realizar comparaciones con respecto a situaciones de referencia y bajo diferentes escenarios.

6.1 Reconocimiento de la zona de estudio, selección y ubicación de pozos

Se realizó un recorrido en la zona de estudio con el fin de ubicar los pozos que abastece al Valle de Toluca, la selección de los pozos a estudiar fue por sugerencia y disponibilidad del organismo de agua y saneamiento de Toluca. La figura 9 muestra el mapa de ubicación de los 69 pozos muestreados.

k

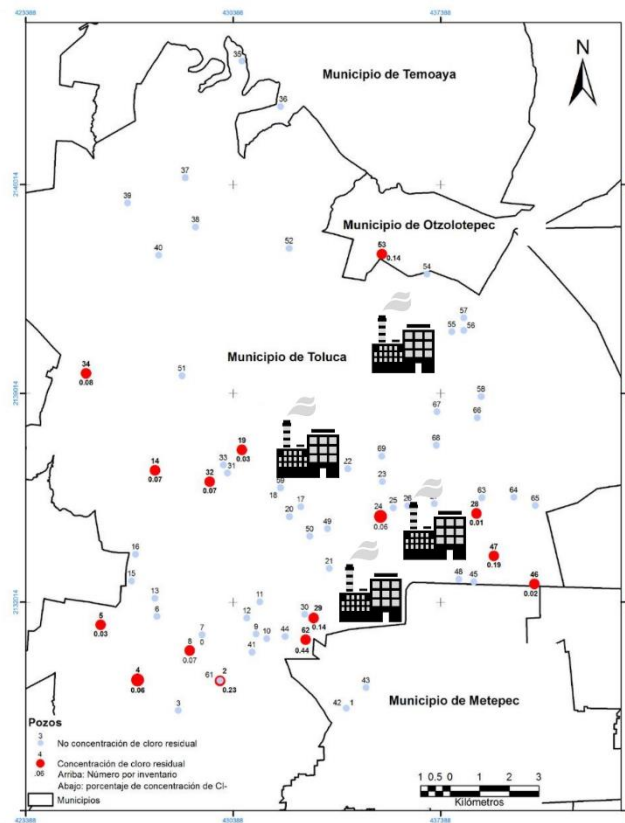


Figura 9. Mapa de ubicación de los pozos seleccionados en el Valle de Toluca

6.2 Muestreo

Se realizaron dos campañas de muestreo, la primera en el mes de julio de 2016, se muestrearon 69 pozos localizados en la zona urbana y rural del municipio de Toluca y, la segunda en noviembre del mismo año, en la segunda campaña se muestrearon 15 de los 69 pozos, seleccionados a partir de los resultados obtenidos en la primera campaña, éstos presentaron concentración de cloro residual, antes del proceso de cloración del agua. En ambos muestreos se recolectaron dos muestras en frascos de polietileno, una para análisis fisicoquímico (250 mL) y otra para análisis elemental ICP (plasma con acoplamiento inductivo, por sus siglas en inglés) (125 mL), la toma de muestra se realizó a la salida de cada pozo antes del proceso de desinfección, de acuerdo a las recomendaciones sanitarias para llevar a cabo el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados, a fin de medir y determinar sus características fisicoquímicas como lo establece la NOM-014-SSA1-1993. Se realizaron determinaciones *in situ*.

6.3 Determinaciones *in situ*

Las mediciones de pH, conductividad eléctrica (EC), temperatura ambiental (Ta), temperatura del agua (Tw), cloro residual (Cl₂) y sólidos disueltos totales (SDT) se determinaron en campo inmediatamente después de la recolección de las muestras empleando el equipo HANNA HI modelo 9146.

6.4 Análisis de parámetros en el laboratorio a microescala

Una vez recolectadas las muestras se mantuvieron en refrigeración a 4°C a fin de evitar cambios químicos entre el tiempo de muestreo y del análisis químico. Las muestras para cationes y elementos traza se acidificaron con HNO₃ concentrado para mantenerlas a pH<2. Se determinaron los parámetros fisicoquímicos de las muestras recolectadas de agua en el Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua de la Universidad Autónoma del Estado de México, siguiendo las técnicas descritas en las Normas Mexicanas (NMX-AA-036-SCFI-2001, NMX-AA-072-SCFI-2001, NMX-AA-

073-SCFI-2001) y en los Métodos Estandarizados (Tabla 2) (APHA, AWWA, WEF, 2005). Los parámetros fisicoquímicos se realizaron a microescala y los metales se analizaron por ICP en el Centro de Geociencias de la UNAM, campus Juriquilla, Qro.

Tabla 2. Determinación de parámetros fisicoquímicos en agua

<i>Parámetro fisicoquímico</i>	<i>Técnica analítica</i>
Acidez	Método titulométrico
Alcalinidad	Método titulométrico
Cloruros	Método titulométrico
Dureza	Método titulométrico
Fluoruros	Electrodo selectivo
Fosfatos	Método colorimétrico
Nitratos	HACH
Nitritos	HACH
N-amoniacal	HACH
Sulfatos	Método turbidimétrico
Elementos traza	ICP

6.4.1 Acidez

Se tomaron 10 mL de muestra, se agregó una gota de indicador de fenolftaleína. Empleando una pipeta volumétrica de 1 mL, se tituló con la solución valorada del hidróxido de sodio 0.005N hasta un vire del indicador de incoloro a rosa. La concentración de acidez total se calculó con la siguiente fórmula:

$$\frac{mg}{L} CaCO_3 = \frac{(V_1)(N)(50)(1000)}{V_2}$$

Donde:

V₁ = Volumen de la solución de NaOH gastados en la titulación (mL)

N= Normalidad del hidróxido de sodio, equivalentes/L

V₂= Volumen de muestra tomada para la titulación (mL)

6.4.2 Alcalinidad

Se tomaron 10 mL de muestra o una alícuota llevada a 10 mL con agua destilada, se agregó una gota del indicador de fenolftaleína. Empleando una pipeta volumétrica de 5 mL, se tituló con la solución valorada del ácido sulfúrico 0.01N hasta un vire del indicador de rosa a

incolore, se adicionó una 1 gota del indicador naranja de metilo y se tituló con la solución valorada del ácido sulfúrico 0.01N hasta un vire del indicador de amarillo a canela. La concentración de alcalinidad total se calculó con la siguiente fórmula:

$$\frac{mg}{L} CaCO_3 = \frac{(V_1)(N)(50)(1000)}{V_2}$$

Donde:

V_1 = Volumen de la solución de H_2SO_4 gastados en la titulación (mL)

N= Normalidad del ácido, equivalentes/L

V_2 = Volumen de muestra tomada para la titulación (mL)

6.4.3 Dureza

Se tomaron 10 mL de muestra, se ajustó el pH de 10 ± 0.1 adicionando 0.01 mL de solución amortiguadora, se adicionó una pizca de Eriocromo Negro T y tituló con EDTA hasta el vire de rojo a azul. La concentración de dureza total se calculó con la siguiente fórmula:

$$\frac{mg}{L} CaCO_3 = \frac{(V_1)(1000)(F)}{V_2}$$

Donde:

V_1 = Volumen de la solución de EDTA gastados en la titulación (mL)

V_2 = Volumen de muestra tomada para la titulación (mL)

F = Factor de la solución de EDTA

6.4.4 Cloruros

Se tomaron 10 mL de muestra, se ajustó el pH entre 7 y 10 con H_2SO_4 o NaOH, se adicionaron 0.05 mL de solución de K_2CrO_4 y tituló con la disolución de 0.0141 M $AgNO_3$ hasta un vire de amarillo a rojo ladrillo. La concentración de cloruros se calculó con la siguiente fórmula:

$$\frac{mg}{L} Cl^- = \frac{(A - B)(N)(35.45)(1000)}{V}$$

Donde:

A = Volumen de la solución de AgNO_3 empleados en la muestra

B = Volumen de la solución de AgNO_3 empleados en el blanco

V = Volumen de la muestra

N = Normalidad de la solución de AgNO_3

6.4.5 Fluoruros

Se colocaron 5 mL de muestra, se adicionaron 0.5 mL de solución TISAB y se determinó la concentración de F^- por medio de electrodo selectivo (marca HANNA), comparando contra una curva previa de calibración (0.1, 1 y 10 $\text{mgL}^{-1} \text{F}^-$).

6.4.6 Fosfatos

Se colocó una alícuota de 25 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, se adicionó 1 mL de la disolución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado hasta y 2 gotas de cloruro estano, después de 10 min de haber desarrollado el color, pero antes de 12 min, se midió la concentración de fosfatos espectrofotométricamente a 690 nm comparando contra una curva previa de calibración.

6.4.7 N-nitratos

La concentración de iones nitratos en el agua se determinó mediante electrodo (marca HACH) selectivo, considerando, previamente una curva previa de calibración (0, 1, 2, 5 y 10 ppm N-NO_3^-).

6.4.8 N-nitritos y N- amoniacal

La concentración de iones nitritos y N-amoniacal en el agua se determinó por técnica HACH empleando los reactivos TNT 835 TNT 831 respectivamente.

6.4.9 Sulfatos

Se colocó una alícuota de 25 mL de muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, se adicionaron 4 mL de solución de solución acondicionadora, se agregaron 0.063 g de cloruro de bario y se mantuvo en agitación constante durante un minuto, una vez concluida la agitación medir la turbiedad a 420 nm, comparando contra una curva previa de calibración.

6.5 Evaluación de resultados hidrogeoquímicos

Conversión de unidades (mgL⁻¹ a meq L⁻¹)

Para llevar a cabo el estudio hidrogeoquímico (análisis de resultados por diagramas, balance iónico) es necesario convertir las unidades de concentración de mgL⁻¹ a unidades de concentración equivalente. La concentración equivalente (eq) de una sustancia X de masa definida en [mgL⁻¹] se calcula con la siguiente ecuación (ec 1):

$$\left(\frac{\text{mg}}{\text{peso atómico}}\right)(\text{valencia}) = \text{meqL}^{-1} \quad \text{ec 1}$$

Estudio hidrogeoquímico

Se generaron diagramas de: Piper, Stiff, Mifflin, Gibbs y de dispersión, creados apartir del software Grapher11, a partir de estos diagramas y la modelación hidrogeoquímica se definieron las familias, el flujo y procesos evolutivos. Los mapas de localización, aspectos físicos y geográficos se elaboraron con el software ARCGIS 10.

6.6 Análisis estadístico

El análisis estadístico (valores máximo, mínimo y promedio) y la correlación de parámetros fisicoquímicos se realizó mediante el paquete estadístico SPSS. Con el fin de observar la influencia de los iones fosfato en la incorporación de metals en el agua de consumo se calculó la actividad química del fósforo (ec 5) a partir de la fuerza iónica (ec 3) y el coeficiente de actividad (ec 4) para posteriormente llevar a cabo la correlación de ésta con los metales y As (Stumm and Morgan 1996).

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot z_i^2) \quad \text{ec 3}$$

Donde:

I = Fuerza iónica

c_i = Concentración (M)

z_i = Carga del ion

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+B a_i \sqrt{I}} \quad \text{ec 4}$$

Donde:

γ_i = Coeficiente de actividad

I = Fuerza iónica

A y B = a 25°C, A = 0.5 y B = 0.33

$$[i] = \gamma_i \cdot c_i \quad \text{ec 5}$$

Donde:

i = Actividad química

γ_i = Coeficiente de actividad

c_i = Concentración (M)

6.7 Tratamiento y control de contaminación de agua

Dado que se observó contaminación del agua por materia orgánica nitrogenada y fosfatada, derivada de actividades antropogénicas, como propuestas de tratamiento se implementaron dos técnicas para el control de la contaminación del agua.

6.7.1 Control de la actividad y movilidad de iones fosfato

Como propuesta para controlar la incorporación de metales pesados y metaloides en el agua subterránea empleada para uso y consumo humano, se seleccionó un pozo de Santiago Tianguistenco, el cual presentaba concentración de iones nitratos, fosfatos y arsénico, este último dentro de los límites permisibles establecidos en la normativa mexicana, se implementó una barrera química en el suelo aproximadamente a 200 m de la ubicación del pozo, empleando cascarn de huevo y óxido de calcio, con el fin de inmovilizar los iones fosfato.

7. RESULTADOS

En esta sección se presentan los tres artículos desarrollados, uno aceptado y en proceso de publicación y los otros dos enviados, los cuales cumplen con los objetivos planteados en el proyecto de investigación, cada artículo presenta su comprobante de aceptación o de envío, según corresponda.

7.1 Artículo publicado

De: em.emas.0.5ffaab.c51eef12@editorialmanager.com <em.emas.0.5ffaab.c51eef12@editorialmanager.com> en nombre de EMAS <<em@editorialmanager.com>

Enviado: lunes, 17 de diciembre de 2018 9:21

Para: Rosa Maria Fuentes Rivas

Asunto: Your Submission EMAS-D-18-00044R1

Dear Dra. Fuentes-Rivas,

We are pleased to inform you that your manuscript, "Chemical Activity Relation of Phosphorus and Nitrogen Presence in Trace Elements Incorporation into Underground Water", has been accepted for publication in Environmental Monitoring and Assessment.

You will receive an email from Springer in due course with regards to the following items:

1. Offprints
2. Colour figures
3. Open choice
4. Transfer of Copyright

Please remember to quote the manuscript number, EMAS-D-18-00044R1, whenever inquiring about your manuscript.

Thank you.

With best regards,
Journals Editorial Office

Springer

Subject: Sharing Information for "Chemical activity relation of phosphorus and nitrogen presence in trace elements incorporation into underground water"

SPRINGER NATURE

SN SharedIt

Dear Author,

Congratulations on publishing "Chemical activity relation of phosphorus and nitrogen presence in trace elements incorporation into underground water" in Environmental Monitoring and Assessment. As part of the Springer Nature SharedIt initiative, you can now publicly share a full-text view-only version of your paper by using the link below. If you have selected an Open Access option for your paper, or where an individual can view content via a personal or institutional subscription, recipients of the link will also be able to download and print the PDF. All readers of your article via the shared link will also be able to use Enhanced PDF features such as annotation tools, one-click supplements, citation file exports and article metrics.

<https://rdcu.be/bh0qR>

We encourage you to forward this link to your co-authors, as sharing your paper is a great way to improve the visibility of your work. There are no restrictions on the number of people you may share this link with, how many times they can view the linked article or where you can post the link online.

More information on Springer Nature's commitment to content sharing is available [here](#).

Sincerely,
Springer Nature

k

Chemical Activity Relation of Phosphorus and Nitrogen Presence in Trace Elements Incorporation into Underground Water

Reyna María Guadalupe Fonseca-Montes de Oca¹, Verónica Martínez-Miranda¹, Marcos José Solache-Ríos², José Alfredo Ramos-Leal³, Carolina Álvarez-Bastida⁴, Rosa María Fuentes-Rivas^{5*}

¹Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km.14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México.

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México Toluca-La Marquesa s/n, Ocoyoacac, C.P. 52750. Estado de México, México.

³Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4 sección C.P.78216. San luis Potosí, México.

⁴Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan. C. P. 50120. Toluca, Estado de México, México.

⁵Facultad de Geografía, Universidad Autónoma del Estado de México. Cerro de Coatepec s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 50110.Toluca, Estado de México, México.

* e-mail address: rmfuentesr@uaemex.mx.

Abstract

Anthropogenic activities can deteriorate the quality of groundwater destined for human use and consumption due to the fact that human activities cause changes in groundwater chemistry. The changes are induced by chemical species coming from industrial waste, which interacts with rocks and minerals. These trigger agents (phosphorus and nitrogen nutrients) which can incorporate trace elements (As, Fe, Mn, Pb, Cd, Ni, Zn). The main objective of the present work was to study the phosphate ions' and nitrogenous species' effects on the incorporation of trace elements into groundwater used for human consumption and to determine the physicochemical processes that participate in the incorporation of trace elements. The physicochemical analysis and elemental analysis by ICP of the groundwater that supplies the study area, showed that the phosphorus (P) activity contributes in the incorporation of trace elements into the water. Significant correlations between the activities

of P and Fe (0.516), Mn (0.553), Pb (0.756), and As (-0.747) as well as the correlation of NH_4^+ with As indicate that the presence of chemical species such as PO_4^{3-} (2.50-32.20 mgL^{-1}), NO_3^- (0.89-30.80 mgL^{-1}), NH_4^+ (0.2-12.70 mgL^{-1}) are triggering agents that favor the dissolution and mobility of As (0.014-0.020 mgL^{-1}), Fe (0.020-1.14 mgL^{-1}), Mn (0.007-0.254 mgL^{-1}), Ni (0.002-0.0141 mgL^{-1}), Zn (0.009-0.459 mgL^{-1}), and Pb (0.009-0.0170 mgL^{-1}); species with adverse health effects because they are considered carcinogenic. Adequate control of the nitrogenous and phosphated material prevents the dissolution and mobility of trace elements into the water.

Keywords

Phosphorus and nitrogen nutrients, chemistry activity correlation, trace elements

Introduction

The physicochemical quality of water is controlled by natural processes; however, anthropogenic activities alter its quality and limit its use for human consumption (Liu et al. 2013; Machiwal and Jha 2015; Salcedo-Sánchez et al. 2016; Musgrove et al. 2014; Eberts 2014; Bougherira et al. 2014). In recent decades, one of the environmental problems in water bodies has been the nutrients flow containing mainly nitrogen (N) and phosphorus (P) (Vrzal et al. 2016; Wong et al. 2017). The nutrients' transformation, coming from the phosphate and nitrogen organic matter, to chemically active forms, influences the behavior and mobility of

majority, minority and trace constituents into water (Tach et al. 2017; Zhou et al. 2016; Ruíz et al. 2011).

The phosphate minerals (PO_4^{3-}) are poorly soluble in different environments; however, in the presence of organic matter with carboxylate groups (humic and fulvic acids), the precipitation rate is reduced, even at low concentrations ($0.25\text{-}5\text{ mgL}^{-1}$). Soil has the ability to bind to phosphorus and when the soil becomes saturated, the phosphorus desorption in soluble form can be accelerated by the increase in surface runoff. Organic matter, organic acids, iron (Fe), and aluminum (Al) accelerate the downward movement of P, transforming the PO_4^{3-} ions into HPO_4^{2-} and H_2PO_4^- , predominantly soluble phosphorus species, which incorporate trace elements into the water (Rózkowski et al. 2017, Vrzel et al. 2016, Wright et al. 2011).

Agricultural and industrial activities generate a considerable quantity of organic, inorganic, and trace elements waste, which migrate or infiltrate into the aquifers and interact with groundwater (Asubaie 2015). The food industry is one of the main sectors that gives rise to environmental pollution, characterized by a high Chemical Oxygen Demand (COD) contribution, Biochemical Oxygen Demand (BOD_5), suspended solids, phosphorus, carbohydrates, proteins, phenols, chlorophenols, and trace elements with levels between 10 and 100 times higher than domestic wastewater (Devié et al. 2016; Li et al. 2017; Noukeu et al. 2016).

Worldwide, the presence of trace elements has been reported in groundwater destined for human consumption, in some cases with concentrations above the drinking water quality guidelines of the World Health Organization (Bridgeman et al. 2015). Saudi Arabia (Assubaie 2015), United States (Zhang et al. 2016; Izbicki et al. 2015), China (Chen et al.

k2016), Malaysia (Ismail et al. 2016; Madzin et al. 2015), Australia (Ma et al. 2016), Uganda (Mwesigye and Tumwebaze 2017), Pakistan (Naeemullah et al. 2016; Rasool et al. 2016), Greece (Noli and Tsamos 2016) and Kenya (Nyanduko et al. 2015).

Mining, agricultural and industrial activities are anthropogenic sources that release large quantities of As. Without adequate control and management, their migration to the aquifer and their incorporation into water is facilitated. The As in water, comes from the water's interaction with minerals such as pyrite (FeS_2), arsenopyrite (FeAsS), arsenolite (As_2O_3), olivenite ($\text{Cu}_2\text{OHAsO}_4$), cobaltite (CoAsS), proustite (Ag_3AsS_3), enargite (Cu_3AsS_4), orpiment (As_2S_3) and tennantite ($\text{Cu}_6[\text{Cu}_4\text{FeZn}]_2\text{As}_4\text{S}_{13}$). The mobility of As into water is controlled by pH value, redox potential, dissolved organic matter, and adsorbents such as oxides and hydroxides of Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} and Mn^{5+} , humic substances, and clay. The natural presence, high concentration, and distribution of As into groundwater has been reported in countries such as Bangladesh, India, China, Vietnam, Taiwan, Thailand, Nepal, the United States, Greece, Hungary, Romania, Croatia, Serbia, Turkey, Spain, Argentina, Chile, Bolivia, El Salvador, and Mexico (Bundschuh et al. 2012; Vimercati et al. 2017; Ormachea-Muñoz et al. 2015; Katsoyiannis et al. 2014; Bundschuh and Maity 2015; Rango et al. 2013).

In Mexico, high As content ($1,100 \text{ mgL}^{-1}$) in zones such as Zacatecas, Guanajuato, and San Luis Potosí and Sonora is due to the development of mining, agricultural activities, or natural sources (Armienta and Segovia 2018; García-Rico et al. 2018; Martínez-Acuña et al. 2016; Ortega-Guerrero 2016; Morales et al. 2015; Herarth et al. 2016). At a global level there is little information on the subject. The objective of this work was to study the P and N (as phosphates and nitrates) nutrient effect, delivered by residual industrial food discharge infiltration and the incorporation of trace elements into groundwater.

Materials and Methods

Study area

The study was conducted in the central portion of the Toluca Valley aquifer, State of Mexico, which is located in the Mexican highlands with an average elevation of 2,570 meters above sea level and covers an area of approximately 2,738 km². Geographically it is located between the coordemadas 19 ° 03 'and 19 ° 35' north latitude and the meridians 99 ° 16 'and 99 ° 59' west longitude. The average annual temperature in the zone is 12.7 °C, and it has 791.6 mm of rainfall and 2680 m of altitude. Temperature drops and rises in precipitation are 4.2° C and 1243.5 mm, respectively (Fuentes-Rivas et al. 2015). The Toluca Valley supplies water that comes from three underground flows, one coming from Nevado de Toluca infiltrations with east-northeast circulation, and secondly from the Nevado de Toluca to the north, and a third from the Sierra de Las Cruces, with a western direction (Brunett et al. 2010). The geographical position of Toluca as well as its infrastructure and certified workforce have favored industrial development. The Valley of Toluca has four industrial parks (Exportec I, Exportec II, San Antonio Buena Vista, and Toluca 2000) located in the central zone of the valley. The industrial sector is made up of worldwide leader companies in the metalworking, pharmaceutical, paper, automotive, and food industries, which suggests

that groundwater is vulnerable to pollution. Existing data indicate that the largest polluters are the food industry (mostly organic emissions) and heavy industries (specific pollutants) (Dević et al. 2016). The supply source for the study area is groundwater from 102 wells with depths of 200 to 300 m.

Sampling and analyses

The physicochemical characterization of the water supply helps to identify a possible source of pollution. In the study, 69 drinking-water wells located in the urban and industrial area of Toluca Valley were analyzed (figure 1). Two samples of 250 mL and 125 mL of water were taken in polyethylene bottles, the bottles were washed with extran, rinsed with abundant water and immersed in a solution of 5% HCl, rinsed with deionized water. The first sample was to determine physicochemical parameters and the second sample was taken in order to determine the trace elements present. This sample was preserved with ultra-pure nitric acid until a pH level equal to or lower than 2 was reached. Samples were kept in refrigeration at 4°C to avoid chemical changes. The physicochemical parameters were performed at Micoescala, adjusting the volumes according to the standard methods (APHA-AWWA-WPCF 1992). Sampling was done in the effluents of each well before the disinfection process (chlorination with a sodium hypochlorite solution) according to the drinking water sampling guidelines for use and human consumption in public and private water supply systems that official Mexican legislation establishes (NOM-014-SSA1-1993). Parameters measured in

situ with the HANNA HI model 9146 meter were water temperature, pH, and electrical conductivity.

The SO_4^{2-} and PO_4^{3-} anions were analyzed by UV-VIS spectrometry with Cary FI UV-VIS equipment, VARIAN, using the following methods: a) The sulphate ion concentration was determined by adding 4 mL of conditioner solution and 0063 g of BaCl_2 to 25 mL of the sample. The concentration was measured by comparison of the reading of turbidity at 420 nm with an analytical calibration curve, according to the turbidimetric 4400-E (APHA-AWWA-WPCF 1992) method, b) The phosphate concentration was determined from the reduction of 12-molybdophosphoric acid with stannous chloride, by adding 1 mL of ammonium tetrahydrate molybdate dissolution and 2 drops of stannous chloride to 25 mL of the water sample. The intensity of the dissolution formed of blue color, which absorbs at 690 nm, depends on the concentration of phosphates, according to the colorimetric 4500-PC (APHA-AWWA-WPCF 1992) method, c) nitrogenous species (N-NH_4^+ and N-NO_3^-) were analyzed by HACH techniques (TNT 831 and TNT 835, respectively) following the manufacturer's specifications. The trace elemental concentration (As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, V, Zn) in water was determined by the optic plasma inductive coupling (ICP) technique, which is based on transforming the liquid sample into aerosol by means of a nebulizer. In the plasma, the solvent evaporates and the present compounds decompose into their constituent atoms.

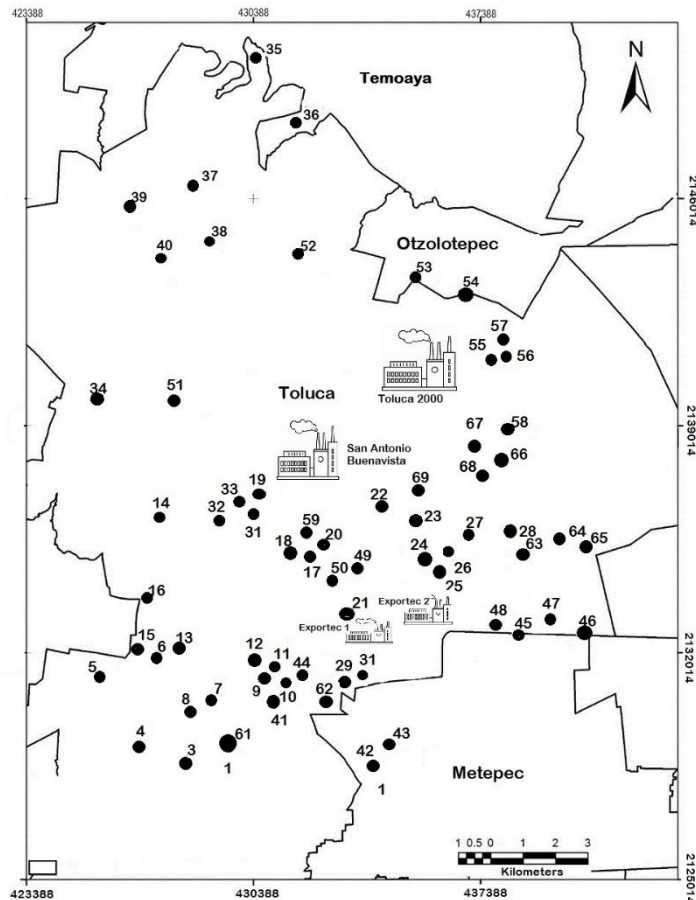


Fig. 1 Wells and industrial parks location within the Toluca Valley

Data analyses

Statistical Package for Social Science (SPSS) software was used for the statistical analysis of the results (maximum and minimum value) and the correlation of physicochemical parameters, included Pearson's correlation analysis.

Chemical activity of Pb, Fe, Mn, and As

The ionic strength of the water and the chemical activity of Pb, Fe, Mn, and As were determined by the Debye-Hückel equation for diluted electrolytic solutions ($I < 0.1 \text{ M}$) and

by observing the correlation and participation of nutrients (P and N) in the incorporation of heavy metals and As.

$$\log \gamma_i = -Az_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1+B a_i \sqrt{I}} \quad \text{eq. 1}$$

where I is ionic strength (dimensionless), z_i is ion charge, A and B_a are constants that depend on the temperature: at 25 °C, $A = 0.5$ and $B = 0.33$ (Stumm and Morgan 1996).

$$[i] = \gamma_i \cdot c_i \quad \text{eq. 2}$$

where $[i]$ is ionic activity (dimensionless), c_i is molar concentration, γ_i is activity coefficient (dimensionless).

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i \cdot z_i^2) \quad \text{eq. 3}$$

where I is ionic strength, c_i is molar concentration, z_i is ion charge.

Results and discussion

Phosphorus and nitrogen nutrients in drinking water

Nitrogenous and phosphated species have been identified as chemical trigger agents that favor the incorporation of trace elements into drinking water, chlorides and sulfates are also considered species that impact mineral dissolution (Vrzel et al. 2016; Wong et al. 2017). Table 1 shows the physicochemical properties of drinking water (pH, chlorides, nitrogenous

species, sulfates (SO_4^{2-}), alkalinity, and phosphates (PO_4^{3-}) of samples from 69 drinking water supply wells in the Toluca Valley; 15 of the 69 water samples analyzed presented residual chlorine ($0.1\text{-}0.44\text{ mgL}^{-1}$) before the disinfection process and they were selected for the trace elements study.

Table 1. Results of physicochemical parameters of 69 supply wells sampled

Supply well	pH	Cl ₂	Alk	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Supply well	pH	Cl ₂	Alk	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
1	7.41	0	235	23	18	2	7	6	36	7.5	0	117	19	0	4.1	5	9.9
2	8.34	0.2	314	43	1.48	0	9	28.6	37	7.4	0	176	19	2.48	0	10	13.3
3	7.41	0	235	39	6.44	0	7	34.4	38	7.5	0	127	35	1.19	0	12	9.5
4	7.64	0.1	206	35	1.66	0.2	7	2.5	39	7.5	0	137	23	1.3	0	6	14.9
5	7.86	0	147	15	6.81	0.6	6	3.2	40	7.7	0	107	31	12.4	0	6	10
6	7.63	0	127	23	8.19	0.3	10	3.5	41	7.5	0	159	27	15.6	0	6	6.3
7	7.49	0	137	27	7.78	0.1	23	37.9	42	7.4	0	123	19	13.0	0	7	3.8
8	7.45	0.1	206	35	6.05	0.4	7	21.8	43	7.6	0	113	31	7.98	2.1	15	6.4
9	7.49	0	108	19	5.89	0.7	9	5.3	44	7.3	0	133	27	16.8	0	8	9.6
10	7.37	0	137	19	16.8	0	10	8.2	45	7.4	0	103	23	30.7	0	12	5.3
11	7.01	0	157	35	21.8	12.6	45	8.2	46	7.6	0	103	23	1.97	0	12	4.6
12	7.41	0	137	35	*	3.8	18	15.5	47	7.4	0.2	164	47	2.69	0	12	6.2
13	7.36	0	147	35	5.6	1.5	29	4.5	48	7.5	0	123	19	2.08	0	8	5.9
14	7.68	0.1	78	35	2.36	4	24	4.7	49	7.1	0	133	39	0	0	9	10.8
15	7.57	0	137	35	20.5	10	7	4.9	50	7.3	0	154	35	15.9	7.5	23	5.5
16	7.74	0	127	35	4.71	3.6	6	32.8	51	6.9	0	144	91	1.76	0	6	16.6
17	7.66	0	127	35	13.4	0.7	23	5.3	52	7.5	0	154	23	1.44	0	6	19.9
18	7.46	0	118	47	3.4	11.1	10	9.2	53	7.2	0.1	123	31	1	0	7	15.1
19	7.11	0	127	27	8.83	1.7	16	17.9	54	7.3	0	144	27	2.35	0	6	11.7
20	7.23	0	137	47	11.8	0	30	14.1	55	7.4	0	144	35	2.41	0	32	12.6
21	7.25	0	118	23	30.8	0.2	14	4.7	56	7.3	0	113	31	2.54	0.5	6	8.2
22	7.4	0	127	59	17.1	0.4	8	21.8	57	7.0	0	133	36	3.45	0	10	9.6
23	7.38	0	118	27	13.3	0	7	5.7	58	7.6	0	123	23	7.44	5.7	6	6.2
24	7.37	0.1	88	23	12.2	0.6	8	18.3	59	7.3	0	154	35	2.04	1	26	5
25	7.41	0	108	27	6.65	0	8	37.6	60	7.5	0	185	59	1.99	0	20	12.5
26	7.3	0	108	27	22.2	0.4	9	6.3	61	7.2	0	92	31	9.53	0	6	8.3
27	7.2	0	127	27	0.89	0.6	7	3.7	62	6.8	0.4	123	31	11.8	0	22	8.6
28	7.59	0	127	27	13.6	0.3	11	5.8	63	7.3	0	144	23	9.9	0	10	7.7
29	7.61	0.1	127	19	6.9	0	11	32.2	64	7.5	0	154	27	7.81	0	18	20.1
30	7.55	0	118	27	11.8	0	16	7.6	65	7.2	0	144	35	3.23	0	91	4.4
31	8.01	0	137	15	13.4	0	31	6.1	66	7.2	0	123	19	0.95	0	37	6.4
32	7.34	0.1	157	11	27.1	1.3	10	9.3	67	7.3	0	133	27	2.32	0.7	6	7.3
33	7.37	0	157	23	*	0	10	15.9	68	7.1	0	123	23	1.47	0.2	7	7.8
34	7.82	0.1	118	15	8.1	5.4	9	7.7	69	7.3	0	133	23	2.62	0.6	7	5.4
35	7.64	0	88	23	5.45	0	7	2.6									

* undetermined

The maximum and minimum values of the physicochemical parameters of the water samples analyzed are summarized in Table 2. It was found that 26% of the water samples presented nitrate (NO_3^-) values and 32% presented ammonium (NH_4^+) values higher than values

established by national and international standards, and 22% of the drinking water samples presented PO_4^{3-} ions (2.50-32.20 mgL^{-1}), indicating anthropogenic pollution (Brima 2016). Previous studies reported the presence of trace elements such as Fe (0.007-1.05 mgL^{-1}), Mn (0.002-0.195 mgL^{-1}), Pb (0.019-0.024 mgL^{-1}), and Zn (0.003-0.21 mgL^{-1}), but not the presence of PO_4^{3-} ions and As (Expósito 2012).

Table 2. Maximum and minimum of physicochemical parameters of 69 supply wells sampled and permissible limit concentration

Parameter	Descriptive statistics			Permissible limit	
	No. of samples	Minimum	Maximum	NOM-127-SSA-2000	WHO
pH	69	6.86	8.34	6.5-8.5	6.5-8.5
Alk (mgL^{-1} CaCO_3)	69	78.4	313.6	*	*
Cl^- (mgL^{-1})	69	11.91	91.32	*	250
N- NO_3^- (mgL^{-1})	64	0.89	30.80	10	50 (NO_3^-)
N- NH_4^+ (mgL^{-1})	69	0.2	12.70	0.5	*
SO_4^{2-} (mgL^{-1})	69	5.61	91.96	400	500
PO_4^{3-} (mgL^{-1})	69	2.50	32.20	*	*

*Does not apply

Table 3 shows the physicochemical characteristics and trace element concentrations of the water samples of the 15 selected supply wells. The nitrate ions tend to decrease the pH value to slightly acidic (figure 2) and the chemical species dissolution is favored by nitrogenous matter (1-27.10 mgL^{-1} N- NO_3^- , 0.2-5.40 mgL^{-1} N- NH_4^+) and phosphated matter (2.50-32.20 mgL^{-1} PO_4^{3-}) were observed, indicating organic contamination from anthropogenic activities (Rasoloariniaina et al. 2015; Brima 2016).

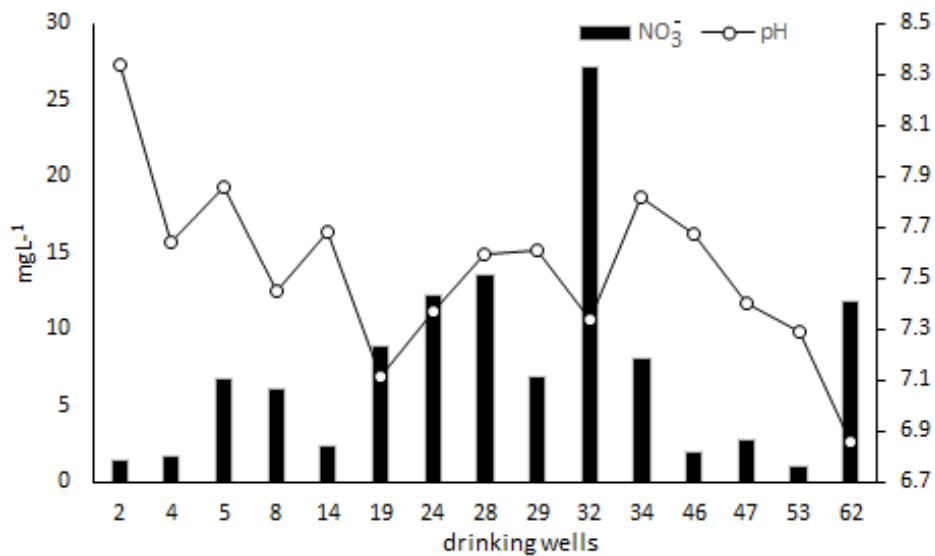


Fig. 2 Variation of pH values in relation to nitrate ions content

Table 3. Results of physicochemical parameters and trace elements of the 15 supply wells with phosphate presence, first sampling campaign

Supply well	Parameters													
	mgL ⁻¹													
	pH	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	N	N	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	As	Fe	Mn	P	Ni	Pb	Zn
2	8.34	313	43	1.48	<0.1	9	28.6	0.02	0.104	0.026	0.093	0.008	<0.01	0.19
4	7.64	205	35	1.66	0.2	7	2.5	0.018	0.036	0.008	<0.05	0.007	<0.01	0.459
5	7.86	47	15	6.81	0.6	6	3.2	0.014	0.024	0.007	<0.05	0.003	<0.01	0.111
8	7.45	205	35	6.05	0.4	7	21.8	0.014	0.114	0.044	<0.05	0.006	<0.01	0.176
14	7.68	78	35	2.36	4	25	4.7	0.015	0.02	0.01	<0.05	0	<0.01	0.074
19	7.11	127	27	8.83	1.7	17	17.9	0.014	0.025	0.021	<0.05	0.003	<0.01	0.109
24	7.37	88	23	12.2	0.6	8	18.3	0.017	0.025	0.008	0.096	0.009	<0.01	0.078
28	7.59	127	27	13.6	0.3	11	5.8	0.018	0.048	0.023	<0.05	0.005	<0.01	0.067
29	7.61	127	19	6.9	<0.1	11	32.2	0.016	0.026	0.009	<0.05	0.002	<0.01	0.086
32	7.34	156	11	27.1	1.3	11	9.3	0.018	0.03	0.009	0.164	0.011	0.016	0.07
34	7.82	117	15	8.1	5.4	10	7.7	0.018	0.03	0.013	0.074	0.004	<0.01	0.06
46	7.67	103	23	1.97	<0.1	12	4.6	0.016	0.101	0.014	0.114	0.011	0.015	0.17
47	7.4	164	47	2.69	<0.1	13	6.2	0.015	0.192	0.017	0.122	0.011	0.014	0.162
53	7.29	123	31	1	<0.1	7	15.1	0.016	0.121	0.15	0.281	0.011	0.014	0.135
62	6.86	123	31	11.8	<0.1	23	8.6	0.015	0.268	0.012	0.204	0.011	0.014	0.205
Mín	6.86	78	11	1	0.2	7	2.5	0.014	0.02	0.007	0.074	0.002	0.014	0.06
Máx	8.34	313	47	27.1	5.4	25	32.2	0.02	0.268	0.15	0.281	0.011	0.016	0.459
NOM-127	6.5-8.5	*	250	10	0.5	400	*	0.05	0.3	0.15	*	*	0.01	5

WHO	6.5-8.5	*	250	10	*	250	*	0.01	*	0.5	*	0.02	0.01	3
-----	---------	---	-----	----	---	-----	---	------	---	-----	---	------	------	---

*Does not apply

Phosphate ions present in water react with minerals that contain complexed Fe-As, generating high concentrations of As in drinking water (Herath et al. 2016). Phosphate ions are pollution indicators (Brima 2016); however, they have not been considered in national and international guidelines (NOM-SSA1-127-2000 and WHO 2006). Incorporation of As (0.014-0.020 mgL⁻¹), Fe (0.020-0.268 mgL⁻¹), Mn (0.007-0.150 mgL⁻¹), Pb (0.0014-0.0016 mgL⁻¹), and Zn (0.060-0.459 mgL⁻¹) into the drinking water of the study area is attributed to the presence of nutrients, which are generated by specific anthropic pollution events (Zhou et al. 2017; Li et al. 2017). It has been reported since 2010 that the underground water underlying the Toluca Valley is vulnerable to physical-chemical alterations due to the presence of fractures located in different areas of the valley (Martín del Campo et al. 2014; Expósito et al. 2010) and by punctual sources of industrial pollution.

In order to verify the relationship between the presence of phosphorus and nitrogen nutrients and the incorporation of trace elements into the water destined for human consumption, a second sampling was carried out (table 4), in which an decrease in ion concentration was observed (NO₃⁻ (0.25-5.54 mgL⁻¹) 78%, N-NH₄⁺ (0.03-1.40 mgL⁻¹) by 70% and phosphate ions (1.60-12.80 mgL⁻¹) by 49%) due to the dilution by aquifer recharge at the end of October and beginning of November (Esteller and Andreu 2005; Expósito 2012). On the other hand, P (0.054-0.389 mgL⁻¹) and Pb concentration increased (0.009-0.0170 mgL⁻¹). With respect to the first sampling (6.86-8.34), by 38% and 220%, respectively, with values higher than the established standards (0.010 mgL⁻¹, NOM-SSA1-127-2000 and 0.010 mgL⁻¹, WHO 2010). The pH value ranges, both from the first sampling and from the second sampling (6.94-7.60),

are within what is established by national and international standards (6.5-8.5), a range in which the mobilization of As under oxidizing or reducing conditions is carried out (Smedley and Kinniburgh 2002).

Table 4. Results of physicochemical parameters and trace elements of the 15 supply wells with the presence of phosphates, second sampling campaign

Supply well	Parameters													
	mgL ⁻¹													
	pH	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	N	N	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	As	Fe	Mn	P	Ni	Pb	Zn
2	7.03	100	19	2.52	1.4	6	7	0.017	0.007	0.052	0.011	0.131	0.002	<0.01
4	7.26	254	33	1.11	<0.1	6	3.3	0.015	0.007	0.097	0.009	0.112	0.01	0.012
5	7.49	118	19	0.85	<0.1	5	4.2	0.017	0.006	0.053	0.008	0.115	0.01	0.014
8	7.31	245	27	0.51	0.2	<1	9.8	0.017	0.006	0.279	0.11	0.11	0.014	0.016
14	7.57	147	31	0.51	<0.1	16	1.6	0.017	0.007	0.046	0.016	0.054	0.01	0.009
19	6.94	108	21	1.71	1.4	<1	9.4	0.018	0.006	0.053	0.112	0.204	0.011	0.015
24	7.12	137	27	1.84	<0.1	<1	4.6	0.015	0.006	0.035	0.008	0.148	0.01	0.014
28	7.26	157	23	0.29	<0.1	<1	4.9	0.016	0.007	0.093	0.037	0.071	0.007	<0.01
29	7.51	176	35	2.39	<0.1	<1	2.9	0.017	0.007	0.061	0.018	0.142	0.013	0.014
32	7.6	117	43	5.54	0.2	<1	8.4	0.017	0.007	0.042	0.01	0.195	0.013	0.014
34	7.58	98	29	1.75	0.2	<1	10	0.016	0.006	0.056	0.019	0.192	0.012	0.015
46	7.38	166	31	0.78	0.6	<1	6	0.017	0.006	0.074	0.013	0.11	0.011	0.015
47	7.19	147	45	0.61	<0.1	<1	4.7	0.015	0.007	0.121	0.015	0.123	0.012	0.017
53	7.3	147	40	0.25	0.3	9	12.8	0.016	0.007	1.14	0.255	0.389	0.014	0.014
62	7.34	127	24	3.99	<0.1	<1	5.5	0.016	0.007	0.057	0.008	0.11	0.01	<0.01
Min	6.94	98	20	0.25	0.2	5.7	1.6	0.014	0.006	0.034	0.008	0.054	0.002	0.009
Máx	7.6	254	46	5.54	1.4	16.3	12.8	0.018	0.007	1.14	0.255	0.389	0.014	0.017
NOM-127	6.5-8.5	*	250	10	0.5	400	*	0.05	0.3	0.15	*	*	0.01	5
WHO	6.5-8.5	*	250	10	*	250	*	0.01	*	0.5	*	0.02	0.01	3

*Does not apply

As content in water

As content in water was unchanged in both campaign samples (0.014-0.020 mgL⁻¹) (table 4 and 5) with an average of 0.016 mgL⁻¹, which is a value higher than the limit allowed by the WHO (0.010 mgL⁻¹) and lower than that reported by Armienta (2000) in Zimapán, Mexico (1.09 mgL⁻¹); Martínez-Acuña et al. (2016) in communities of Zacatecas, Mexico (0.006-0.186 mgL⁻¹); Maldonado-Escalante et al. (2018) in Potám (0.108 mgL⁻¹), Vícam (0.036 mgL⁻¹) y Cócont (0.0062 mgL⁻¹) in Sonora and Morales et al. (2015) in Guanajuato, Mexico (0.003-0.046 mgL⁻¹). It has been observed that the As present in the groundwater is of natural origin or from mining activities (Brima 2014; Kurilić et al. 2015; Armienta et al. 2000), without there being any reports that it is incorporated by means of the presence of nutrients.

Correlation coefficients of parameters

It has been inferred that the trace metals' mobility and bioavailability into water are closely correlated with various physicochemical parameters (Li et al. 2017). Table 5 summarizes the correlation between the parameters analyzed. A significant correlation is observed between the PO₄³⁻ ions and the metals Fe (0.611) and Mn (0.731) as well as that of P with Fe and P (0.797) with Mn (0.783). The correlation between Fe and Mn is significant (0.906), indicating that the predominate process is dissolution and that the incorporation of manganese into water is due to the influence exerted by the ions PO₄³⁻ and NO₃⁻, as the values decrease pH slightly.

Table 5. Correlation coefficients of the results of analyzed parameters

		Correlation coefficients															
	Al	As	Fe	Mn	P	Ni	Pb	V	Zn	pH	CE	Alk	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Al	1	-.159	.171	.041	.036	.206	-.301	.257	.012	.346	.019	-.107	.256	.413	-.414	.226	-.074
As		1	-.217	.085	-.111	-.038	.006	-.061	.134	-.017	-.268	-.091	-.506	.121	.510	-.008	.125
Fe			1	.906	.797	.386	.174	-.424	-.314	-.054	.282	.151	.323	-.335	-.021	.288	.611
Mn				1	.783	.411	.233	-.444	-.373	-.230	.297	.203	.144	-.346	.213	.171	.731
P					1	.422	.346	-.011	-.383	-.087	.183	.062	.334	.064	.222	.021	.771
Ni						1	.754	.229	-.506	.419	.453	.402	.600	-.008	-.399	-.219	.324
Pb							1	.065	-.436	.191	.303	.268	.506	-.193	-.124	-.151	.231
V								1	-.189	.293	-.082	-.048	.007	.688	-.253	-.520	-.096
Zn									1	.033	-.198	-.193	-.185	.191	.263	.457	-.433
pH										1	-.150	-.093	.344	.191	-.605	.171	-.158
CE											1	.940	.485	-.045	-.200	-.136	.170
Alk												1	.302	-.001	-.175	-.236	.171
Cl ⁻													1	.099	-.386	-.011	.069
NO ₃ ⁻														1	.095	-.324	.061
NH ₄ ⁺															1	-.021	.414
SO ₄ ²⁻																1	-.220
PO ₄ ³⁻																	1

The pH decrease causes the insoluble manganic oxide to dissolve by reduction to Mn²⁺ and reduction of the ferric oxyhydroxide to Fe²⁺. The reductive solution of iron oxyhydroxides starts with the consumption of oxygen and the increase of dissolved CO₂ from the decomposition of organic matter (Smedley and Kinniburgh 2002), it was reported by Herarth et al. (2016), indicating that phosphates contribute to the breakdown of the As-Fe bond by favoring the dissolution and incorporation of As into groundwater. Likewise, a correlation was observed between NH₄⁺ and As (0.510), which is directly related to the decrease in the concentration of NO₃⁻ ions; when reducing environmental NO₃⁻, ions are converted to NO₂⁻ and NH₄⁺ (0.03-1.40 mgL⁻¹), with the option to generate N_{2(g)}.

A negative correlation between As concentration and SO₄²⁻ concentration (-0.008) is commonly observed in groundwater with As (Zheng et al. 2004; Herath et al. 2016), which suggests that mobilization of trace elements is carried out under reducing conditions. The established increased behavior of As mobility (> 0.7 μM) and Fe concentration in the

presence of phosphate ions (30-100 μM) (Zheng et al. 2004; Kent and Fox 2004; Zupančič et al. 2012) is comparable with that found in this study As 0.19-0.24 μM , PO₄³⁻ 17-135 μM and Fe 6-20 μM .

Pb, Fe, Mn, and As incorporation into the supply water

A significant correlation (figure 3) between activities of P and the metals Pb (0.756), Fe (0.516), and Mn (0.553), which indicate that P comes from industrial wastewater infiltration, participates in metal incorporation into groundwater. Xu et al. (2014) and Zhou et al. (2015) reported high phosphorus concentration coming from fertilizers increases heavy metal mobility and availability in soil. The phosphorus in the form of phosphate ions contributes substantially to regional soil acidification by facilitating the dissolution and mobility of metals.

Chemical behavior of As in soil and water is comparable to that of phosphorus (P), especially in aerated systems. As and P elements belong to the same group in the periodic table and have the same oxidation state with respect to oxygen (Shrivastava et al. 2015). A negative correlation (Figure 3) of chemical activity between As and P (-0.7476) indicates that phosphorus incorporates to the As in an indirect way by interacting with sediments and minerals, the main sources of As of natural origin, such as pyrite (FeS₂) and arsenopyrite (FeAsS) (Herath et al. 2016).

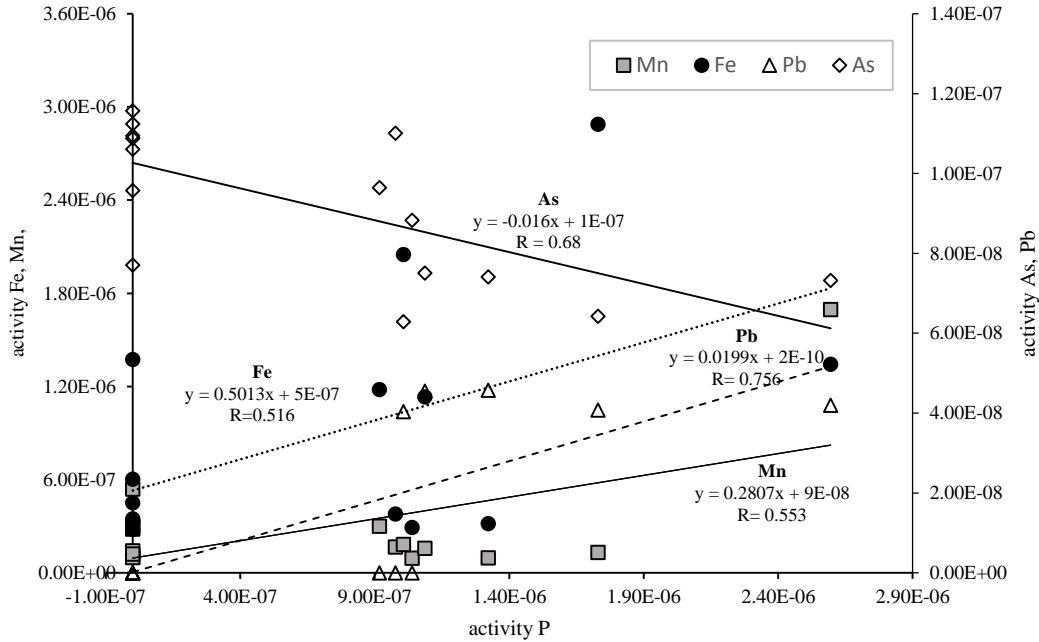


Fig. 3 Correlation of P chemical activity with Fe, Pb, Mn, and As

As release mechanism into water

In deep aquifers (430 m) the reducing condition that prevails is due to the presence of natural or anthropogenic organic matter, resulting in SO_4^{2-} ion and PO_4^{3-} ion reduction (Parimal et al. 2009; Wright et al. 2011 Vrzel et al. 2016). Industrial effluents, mainly those of food-processing origin, release wastewater rich in oxidizable organic matter containing nitrogen and phosphate, which in the presence of oxygen accelerates its oxidation or decomposition, releasing trace elements into groundwater (Thach et al. 2017) (figure 4).

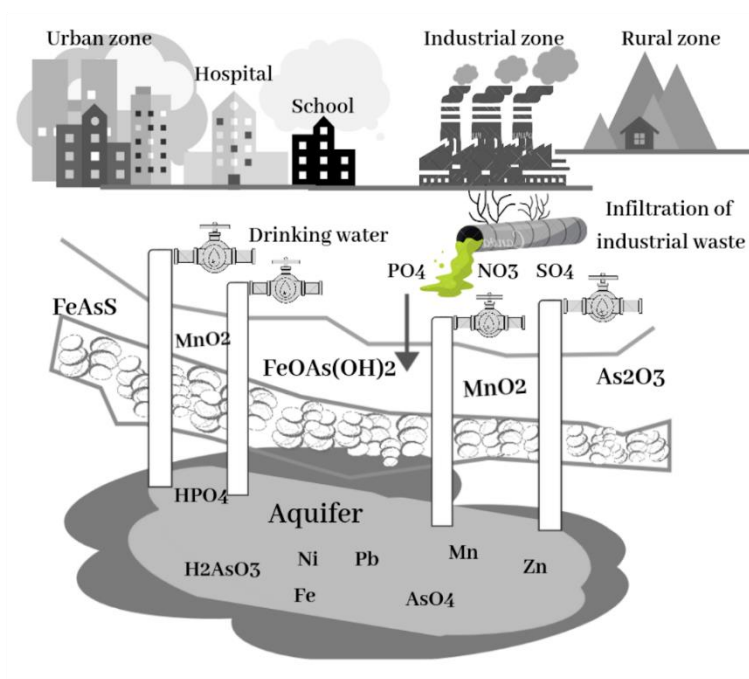
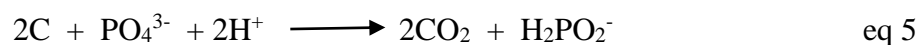
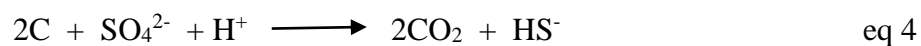


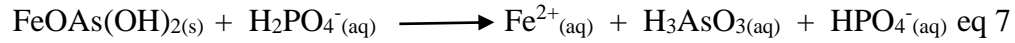
Fig. 4 Incorporation of As and heavy metals into drinking water

Trace elements release mechanisms present in the rocks or sediments of an aquifer and related soil pollution degree by the industrial wastewater discharge involves a series of redox reactions. It begins with the SO_4^{2-} ion and PO_4^{3-} ion reduction (equation 4 and 5). Organic matter transforms the PO_4^{3-} ions into HPO_4^{2-} (Wright et al. 2011; Vrzal et al. 2016) and H_2PO_4^- , highly soluble species:

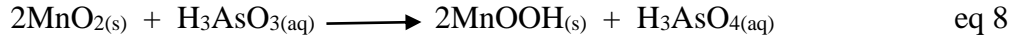


Bisulfide (HS^-) and diacid phosphate (H_2PO_4^-) release Fe and As (equations 6 and 7).

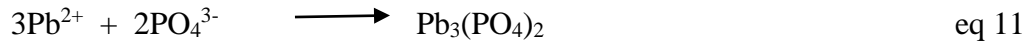




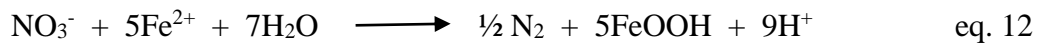
Birnesite dissolution by arsenous acid (H_3AsO_3) proceeds in two stages. The first stage is associated with the reduction of Mn^{4+} to Mn^{3+} , with an intermediate product of reaction, MnOOH , a combination of hydroxyl, Mn^{3+} , and H_2O (equations 8 and 9).



According to the solubility diagram (figure 5), it would be expected that the liberated Pb^{2+} reacts with the phosphate ions to form $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ (equations 10 and 11).



Finally, NO_3^- ions are reduced to N_2 in the presence of the dissolved Fe^{2+} (equation 12) (Wright et al. 2011; Vrzal et al. 2016).



$$\begin{aligned} \text{NO}_3^- \text{ [TOT]} &= 0.84 \text{ mM} \\ \text{NO}_2^- \text{ [TOT]} &= 1.94 \text{ mM} \\ \text{PO}_4^{3-} \text{ [TOT]} &= 0.27 \text{ M} \end{aligned}$$

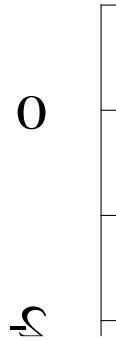


Fig. 5 Solubility diagram of NO_3^- , PO_4^{3-} , As, Fe, Mn, and Pb

Health risk due to presence of trace elements in the water supply

Drinking water is the main source of exposure to As in humans. Inorganic As has been found in groundwater destined for drinking water in different countries (Vimercati et al. 2017). The methylated trivalent metabolites of inorganic As, present in drinking water, play a key role in diabetogenic effects, arsenicosis, and the prevalence of diabetes in the endemic areas of Mexico, where it is estimated that 4% of the population is exposed to high concentrations of As, inorganic As has been classified by the International Agency for Research on Cancer (IARC) as a potent carcinogen, associated with adverse effects on the central and

cardiovascular nervous system and diabetes mellitus, as well as lung, kidney, bladder and skin cancer (Martínez-Acuña et al. 2016; Del Razo et al. 2011; Vimercati et al. 2017). Iron damages heart and liver cells causing adverse effects such as coma, metabolic acidosis, shock, liver failure, coagulopathy, adult respiratory distress syndrome, long-term organ damage and even death. Lead damages nerve connections, especially in young children, and causes blood and brain disorders. The ingestion of high concentrations of zinc produces nausea, vomiting, loss of appetite, abdominal cramps, diarrhea, and headache (Asare-Donkor et al. 2016). According to the U.S, Environmental Protection Agency (EPA) water guidelines (2011), more than 100 million people are exposed to heavy metals through the drinking of contaminated water.

Conclusions

During the aquifer recharge period (end of October and beginning of November) significant concentrations of trace elements (As, Fe, Mn and Pb) are incorporated into the drinking water, which is in response to changing chemical conditions due to the presence of triggering agents such as phosphorus and nitrogen nutrients. The presence of phosphate ions ($> 17\mu\text{M}$) from industrial and agricultural activities and pollution sources is a relevant factor in the atypical incorporation of As, Fe, Mn, and Pb in water for human consumption, observed in 22% of the wells studied. The high content of these trace elements can be attributed to the current, continuous, and unusual presence of phosphated and nitrogenous organic matter in the soil due to industrial wastewater infiltration mainly from food companies which alters

the physicochemical composition of the water in the zone by reactions of dissolution of minerals and oxide-reduction, demonstrated by the significant and direct correlation between nitrogenous organic matter content (NH_4^+) and As. A significant correlation between Fe and phosphate ion and Mn and phosphate ion point out the dissolving effect of minerals containing As and Pb as well as the reduction of nitrate ions to ammonium, which are mineralization products of the nitrogenous organic matter.

The chemical activity of phosphorus (P) ($R=-0.7476$) indirectly favors As dissolution and mobility into water and not PO_4^{3-} ion content. Anthropogenic contamination of human consumption water contributes to adverse effects on consumers' health. This is the cause of hepatic, respiratory, renal cancers. Currently little or no importance is given to the infiltration of industrial residual discharges with a high content of organic matter (nitrogen and phosphate). However in this study the effect of its presence in the incorporation of trace elements into the water was observed as well as the impact it can generate on public health. For this reason, it is recommended to include phosphorus and phosphate ions in national and international regulations establishing permissible limits on the quality of supply water.

Acknowledgments

The authors thankfully acknowledge the support of the Autonomous University of the State of Mexico, the Water and Sanitation Agency of Toluca for the permissions granted for the development of this project and Mexican Council of Science and Technology (COMECYT) for the support given.

References

- APHA-AWWA-WPCF (1992) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Joint Editorial Board, Washington D.C.
- Armienta, M.A, De la Cruz-Reyna S., Macías J.L. (2000). Chemical characteristics of the crater lakes of Popocatepetl, El Chichon, and Nevado de Toluca volcanoes, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 97, 105–125.
- Armienta, M.A., Segovia N. (2008). Arsenic and Fluoride in the groundwater of Mexico. *Environ Geochem Health*. 30, 345–353
- Asare-Donkor, N.K., Asare Boadu T., Apeke Adimado A. (2016). Evaluation of groundwater and surface water quality and human risk assessment for trace metals in human settlements around the Bosomtwe Crater Lake in Ghana. *Springer Plus* 5, 1812.
- Assubaie, F.N. (2015). Assessment of the levels of some heavy metals in water in Alahsa Oasis farms, Saudi Arabia, with analysis by atomic absorption spectrophotometry. *Arabian Journal of Chemistry*. 8, 240–245.
- Bougherira, N., Hani A., Djabri L., Toumi F., Chaffai H., Haied N. et al. (2014). Impact of the Urban and Industrial Waste Water on Surface and Groundwater, in the Region of Annaba, (Algeria). *Energy Procedia* 50, 692–701.
- Bridgeman, J., Baker A., Brown D., Boxall. J.B. (2015). Portable LED fluorescence instrumentation for the rapid assessment of potable water quality. *Science of the Total Environment* 524, 338–346.

- Brima, E. I. (2014). Physicochemical properties and the concentration of anions, major and trace elements in groundwater, treated drinking water and bottled drinking water in Najran area. *KSA. Applied Water Science*. 7, 401-410.
- Brunett, E., Baró J.E., Cadena E., Esteller M.V. (2010). Pago por servicios ambientales hidrológicos: caso de estudio Parque Nacional del Nevado de Toluca, México. *Ciencia Ergo Sum*, Universidad Autónoma del Estado de México. 17 (3), 286-294.
- Bundschuh, J., Maity J.P. (2015). Geothermal arsenic: occurrence, mobility and environmental implications. *Renew Sust Energ Rev*. 42, 1214–22.
- Chen M., Qin X, Zeng G., Li J. (2016). Impacts of human activity modes and climate on heavy metal “spread” in groundwater are biased. *Chemosphere* 152, 439-445.
- Dević G., Sakan S., Đorđević D. (2016). Assessment of the environmental significance of nutrients and heavy metal pollution in the river network of Serbia. *Environ Sci Pollut Res*. 23, 282–297.
- Eberts, S.M. (2014). If Groundwater Is Contaminated, Will Water from the Well Be Contaminated? *Groundwater*. 52, 3–7.
- Esteller, M. V., Andreu, J. M. (2005). Antropic effect on hydrochemical characteristics of the Valle de Toluca aquifer (Central Mexico). *Hydrogeology Journal* 13(2), 378-390.
- Expósito, J.L., Esteller, M.V., Paredes J., Rico C., Franco R., 2010. Groundwater protection using vulnerability maps and wellhead protection área (WHPA): A case study in Mexico. *Water Resource Management* 24, 4219-4236.
- Fuentes-Rivas, R.M., Ramos-Leal, J.A., Jiménez-Moleón, M.C., Esparza-Soto, M. (2015). Caracterización de la Materia Orgánica Disuelta en Agua Subterránea del Valle de Toluca Mediante Espectrofotometría de Fluorescencia 3D. *Rev. Int. Contam. Ambie*. 31(3), 253-264.

- García-Rico, L., Meza-Figueroa, D., Gandolfi A. J., Ibañez del Rivero C., Martínez-Cinco M.A., Meza-Montenegro M.M. (2018). Health Risk Assessment and Urinary Excretion of Children Exposed to Arsenic through Drinking Water and Soils in Sonora, Mexico. *Biol Trace Elem Res.* 1-13.
- Herath, I., Vithanage M., Bundschuh J., Maity J.P., & Bhattacharya P. (2016). Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization. *Curr Pollution Rep.* 2, 68–89.
- Ismail, A., Toriman M.E., Juahir H., Zain S.M., Habir N.L.A, Retnam A., et al. (2016). Spatial assessment and source identification of heavymetals pollution in surface water using several chemometric techniques. *Marine Pollution Bulletin* 106, 292–300.
- Izbicki, J.A., Wright M.T., Seymour W.A., McCleskey R.B., Fram M.S., Belitz K. et al. (2015). Cr(VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California. *Applied Geochemistry* 63, 203-217.
- Jalali, M. 2009. Phosphorous concentration, solubility and species in the groundwater in a semi-arid basin, southern Malayer, western Iran. *Environ. Geol.* 57, 1011-1020.
- Katsoyiannis, I.A., Mitrakas M., Zouboulis A.I. (2014). Arsenic occurrence in Europe: emphasis in Greece and description of the applied full-scale treatment plants. *Desalin Water Treat.* 54, 1-8.
- Kent, D.B., & Fox P.M. (2004). The influence of groundwater chemistry on arsenic concentrations and speciation in a quartz sand and gravel aquifer. *Geochemical Transactions.* 5,1-12.

- Kurilić, S.M., Ulniković V.P., Marić N., Vasiljević M. (2015). Assessment of typical natural processes and human activities' impact on the quality of drinking water. *Environmental Monitoring and Assessment*. 187, 659.
- Li, Y., Arocen J. M., Zhang Q., Thring R. W., Li J. (2017). Heavy metals and nutrients (carbon, nitrogen, and phosphorus) in sediments: relationships to land uses, environmental risks, and management. *Environ Sci Pollut Res*. 24, 7403–7412.
- Liu, X., Sun S., Ji P., Šimůnek J. (2013). Evaluation of historical nitrate sources in groundwater and impact of current irrigation practices on groundwater quality. *Hydrological Sciences Journal*. 58 (1), 197-212.
- Ma, Y., Egodawatta P., McGree J., Liub A., Goonetilleke A. (2016). Human health risk assessment of heavy metals in urban stormwater. *Science of the Total Environment* 557–558, 764–772.
- Machiwal D., Jha M. K. (2015). Identifying sources of groundwater contamination in a hard-rock aquifer system using multivariate statistical analyses and GIS-based geostatistical modeling techniques. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 4, 80–110.
- Madzin, Z., Shai-in M.F., Kusin F.M. (2015). Comparing heavy metal mobility in active and abandoned mining sites at Bestari Jaya, Selangor. *Procedia Environmental Sciences* 30, 232–237.
- Maldonado-Escalante, J.F., Meza F. D., Dévora F. A.G., García Rico L., Burgess J.L., Lantz R.C., Yáñez Estrada L., Martínez Cinco M.A., Balderas Cortés J.D.J., Mondaca Fernández I., Meza Montenegro M.M. (2018). An integrated health risk assessment of indigenous children exposed to arsenic in Sonora, México. *Human and Ecological Risk Assessment*. 1-16.

- Martín del Campo, M.A., Esteller M.V., Expósito J.L., Hirata R. (2014). Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico). *Environ Monit Assess* 186, 2979–2999.
- Martínez-Acuña, M.I., Mercado-Reyes M., Alegría-Torres J.A., Mejía-Saavedra J.J. (2016). Preliminary human health risk assessment of arsenic and fluoride in tap water from Zacatecas, México. *Environ Monit Assess.* 188, 476.
- Moir, C.M., Freedman B., McCurdy R. (2013). Metal mobilization from water-distribution systems of buildings serviced by lead-pipe mains. *Canadian Water Resources Journal.* 21, 45-52.
- Morales, I., Villanueva-Estrada R. E., Rodríguez R. Armienta M.A. (2015). Geological, hydrogeological, and geothermal factors associated to the origin of arsenic, fluoride, and groundwater temperatura in a volcanic environment “El Bajío Guanajuatense”, Mexico. *Environ Earth Sci.* 74, 5403–5415.
- Musgrove1, M., Katz B., Fahlquist L., Crandall C., Lindgren R. J. (2014). Factors Affecting Public-Supply Well Vulnerability in Two Karst Aquifers. *Groundwater.* 52, 63–75.
- Mwesigye, R. A., Tumwebaze B. S. (2017). Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality. *Chemosphere* 169, 281-287.
- Naeemullah, T. G. K., Hassan I. A., Faheem S., Sadaf S. A., Kapil D. B., Jamshed A. et al. (2016). Simultaneous determination of silver and other heavy metals in aquatic environment receiving wastewater from industrial area, applying an enrichment method. *Arabian Journal of Chemistry.* 9,105–113.
- Nawab, J., Khan S., Ali S., Sher H., Rahman Z., Khan K., Tang J., Ahmad A. (2016). Health risk assessment of heavy metals and bacterial contamination in drinking water sources:

- a case study of Malakand Agency, Pakistan. *Environmental Monitoring and Assessment*.188, 286.
- Noli, F., Tsamos P. (2016). Concentration of heavy metals and trace elements in soils, waters and vegetables and assessment of health risk in the vicinity of a lignite-fired power plant. *Science of The Total Environment* 563–564 (1), 377–385.
- Norma oficial mexicana. NOM-014-SSA1-1993. Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua publicos y privados.
- Noukeu, N.A., Gouado I., Priso R.J., Ndongo D., Taffouo V.D. Dibong S.D., et al. (2016). Characterization of effluent from food processing industries and still age treatment trial with *Eichhornia crassipes* (Mart.) and *Panicummaximum* (Jacq.) *Water Resources and Industry*. 16,1–18.
- Nyanduko-Nyair, W., Okinda-Owuor P., Orori-Kengara F. (2015). Effect of anthropogenic activities on the water quality of Amala and Nyangores tributaries of River Mara in Kenya. *Environ Monit Assess*. 187, 691.
- Ormachea Muñoz, M., Bhattacharya P., Sracek O., Ramos Ramos O. Aguirre J.Q., Bundschuh J. (2015). Arsenic and other trace elements in thermal springs and in cold waters from drinking water wells on the Bolivian Altiplano
- Ortega-Guerrero, A. (2016). Evaporative concentration of arsenic in groundwater: health and environmental implications, La Laguna Region, Mexico. *Environ Geochem Health*. 39(5), 987-1003.
- Parimal, P., Mou S., Ajoy M., Jayabrata P., Pratima P., Swapan R., Piyush R. (2009). Contamination of groundwater by arsenic: a review of occurrence, causes, impacts,

- remedies and membrane-based purification, *Journal of Integrative. Environmental Sciences.* 6, 295-316.
- Rango, T., Vengosh A., Dwyer G., Bianchini G. (2013). Mobilization of arsenic and other naturally occurring contaminants in groundwater of the Main Ethiopian Rift aquifers. *Water Res.* 47, 5801–18.
- Rasoloariniaina, J.R., Ganzhorn J.U. (2015). Physicochemical and Bacteriological Water Quality Across Different Forms of Land Use on the Mahafaly Plateau, Madagascar Rasoloariniaina. *Water Quality. Exposure and Health.* 7, 111–124.
- Rasool, A., Xiao T., Farooqi A., Shafeeque M., Masood S., Alif S., Fahad S., Nasim W. (2016). Arsenic and heavy metal contaminations in the tube well water of Punjab, Pakistan and risk assessment: A case study. *Ecological Engineering* 95, 90–100.
- Rózkowski, J., Rózkowski K., Rahmonov O., Rubin H. (2017). Nitrates and phosphates in cave waters of Kraków-Częstochowa Upland, southern Poland. *Environ Sci Pollut Res.* 24, 25870–25880.
- Ruiz, S. Arruti A. Fernández-Olmo I., Irabien J. A. (2011). Contribution of point sources to trace metal levels in urban áreas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northen Spain). *Urban Environmental Pollution.* 4, 76-86.
- Salcedo-Sánchez E.R, Garrido-Hoyos S. E., Ma. Esteller-Alberich V., Martínez-Morales M. (2016). Application of water quality index to evaluate groundwater quality (temporal and spatial variation) of an intensively exploited aquifer (Puebla valley, Mexico). *Environ Monit Assess.* 188, 1-20.
- Shrivastava, A., Ghosh D., Dash A., Bose S. (2015). Arsenic Contamination in Soil and Sediment in India: Sources, Effects, and Remediation. *Curr Pollution Rep.* 1, 35–46.

- Siu, Y., Mejia G., Mejia-Saavedra J., Pohlan J., Sokolov M. (2007). Heavy Metals in Wet Method Coffee Processing Wastewater in Soconusco, Chiapas, Mexico. *Bull Environ Contam Toxicol.* 78, 400–404.
- Smedley, P. L., Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry.* 17, 517–568.
- Sracek, O., Mihaljevič M., Křibek B., Majer V., Filip J., Vaněk A., et al. (2014). Geochemistry of mine tailings and behavior of arsenic at Kombat, northeastern Namibia. *Water Environ Res.* 86(8), 4891–4903.
- Stumm, W. & Morgan J.J. (1996). *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.* New York: A Wiley-Interscience publication.
- Thach, T., Harada M., Oniki A., Hiramatsu K., Tabata T. (2017). Experimental study on the influence of dissolved organic matter in water and redox state of bottom sediment on water quality dynamics under anaerobic conditions in an organically polluted water body. *Paddy Water Environ* 15, 889–906
- Vimercati, L., Gatti M.F., Gagliardi T., Cuccaro F., De Maria., Caputi A. (2017). Environmental exposure to arsenic and chromium in an industrial area. *Environ Sci Pollut Res.* 24, 11528–11535.
- Vrzel, J., Vuković-Gačić B., Kolarević S., Gačić Z., Kračun-Kolarević M., Kostić J. (2016). Determination of the sources of nitrate and the microbiological sources of pollution in the Sava River Basin. *Science of the Total Environment* 573, 1460–1471.
- Wong, K.W., Yap C.K., Nulit R., Hamzah M.S., Chen S.K., Cheng W.H. (2017). Effects of anthropogenic activities on the heavy metal levels in the clams and sediments in a tropical river. *Environ Sci Pollut Res.* 24, 116–134.

- World Health Organization (WHO). Guides for potable water quality. Third edition. Recommendations. Vol. 1. 2006.
- Wright, K. V. Thomas Hartmann and Yoshiko Fujita. (2011). Inducing mineral precipitation in groundwater by addition of phosphate. *Geochemical Transactions*. 12, 8.
- Zhang, Z., Wang J.J., Ali A. DeLaune R. (2016). Heavy metal distribution and water quality characterization of water bodies in Louisiana's Lake Pontchartrain Basin, USA. *Environ Monit Assess*. 188, 628.
- Zheng, Y., Stute M., Vangeen A., Gavrieli I., Dhar R., Simpson H.J., et al. (2004). Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater. *Applied Geochemistry*. 19(2), 201-214.
- Zhou, S., Liu J., Xu M., Lv J., Sun N. (2015). Accumulation, availability, and uptake of heavy metals in a red soil after 22-year fertilization and cropping. *Environ Sci Pollut Res* 22, 15154–15163.
- Zhou, K., Wu B., Su L., Gao X., Chai X., Dai X. (2017). Development of nano-CaO₂-coated clinoptilolite for enhanced phosphorus adsorption and simultaneous removal of COD and nitrogen from sewage. *Chemical Engineering Journal*. 328, 35-43.
- Zupančič, M., Lavrič S., Bukovec P. (2012). Metal immobilization and phosphorus leaching after stabilization of pyrite ash contaminated soil by phosphate amendments. *Journal Environmental Monitoring*. 14,704.

7.2 Artículo enviado

Subject: WATE-D-19-00178 - Submission Confirmation

Dear Dr Fuentes Rivas,

Thank you for submitting your manuscript,

"Modification of the Relative Abundance of Constituents Dissolved in Drinking Water Caused by Organic Pollution", to Water, Air, & Soil Pollution

The submission id is: WATE-D-19-00178

Please refer to this number in any future correspondence.

During the review process, you can keep track of the status of your manuscript.

Your username is: rmfuentesr@uaemex.mx

If you forgot your password, you can click the 'Send Login Details' link on the EM Login page at <https://www.editorialmanager.com/wate/>.

If your manuscript is accepted for publication in Water, Air, & Soil Pollution, you may elect to submit it to the Open Choice program. For information about the Open Choice program, please access the following URL: <http://www.springer.com/openchoice>

Alternatively, please call us at 001-630-468-7784 (outside the US)/(630)-468-7784 (within the US) anytime from Monday to Friday.

Thank you very much.

With kind regards,

Journals Editorial Office WATE
Springer
P.O. Box 990
3300 AZ DORDRECHT
The Netherlands
Fax: +31 78 657 6555

Now that your article will undergo the editorial and peer review process, it is the right time to think about publishing your article as open access. With open access your article will become freely available to anyone worldwide and you will easily comply with open access mandates. Springer's open access offering for this journal is called Open Choice (find more information on www.springer.com/openchoice). Once your article is accepted, you will be offered the option to publish through open access. So you might want to talk to your institution and funder now to see how payment could be organized; for an overview of available open access funding please go to www.springer.com/oafunding.

Although for now you don't have to do anything, we would like to let you know about your upcoming options.

Recipients of this email are registered users within the Editorial Manager database for this journal. We will keep your information on file to use in the process of submitting, evaluating and publishing a manuscript. For more information on how we use your personal details please see our privacy policy at <https://www.springernature.com/production-privacy-policy>. If you no longer wish to receive messages from this journal or you have questions regarding database management, please email our publication office, stating the journal name(s) and your email address(es): PublicationOfficeSPI@springernature.com

MODIFICATION OF THE RELATIVE ABUNDANCE OF CONSTITUENTS DISSOLVED IN DRINKING WATER CAUSED BY ORGANIC POLLUTION

Reyna María Guadalupe Fonseca-Montes de Oca¹, Marcos José Solache-Ríos², José Alfredo Ramos-Leal³, Verónica Martínez-Miranda⁴, Rosa María Fuentes-Rivas^{5*}

¹Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km.14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México, mgonsecam@uaemex.mx

²Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México Toluca-La Marquesa s/n, Ocoyoacac, C.P. 52750. Estado de México, México, marcos.solache@inin.gob.mx

³Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4 sección C.P.78216. San luis Potosí, México, jalfredo@ipicyt.edu.mx

⁴Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km.14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México, mmirandav@uaemex.mx

⁵Facultad de Geografía, Universidad Autónoma del Estado de México. Cerro de Coatepec s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 50110.Toluca, Estado de México, México, rmfuentesr@uaemex.mx

* e-mail address: rmfuentesr@uaemex.mx

Abstract.

Drinking water contains geogenic elements to which human beings are exposed; in the long term these elements can be either harmful (As) or beneficial (Mg and Ca) to your health. The composition and relative abundance of the constituents in the groundwaters are conditioned by the balance between dissolution, precipitation, and oxide-reduction processes, also by the nature and spatial arrangement of the materials interacting with the water. In recent decades, human activities and changes in the use of land have led to the accumulation of organic materials and its degradation into nitrogen and phosphorus, which has resulted in a change of the physicochemical composition and quality of drinking water. The main target of the study was to evaluate the effect of contamination by nitrogen and phosphate organic matter on the physicochemical composition of water used for human consumption.

The study was conducted in the Toluca Valley aquifer. The determination of parameters in situ and analysis in the laboratory of physicochemical parameters, revealed the presence of NO_3^- (1.0-27.10 mgL^{-1}), SO_4^{2-} (6.81-24.70 mgL^{-1}), PO_4^{3-} (2.50-32.20 mgL^{-1}), N-NH_3 (0-5.40

mgL⁻¹), which suggested the presence of punctual anthropogenic contamination; this was confirmed using 3D Fluorescence to identify the presence of organic matter. The results of Na⁺ (15.75 mgL⁻¹), K⁺ (2.66 mgL⁻¹), Ca²⁺ (8.73 mgL⁻¹) and Mg²⁺ (8.01 mgL⁻¹) using the ICP technique, showed that the water supplied in the area has a low mineral content. Correlation between P and cations Ca²⁺ (0.844)>Na⁺(0.720)>Mg²⁺(0.694)>K⁺(0.60) indicate that anthropic contamination infers in the relative abundance of dissolved constituents in water. The scarcity of essential nutrients in water impacts on public health, it has been reported that deficiency of Ca²⁺ and Mg²⁺ implies a wide variety of clinical conditions, mainly in the development of cardiovascular diseases.

Introduction

Drinking water, an essential fluid for human hydration, is also a source of mineral nutrients. Humans can obtain up to 50% or more of the recommended daily intake (RDI) of some nutrients such as calcium, magnesium, iron, among others from approximately two liters of drinking water (Hoquer and Butler 2015). Groundwater, one of the main sources of drinking water supply worldwide, is characterized by the presence of inorganic matter that include the major cations Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ and Na⁺ and major anions HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ and NO₃⁻ (Rasool et al., 2016; Madzin et al., 2015).

The physicochemical quality of the groundwater has been altered by the presence of nitrogenous and phosphate organic matter of anthropic origin (Vrzel et al 2016, Varol and Davraz 2016, Stokral 2015, Ruíz 2011). The form and phase of nutrients in water, depend on their origin and environmental conditions such as pH and redox potential, are found: (i) absorbed on mineral particles; (ii) bonded to organic material, bicarbonates and sulfides; (iii) in the mineral grid; (iv) in silicates and other non-alterable minerals (Kumar Vadde et al., 2015, Thach et al., 2017).

Generally during disinfection processes, the nitrogen and phosphate organic matter cause taste, odor, color, bacterial growth; it also generates by-products with strong oxidants; it can also stabilize inorganic particles through the process of absorption and complexation; hence,

the importance of understanding the variations in the concentrations of phosphorus, nitrogen and sulfur in order to propose adjustments to the aquatic environment (Arheimer and Pers 2017, Sharma et al., 2013, Zhao 2010). The degradation of organic material is bound to the clay surfaces by amino acids or proteins, based on the observation that the deamination of organo-mineral complexes with nitrous acid released organic materials from the clay (Figure 1), the fractions of the organic matter participate forming stable organo-mineral bonds (fig.2), these components show a range of functional qualities based on their chemical and structural composition (Kebler et al., 2007).

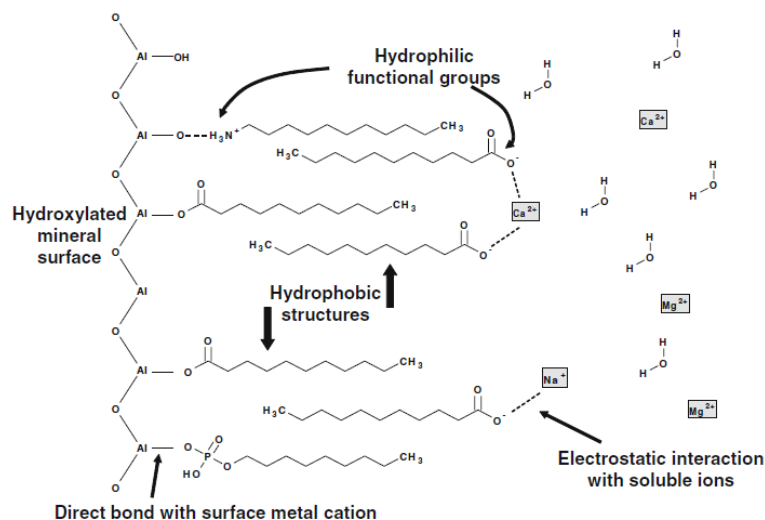


Figure 1. "bilayer model of Wershaw ", organ-mineral interactions (Kleber et al 2007).

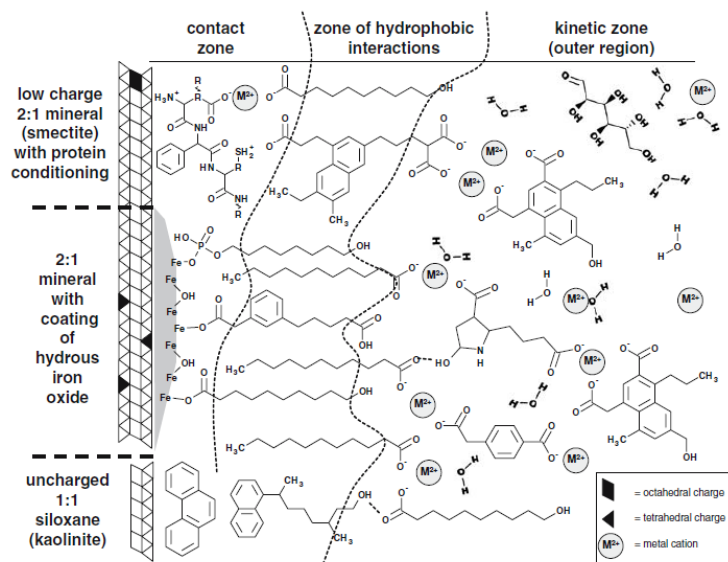
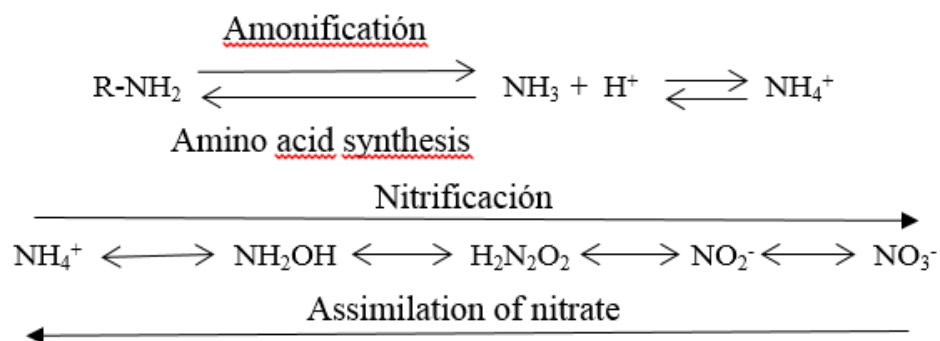


Figure 2. Organic-Mineral material interactions (Kleber et al 2007).

Dynamics of nitrogen and phosphorus in water

Globally, the nitrate ion has become one of the most common contaminants of groundwater (Varol and Davraz 2016, Smolders et al., 2010). The presence of nitrogenous varieties in water derives from chemical transformations of available organic material, through oxide-reduction reactions. Unconsolidated aquifers have greater susceptibility to nitrate contamination than alluvial and carbonate aquifers; in other words, the geology of the aquifer influences the mobility of nitrogenous varieties (Madzin et al 2015, Burkart and Stoner 2001).



Phosphorus, in contrast to the nitrate ion, is considered to be of low mobility due to its great fixation capacity in soils; however recent studies have shown that depending on the degree of phosphate saturation in the subsoil, it exists, to a large extent the possibility of carrying out phosphorus leaching and interaction with the biogeochemistry of iron and sulfur (Herarth et al., 2016)

The pH of water plays an important role in the equilibrium of the dissolution reactions of P compounds (equations 1-6) (Stumm and Morgan 1995, Snoeyink and Jenkins 1980); since its solubility depends on the pH, the degree of crystallinity and the particle size. The precipitation of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ is a dominant process in fresh water, the precipitation process of Ca-P starts with the generation of Ca metastable phosphates (Wu et al., 2018).

Nitrogen is found in three forms, dissolved inorganic nitrogen (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), dissolved organic nitrogen, particulate organic nitrogen and in gaseous form (N_2 and N_2O), phosphorus is found in four basic forms: dissolved inorganic, dissolved organic, organic and inorganic particulate. Determining their speciation is useful to understanding the exchange mechanisms in the soil and in the aquifer material. Mobility depends on the concentration of the soil solution, association with other soluble ionic varieties and the ability of the soil to release the P from the solid phase (Li et al., 2017; Jalali 2009).

Case study of the Toluca Valley aquifer

The degradation of groundwater quality is an increasingly common problem in urban aquifers or near places where anthropic activities take place. In Mexico, there are about 653 bodies of groundwater or aquifers, some of them are subjected to excessive exploitation, the problem varies as it depends on the hydrogeological characteristics of each area, the use of the aquifer and the contributions they receive. In the country there is a lack of information on the quality of groundwater of main aquifers; however, this quality has deteriorated due to human activities (Robles et al., 2013). This research study was conducted in the Valley of Toluca, which is located in the high plateau of Mexico, whose economic development is based on industrial activity, where the water supply is covered almost entirely with groundwater, this has caused excessive exploitation and a certain degree of contamination of the aquifer (Martín del Campo et al., 2014).

Description of the study area

The Valley of Toluca is located to the west of the State of Mexico, Mexico, at an altitude of 2 570 m, with an average annual temperature of 12.7 ° C and 791 mm of rain (Fuentes-Rivas et al., 2015). The Toluca Valley aquifer is of a semi-confined type, characterized by a wall and/or a roof that is not totally impervious. It is an aquitard which allows the vertical infiltration of water. It is located in the physiographic region known as the Trans-Mexican Neo-volcanic Belt (Martín del Campo et al., 2014). The recharge of the Toluca Valley aquifer comes from three underground flows: i) infiltration from the Nevado de Toluca with east-

northwest circulation, ii) Nevado de Toluca to the north, iii) Sierra de las Cruces, with western direction (Brunett et al. 2010). The water that comes from the aquifer, and that supplies the Valley of Toluca and part of Mexico City, exhibits low mineralization with electrical conductivity values lower than 600 $\mu\text{S} / \text{cm}$, is of the HCO_3^- -Mg/Na or HCO_3^- -Na/Mg type, congruent with the volcanic environment through which it circulates (Expósito et al., 2010).

Methodology

To evaluate the physicochemical quality of the water that supplies the Valley of Toluca, 12 wells and two sampling campaigns (dry and rainy season) were considered. The samples were taken before the chlorination process, two samples from each point were considered, the first: 250 mL for the physicochemical parameters and the second: 125 mL for trace elements, 0.2 mL of HNO_3 were added to this sample to lower the pH at 2, the samples were kept under refrigeration at 4°C. The parameters of pH, water temperature (T_w), electrical conductivity (CE), residual chlorine (Cl_2) and total dissolved solids (TDS) were determined in situ with the HANNA HI model 9146 equipment.

The physicochemical parameters were performed at a microscale, the volumes were adjusted following the methodology of the standardized methods (APHA-AWWA-WPCF 2005): a) total alkalinity (Alk), a 10 mL sample was taken, a drop of methyl orange was added, it was titrated with a solution of H_2SO_4 until the color turned from yellow to cinnamon, b) acidity (Ac), 10 mL of sample was taken, a drop of phenolphthalein was added and it was titrated with a NaOH solution until turning from colorless to pink, c) hardness (Dza) to a 10 mL sample, it was added 0.1 mL of conditioning solution and grains of eriochrome black-T and was titrated with an EDTA solution until the color turned from pink to blue, d) chlorides (Cl^-), 0.2 mL of K_2CrO_4 solution was added to a 10 mL sample and it was titrated with a solution of AgNO_3 until the color turned from yellow color to brick red.

Using the inductive plasma coupling technique (ICP), major ions were determined (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+). The identification of organic matter was performed using the 3D

fluorescence technique, the Perkin ElmerLS55 spectrophotometer was used, by generating 45 individual emission spectra and recorded at an excitation emission wavelength between 200 and 450 nm (Fuentes-Rivas et al. 2015). The statistical analysis (maximum, minimum and average values) were performed with the Statistical Package for Social Science software (SPSS), the correlation graphs were made with Excel ® 2013.

Results

Table 1 shows the maximum, minimum and average results of the calculations made in situ, of the two samplings conducted during the dry and rainy season, the results show the unusual presence of residual chlorine concentration (0-0.20 mgL⁻¹), considering that each sample was taken before the disinfection process.

Table 1. Maximum, minimum and average results of the in situ determinations of selected wells

ID	First sampling					Second sampling				
	pH	CE	T w	SDT	Cl ₂	pH	CE	T w	SDT	Cl ₂
Min	7.11	176.00	16.80	88.00	0.01	6.94	173.00	18.20	86.00	0.00
Max	7.86	452.00	22.00	225.00	0.19	7.60	447.00	23.70	220.00	0.20
Average	7.55	275.83	19.38	137.42	0.07	7.35	273.00	20.56	135.50	0.05

TDS represents the total concentration of dissolved substances in the water and is composed of inorganic salts. A high concentration of TDS, indicates the presence of Fe, Mn, SO₄²⁻, Br⁻ and As, as well as an increase in EC shows presence of Cl⁻, PO₄³⁻ and NO₃ coming from a single point source of contamination (Madzin et al., 2015, Kumar et al., 2018). Figure 4 shows the correlation between the TDS and EC, demonstrating that there is no temporary change which suggest an occasional and continuous pollution.

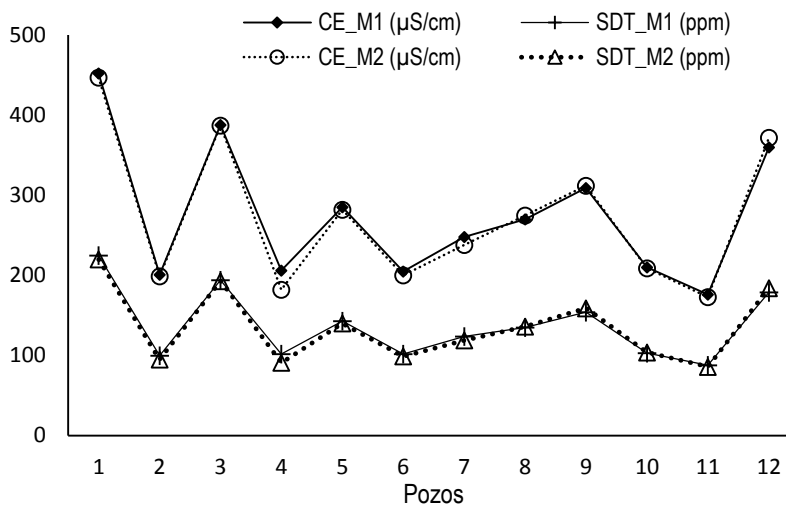


Fig. 4. Graph of electrical conductivity (CE), sampling 1 (M1) and 2 (m2) and total dissolved solids (SDT), sampling 1 (M1) and 2 (m2)

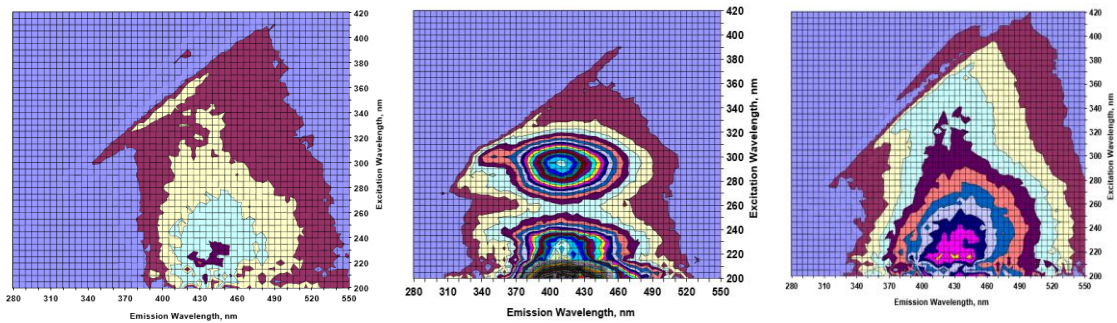
In recent decades the nutrient content has increased due to the intensive use of fertilizers, changes in land use and infiltration of wastewater (Mokler et al., 2017, Lapworth et al., 2017, Shore et al., 2016). Table 2 summarizes the results of transient parameters and the nutrient content in the water of the selected wells. In the first sampling, 50% and 25% of the samples presented concentrations of $N-NO_3^-$ and $N-NH_3$ respectively, higher than the norm (WHO 2006). The presence, in both samples, of PO_4^{3-} , Cl^- , $N-NO_3^-$ and $N-NH_3$ indicates a recent point of anthropogenic contamination (Li et al., 2017, Thach et al., 2017). Anthropogenic organic matter was identified using the 3D fluorescence technique in 21% of the water samples from the dry season; an increase of 46% was observed during the rainy season, due to infiltration effect.

Table 2. Results of physicochemical parameters, of the selected wells

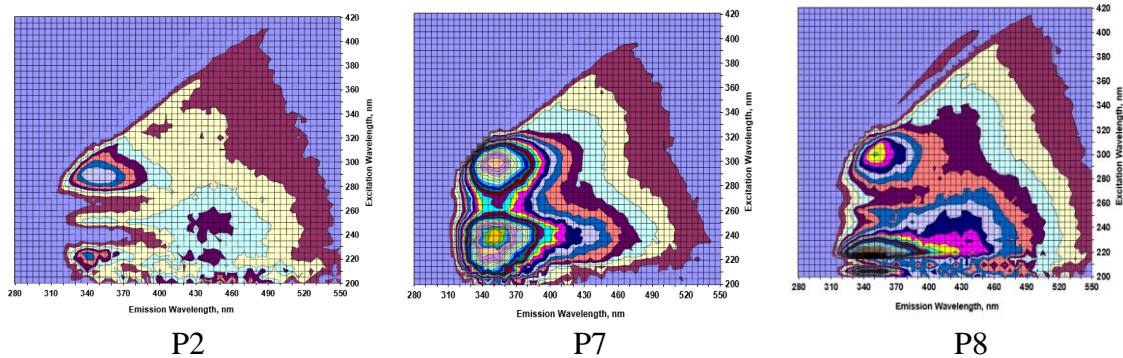
	First sampling								Second sampling							
	mgL ⁻¹								mgL ⁻¹							
	Alk	Ac	Dza	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₃	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Alk	Ac	Dza	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₃	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Min	78.40	3.32	79.45	11.91	1.66	0.00	6.81	2.50	78.40	4.15	89.38	19.85	0.29	0.00	0.00	1.60
Máx	205.80	9.13	188.69	47.64	27.10	5.40	24.70	32.20	254.80	9.13	188.69	45.66	5.54	1.40	16.27	10.00
Average	137.46	5.60	110.90	26.80	8.72	1.21	11.59	11.18	150.27	6.09	121.65	31.10	1.49	0.22	2.36	5.82

Figure 4 shows the 3D fluorescence spectrum where the presence of anthropogenic organic matter of the water from wells 1, 7 and 8 is observed, a) dry season samples, where two protein peaks characteristic of an anthropogenic contamination are observed (Sources- Rivas et al., 2015), in the lower left quadrant, both with an emission wave of 340 nm and excitation waves at a wavelength one of 220 nm and another at a wavelength of 280 nm b) rainy season samples, a peak derived from humic acids with an emission wave at 440 nm and excitation

a)

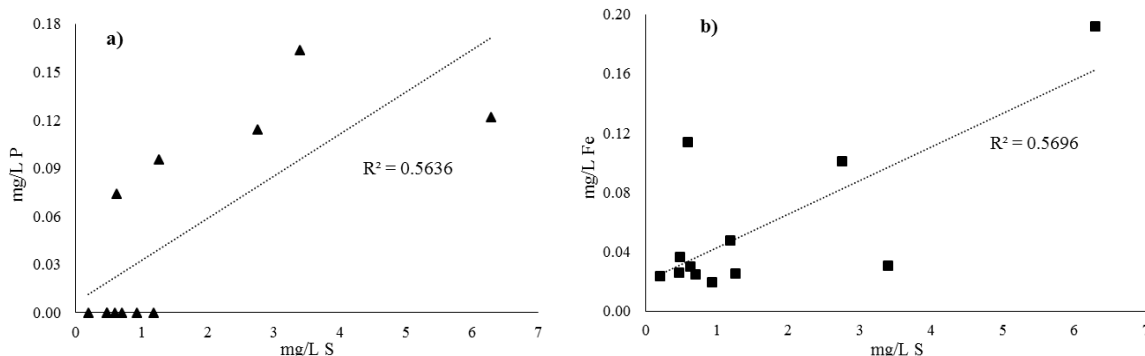


b)



at a wavelength of 240 nm, located in the lower right quadrant. Temperature change, precipitation and runoff are the main variables that regulate the transport and transformation of nutrients (Kaushal et al 2014), the higher concentration in the dry season than in the rainy season is due to a dilution process (Deng et al., 2018).

Figure 4. Identification of anthropogenic organic matter in the area under study by fluorescence 3D spectrum, a) dry season, b) rainy season



When degradation of organic matter (OM) takes place, the compounds rich in nitrogen and phosphorus are the first to be mineralized; preferably phosphorus over nitrogen (Stokal et al 2015, Stubbins and Dittmar 2014). Several studies indicate that sulphates can be derived from the oxidation of pyrite (FeS_2) induced by the presence of nitrate ions (Van Beek et al., 2007) according to the following equation (Eq. 7) (Smolders et al., 2010) :



High concentrations of dissolved organic matter accelerate the release of PO_4^{3-} and the generation of sulfur through the reduction of biological iron and the reduction of sulphate (Thach et al., 2017, Smolders et al., 2010). Some authors report that the presence of minerals with low iron content and/or a high concentration of phosphorus, causes the release of phosphorus in the form of phosphate ions; so, reducing conditions of the aquifer and in the presence of sulfates, Fe^{2+} precipitates as sulfur (FeS_x) causing phosphorus, which is linked to iron ore, to be released in the form of phosphates (Smolders et al., 2010, Tach 2017, Mwesigye and Tumwebaze 2017). The formation of residual chlorine and presence of N-NH_3 (Table 1 and 2) indicates a reducing environment in the study area, Figure 5 shows the correlation between a) PS ($R^2 = 0.5636$) and b) Fe-S ($R^2 = 0.5696$), demonstrating that the migration of P to groundwater depends on its nature and the interaction with other soluble ionic varieties, the ionic strength and the activity coefficients can influence the solubility of various species.

Fig. 5. Correlation graph a) P-S and b) Fe-S

Table 3 shows the results obtained from the HCO_3^- and major cations. The concentration of HCO_3^- , increased from the first to the second sample, this indicates the beginning of the degradation or oxidation of organic matter (Sengupta et al., 2015, Koretsky et al., 2006) (equation 8):



Table 3. Results of bicarbonate and majority cations, of the 12 wells selected

ID	First sampling					Second sampling				
	HCO_3^-	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+	HCO_3^-	Ca^{2+}	K^+	Mg^{2+}	Na^+
1	249.98	6.420	0.853	8.141	11.54	310.00	20.24	2.896	28.13	41.22
2	178.05	1.827	0.356	1.664	2.728	143.00	9.335	2.016	10.46	17.51
3	250.37	6.050	1.337	8.620	13.25	298.00	16.17	3.628	24.90	38.01
4	95.19	1.936	0.487	1.202	1.631	95.29	13.77	3.344	8.364	11.94
5	155.23	2.368	0.717	2.007	2.697	179.18	17.70	5.969	15.06	21.81
6	107.35	7.196	2.475	7.332	11.18	131.34	10.69	3.768	11.22	17.05
7	154.82	4.370	1.265	4.579	7.833	167.08	7.450	2.065	8.153	13.06
8	154.80	1.898	0.365	2.356	3.353	190.67	12.34	2.886	16.15	25.65
9	190.88	20.00	8.262	12.78	29.15	214.35	20.46	8.501	13.60	30.04
10	142.53	5.691	1.876	4.603	7.864	142.92	12.39	4.537	10.79	18.68
11	125.07	9.786	2.825	9.530	14.77	119.27	10.24	3.049	10.08	15.78
12	200.43	14.49	5.269	13.67	47.86	202.94	14.42	5.272	14.37	48.18
max	250.37	20.00	8.26	13.67	47.86	310.00	20.46	8.50	28.13	48.18
min	95.19	1.83	0.36	1.20	1.63	95.29	7.45	2.02	8.15	11.94
aver	167.06	6.84	2.17	6.37	12.82	182.84	13.77	3.99	14.27	24.91

Figure 6 shows the correlation of the HCO_3^- ions with the Ca^{2+} cations ($R^2 = 0.8877$), Na^+ ($R^2 = 0.7066$) and Mg^{2+} ($R^2 = 0.6799$), the interaction of the cations with the HCO_3^- ions increases the solubility and a greater concentration of cations in the water.

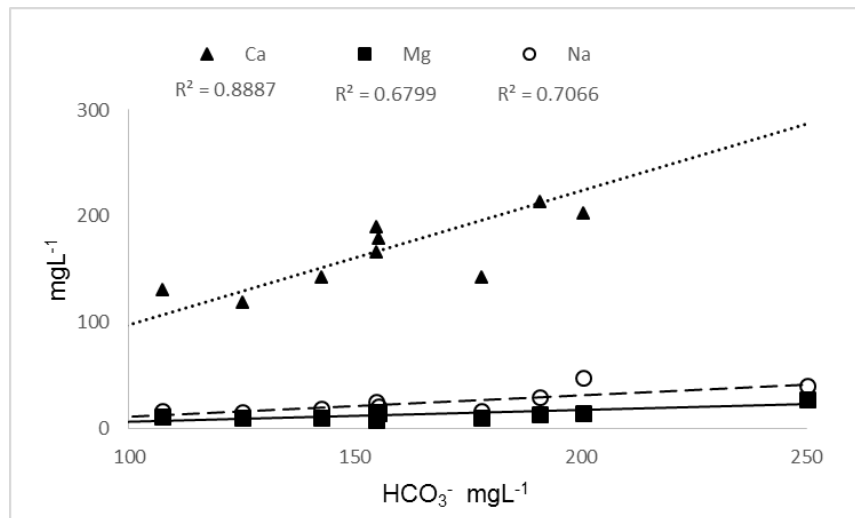


Fig. 6. Correlation Graph HCO₃⁻--Ca, HCO₃⁻--Mg, HCO₃⁻--Na

The significant correlation (Figure 7) between the P and the Ca²⁺ (R²=0.7867) shows that Ca²⁺, possibly released by an ion exchange process, interacts with the PO₄³⁻ precipitating as Ca₃(PO₄)₂ or the natural formation of Struvite, either in the form of magnesium (MgNH₄PO₄) or potassium (KNH₄PO₄) (Sengputa et al., 2015), causing a low content of essential nutrients (Ca and Mg) in the water for human consumption. Jalali (2009) reported that between 57 and 91% of P is present in groundwater as HPO₄²⁻ y H₂PO₄⁻, forming compounds with Ca, Mg, Na and K, predominantly those formed with Ca²⁺: CaPO₄⁻, CaHPO₄ y CaH₂PO₄⁺, similarly, its correlation with S (figure 7), creating the possibility of formation of insoluble sulphate compounds and decrease in the Ca²⁺ y Mg²⁺ concentration. High concentrations of soluble inorganic phosphate precipitate and clog the injection wells (Wright et al., 2011).

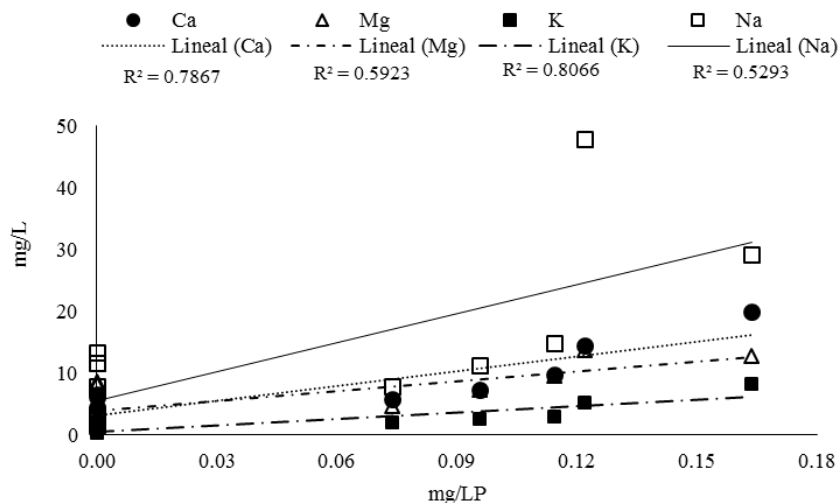


Fig. 7. Graphic of Correlación a) P-Ca, P-Mg, P-K, P-Na

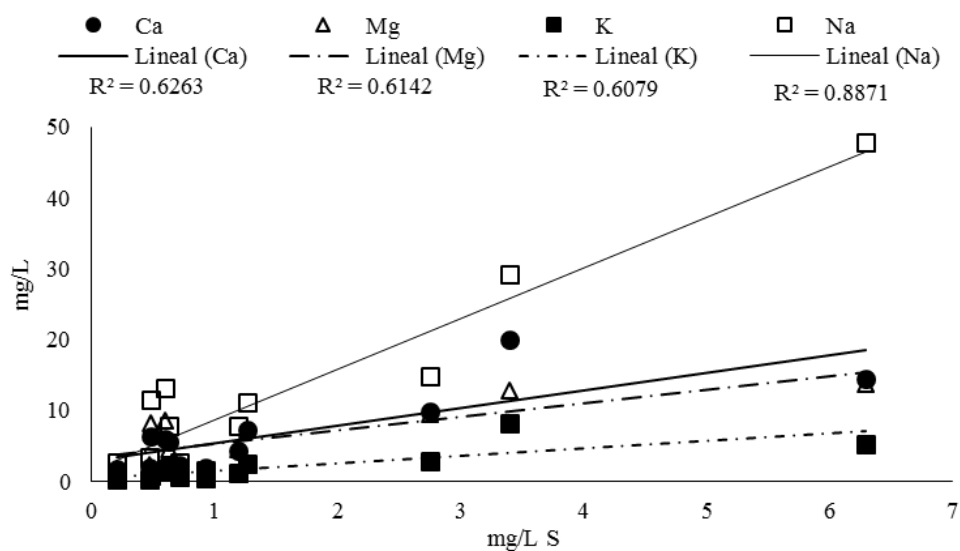
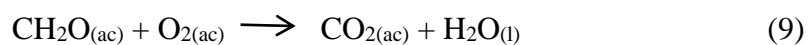


Fig. 8. Graphic of Correlación a) P-Ca, P-Mg, P-K, P-Na

The oxidation of the organic matter releases protons (H^+) and bicarbonate ions (HCO_3^-) (equations 8 and 9) propitiating a decrease in pH (Koretsky et al., 2006), this phenomenon was observed in the results obtained in the study, pH decreased slightly between the samples (from 7.11-7.86 to 6.94-7.60) also there was a slight increase in the average concentration of the acidity (5.60 to 6.09) due to the formation of CO_2 y HS^- .



The PO_4^{3-} ions, varieties generated by the degradation of organic matter, are involved in the incorporation of heavy metals (Wright et al., 2011; Vrzal et al., 2016) and in the reduction of the concentration of essential nutrients (Ca^{2+} y Mg^{2+}) in water, which represents a risk to human health; since its deficiency causes disorders, such as cardiac diseases, digestive disorders, kidney diseases and high blood pressure (Wodschow et al., 2018, Hoquer and Butler 2015); hence, it is very important to conduct monitoring programs of the drinking water and to identify changes in the relative abundance of the major ions.

Conclusions

The presence of nitrate ions in water, generated by anthropogenic activities, facilitates the mobility of sulfate ions; sulfate ions intervene directly in the chemical activity of phosphorus. The significant correlation of phosphorus with the major cations indicates that it is released in the form of PO_4^{3-} ions and interact mainly with Ca^{2+} y Mg^{2+} , through precipitation reactions and generates a decrease in the relative abundance of these cations, considered as essential nutrients. Drinking water is one of the main sources of essential minerals necessary for the proper functioning of the human body, studies on water quality generally focus on evaluating the possible effects or diseases associated with the presence of contaminants (trace elements), since they are considered toxic or harmful; however, what Ca and Mg deficiencies represent in human health has not been taken into account.

Referencias bibliográficas

- APHA-AWWA-WPCF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Joint Editorial Board, Whashington D.C.
- Arheimer, B. y Pers C.B. (2017). Lessons learned? Effects of nutrient reductions from constructing wetlands in 1996–2006 across Sweden. *Ecological Engineering* 103. 404–414
- Brunett, E., Baró J.E., Cadena E., Esteller M.V. (2010). Pago por servicios ambientales hidrológicos: caso de estudio Parque Nacional del Nevado de Toluca, México. *Ciencia Ergo Sum, Universidad Autónoma del Estado de México*. 17 (3), 286-294.

- Burkart, MR. and Stoner J.D. (2001). Chapter 6. Nitrogen in Groundwater Associated with Agricultural Systems. *Nitrogen in the Environment: Sources, Problems, and Management*. 123-145.
- Deng A., Ye C., Liu W. (2018). Spatial and Seasonal Patterns of Nutrients and Heavy Metals in Twenty-Seven Rivers Draining into the South China Sea. *Water*. 10: 50-65
- Expósito, J.L., Esteller, M.V., Paredes J., Rico C., Franco R., 2010. Groundwater protection using vulnerability maps and wellhead protection área (WHPA): A case study in Mexico. *Water Resource Management* 24, 4219-4236.
- Fuentes-Rivas, R.M., Ramos-Leal, J.A., Jiménez-Moleón, M.C., Esparza-Soto, M. (2015). Caracterización de la Materia Orgánica Disuelta en Agua Subterránea del Valle de Toluca Mediante Espectrofotometría de Fluorescencia 3D. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 31(3), 253-264.
- Herath, I., Vithanage M., Bundschuh J., Maity J.P., & Bhattacharya P. (2016). Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization. *Curr Pollution Rep.* 2, 68–89.
- Jalali, M. (2009). Phosphorous concentration, solubility and species in the groundwater in a semi-arid basin, southern Malayer, western Iran. *Environ Geol.* 57:1011–1020
- Kaushal, S.S., Duan S., Doody T.R., Haq S., Smith R.M., Newcomer Johnson T.A., Delaney Newcomb K., Gorman J., Bowman N., Mayer P.M., Wood K.L., Belt K.T., Stack W.P. (2017). Human-accelerated weathering increases salinization, major ions, and alkalinization in fresh water across land use. *Applied Geochemistry*. 83: 121-135
- Kleber, M., Sollins A., Sutton R. (2007). Conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*. 85: 9-24.
- Koretsky, C.M., Haas J.R., Miller D., Ndenga N.T. (2006). Seasonal variations in pore water and sediment geochemistry of littoral lake sediments (Asylum Lake, MI, USA). *Geochemical Transactions. Geochemical Transactions*. 7:11-37
- Kumar S.K., Logeshkumaran A., Magesh N.S., Godson P.S., Chandrasekar N. (2015). Hydro-geochemistry and application of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment, Anna Nagar, part of Chennai City, Tamil Nadu, India. *Appl Water Sci.* 5:335–343.
- Lapworth, D.J., Nkhuwa D.C.W., Okotto-Okotto J., Pedley S., Stuart M.E., Tijani M.N., Wright J. (2017). Urban groundwater quality in sub-Saharan Africa: current status and implications for water security and public health. *Hydrogeol J.* 25:1093–1116
- Li, W., Arocena J.M., Zhang Q., Thring R.W., Li J. (2017). Heavy metals and nutrients (carbon, nitrogen, and phosphorus) in sediments: relationships to land uses, environmental risks, and management. *Environ Sci Pollut Res.* 24:7403–7412
- Li, P., Wu J., Qian H., Zhang Y., Yang N., Jing L., Yu P. (2016). Hydrogeochemical Characterization of Groundwater in and Around a Wastewater Irrigated Forest in the Southeastern Edge of the Tengger Desert, Northwest China. *Expo Health.* 8:331–348

- Madzin, Z., Shai-in M.F., Kusin F.M. (2015). Comparing heavy metal mobility in active and abandoned mining sites at Bestari Jaya, Selangor. *Procedia Environmental Sciences* 30:232–237.
- Martín del Campo M. A., Esteller M.V., Expósito J.L., Hirata R. (2014). Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico). *Environ Monit Assess.* 186:2979–2999.
- Mockler, E.M., Deakin J., Archbold M., Gill L., Daly D., Bruen M. (2017). Sources of nitrogen and phosphorus emissions to Irish rivers and coastal waters: Estimates from a nutrient load apportionment framework. *Science of the Total Environment.* 601–602: 326–339.
- Mwesigye R.A. & Tumwebaze B.S. (2017). Water contamination with heavy metals and trace elements from Kilembe copper mine and tailing sites in Western Uganda; implications for domestic water quality. *Chemosphere* 169:281-287.
- Nyanduko-Nyairo, W., Okinda Owuor P., Orori Kengara F. (2016). Effect of anthropogenic activities on the water quality of Amala and Nyangores tributaries of River Mara in Kenya. *Environ Monit Assess.* 187: 691
- Rasool, A., Xiao T., Farooqi A., Shafeeque M., Masood S., Ali S., Fahad S., Nasim W. (2016). Arsenic and heavy metal contaminations in the tube well water of Punjab, Pakistan and risk assessment: A case study. *Ecological Engineering.* 95:90-100.
- Robles, E.S., Ramírez E., Durán A., Martínez M. E., González M. E. (2013). Calidad Bacteriológica Y Físicoquímica Del Agua Del Acuífero Tepalcingo-Axochiapan, Morelos, México. *Avances en Ciencias e Ingeniería.* 4,1: 19-28
- Ruiz, S., Arruti A., Fernandez-Olmo I., Irabien J.A. (2011). Contribution of point sources to trace metal levels in urban áreas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). *Procedia Environmental Sciences* 4: 76–86.
- Sengputa, S., Nawaz T., Beaudry J. (2015). Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. *Curr Pollution Rep.* 1:155–166.
- Sharma, V. K., Jiang J., Kim H. (2013). Ferrate(VI): Novel Compound for Removal of Natural Organic Matter in Water. Vol 1. Springer. Jianming Xu, Jianjun Wu, Yan He Editors.
- Shore, M., Jordan P., Melland A.R., Mellander P-E., McDonald N., Shortle G. (2016). Incidental nutrient transfers: Assessing critical times in agricultural catchments using high-resolution data. *Science of the Total Environment.* 553: 404–415
- Smolders, A.J.P., Lucassen E.C.H.E.T., Bobbink R., Roelofs J.G.M., Lamers L.P.M. (2010). How nitrate leaching from agricultura lands provoques phosphate eutrophication in groundwater fed wetlands: the sulphur bridge. *Biogeochemistry.* 98:1-7
- Snoeyink, V.L., Jenkins D. *Water Chemistry.* (1980). Wiley Editor. 480 pag.
- Strokal, M., Kroeze C., Li L., Luan S., Wang H., Yang S., Zhang Y. (2015). Increasing dissolved nitrogen and phosphorus export by the Pearl River (Zhujiang): a modeling approach at the sub-basin scale to assess effective nutrient Management. *Biogeochemistry.* 125:221–242

- Stubbins, A., y Dittmar T. (2014). Dissolved Organic Matter in Aquatic Systems.
- Stumm W & Morgan J I. Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. John Wiley & Sons. 1995. 3^a Ed.
- Thach, T.T., Harada M., Oniki A., Hiramatsu K., Tabata T. (2017). Experimental study on the influence of dissolved organic matter in water and redox state of bottom sediment on water quality dynamics under anaerobic conditions in an organically polluted water body. *Paddy Water Environ* 15, 889–906
- Van Beek, C.L., Droogers P., Van Hardeveld H.A., van den Eertwegh G.A.P.H., Velthof G.L., Oenema O. (2007). Leaching of Solutes from an Intensively Managed Peat Soil to Surface Water. *Water Air Soil Pollut.* 182:291–301
- Varol S. y Davraz A. (2016). Evaluation of potential human health risk and investigation of drinking water quality in Isparta city center (Turkey). *Journal of Water and Health.* 14.3.
- Vrzel, J., Vuković-Gačić B., Kolarević S., Gačić Z., Kračun-Kolarević M., Kostić J. (2016). Determination of the sources of nitrate and themicrobiological sources of pollution in the Sava River Basin. *Science of the Total Environment* 573, 1460–1471.
- Zhao, Y., Yang Z., Li Y. (2010). Investigation of water pollution in Baiyangdian Lake, China. *Procedia Environmental Sciences* 2, 737–748.
- World Health Organization (WHO). Guides for potable water quality. Third edition. Recommendations. Vol. 1. 2006.
- Wodschow, K., Hansen B., Schullehner J., Kjær Ersbøll A. (2018). Stability of Major Geogenic Cations in Drinking Water—An Issue of Public Health Importance: A Danish Study, 1980–2017. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 15, 1212-1228.
- World Health Organization (WHO). Guides for potable water quality. Third edition. Recommendations. Vol. 1. 2006
- Wright, K. V. Thomas Hartmann and Yoshiko Fujita. (2011). Inducing mineral precipitation in groundwater by addition of phosphate. *Geochemical Transactions.* 12, 8.
- Wu, P., Yin A., Fan M. Wu J., Yang X., Zhang H. Gao H. (2018). Phosphorus dynamics influenced by anthropogenic calcium in an urban stream flowing along an increasing urban

Acknowledgments

The authors thankfully acknowledge the support of the Autonomous University of the State of Mexico, the Water and Sanitation Agency of Toluca for the permissions granted for the

development of this project and Mexican Council of Science and Technology (COMECYT) for the support given.

7.3 Artículo

Efecto de los procesos hidroquímicos y de la actividad antropogénica en la composición química del agua subterránea

Reyna María Guadalupe Fonseca-Montes de Oca¹, José Alfredo Ramos-Leal^{2*}, Janete Morán-Ramírez³, Rosa María Fuentes-Rivas⁴, Marcos José Solache-Ríos⁵, Verónica Martínez-Miranda⁶

¹Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km.14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México, mgonsecam@uaemex.mx

²Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055. Col. Lomas 4 sección C.P.78216. San Luis Potosí, México, jalfredo@ipicyt.edu.mx

³Catedras CONACYT, UNAM, Instituto de Geofísica, UNAM, Ciudad Universitaria, 04150, Coyoacán, Cd. Mx., Mexico. e-mail: janete@igeofisica.unam.mx

⁴Facultad de Geografía, Universidad Autónoma del Estado de México. Cerro de Coatepec s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 50110.Toluca, Estado de México, México, rmfuentesr@uaemex.mx

⁵Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México Toluca-La Marquesa s/n, Ocoyoacac, C.P. 52750. Estado de México, México, marcos.solache@inin.gob.mx

⁶Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Unidad San Cayetano, Km.14.5 carretera Toluca-Atlacomulco, C.P. 50200 Toluca, Estado de México, México, mmirandav@uaemex.mx

* e-mail address: jalfredo@ipicyt.edu.mx

Abstract

El agua subterránea se origina por la precipitación atmosférica, ya sea por infiltración directa en forma de lluvia o indirectamente a través de ríos, lagos o canales y, adquiere su composición química mediante un proceso complejo donde, además de los factores hidrogeoquímicos, la actividad humana y el cambio ambiental natural son dos de los aspectos principales que conllevan a variaciones en la hidrología regional y que no son considerados a evaluar en el agua subterránea. El objetivo del estudio consistió en identificar los procesos hidrogeoquímicos y la influencia de la actividad antropogénica en la composición química del agua subterránea del acuífero del Valle de Toluca.

Mediante el empleo del diagrama de Piper, Mifflin, Gibbs, gráficas de dispersión y relaciones iónicas, se observó que el tipo del agua de la zona es fundamentalmente Ca-HCO₃. Se identificaron dos grupos con diferente tendencia evolutiva, uno dentro de una zona de recarga local y otro en una región con intensa actividad antrópica. El contenido de N-NO₃⁻ (1.0-27.10 mgL⁻¹), N-NH₄⁺ (0-5.40 mgL⁻¹) y PO₄³⁻ (2.50-32.20 mgL⁻¹), indicó contaminación por materia orgánica, identificada por la técnica de fluorescencia 3D. Se identificó que los principales procesos que afectan y controlan la composición química del agua del acuífero del Valle de Toluca son la disolución de silicatos, el intercambio iónico y un proceso de mezcla generado por una fuente de contaminación antrópica.

Introducción

La composición química del agua subterránea, es controlada por factores que incluyen la precipitación atmosférica, mineralogía de la cuenca hidrográfica y del acuífero, clima, suelo, medio ambiente, calidad del agua de recarga, topografía y procesos geoquímicos (Adimalla y Venkatayogi 2018; Ramos-Leal et al. 2018, Amali Jacintha et al. 2017; Balaji et al. 2017); la combinación de estos factores generan diferentes tipos de agua que cambian en forma especial y estacional (Sánchez-Sánchez et al. 2015). En los últimos años, la hidroquímica, ha sido considerada una herramienta importante para identificar los principales procesos hidrogeoquímicos que afectan la composición y la calidad de los recursos hídricos (Barzegar et al. 2017; Woldemariyam y Ayenew 2016).

Hidrogeoquímica del agua subterránea

Los procesos hidrogeoquímicos son responsables de las variaciones de la calidad del agua. La meteorización química, intercambio iónico, evaporación, precipitación, salinización, disolución y las actividades antropogénicas son los procesos hidrogeoquímicos más comunes que controlan la química del agua subterránea (Reddy y Niranjana Kumar 2010). Para caracterizar y clasificar el agua se analiza el contenido de aniones y cationes, los cuales se representan en los denominados diagramas hidrogeoquímicos: diagrama de Piper, diagrama de Stiff, diagrama de Mifflin, diagramas de dispersión, mediante los cuales se identifican procesos de evolución del agua subterránea e interacciones agua-roca (Venkatramanan et al. 2017; An y Lu 2017; Morán-Ramírez et al. 2016; Morán-Ramírez et al. 2018; Sarikhani et al. 2015). Identificar estos procesos contribuye a conocer el origen del agua, la interacción agua roca, mezclas con agua de diferentes orígenes y la influencia de las actividades antrópicas sobre la composición química del agua subterránea (Nyanduko et al. 2015, Jasmin y Mallikarjuna 2014).

Materia orgánica en el agua subterránea

Hoy en día, del cambio de uso de suelo, la creciente urbanización, las descargas de agua residual municipal e industrial, descomposición y acumulación de materia orgánica, uso excesivo de fertilizantes influyen de manera importante en la incorporación de especies nitrogenadas y fosfatadas en el agua subterránea (Li et al. 2017; Devié 2016; Vrzel et al. 2016; Strokal 2015). Diversos autores han señalado que existe una correlación significativa entre el uso de suelo y el contenido de nitratos y fosfatos en el agua subterránea. La concentración excesiva de nutrientes permite la eutrofización del agua causando hipoxia ambiental, crecimiento microbiano, oxidación o reducción de especies (Cl^- , NH_4^+). La acumulación de nitratos y fosfatos en el suelo es variada y depende principalmente del origen natural o antropogénico de N y P, bajo condiciones naturales el contenido de estas especies es bajo; sin embargo, presentan gran potencial para incorporarse por infiltración a la zona saturada y generar contaminación del agua subterránea.

La presencia de nitratos en el agua, en concentraciones superiores a $5 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NO}_3^-$ indica contaminación por residuos provenientes de actividades antropogénicas. La relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ puede identificar intrusión salina o contaminación antropogénica (Park et al. 2005), una relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ cercana a 0 sugiere un alto grado de intrusión salina, de forma inversa $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- \gg 0$ indica contaminación por actividades humanas (Sun et al. 2016). El NH_4^+ se produce de forma natural en los cuerpos de agua como resultado de la descomposición de la materia orgánica e inorgánica nitrogenada que se encuentra en el suelo y en el agua, concentraciones mayores a $2 \text{ mgL}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ indican contaminación orgánica proveniente de agua residual doméstica o industrial, esorrentía de fertilizantes (Devié et al. 2016; Cruz et al. 2017).

En México, actualmente se observan problemas de variabilidad en la composición química del agua con respecto a su distribución espacial y temporal. La alteración química es influenciada por el cambio de uso de suelo, cambio climático o por contaminación por descargas residuales domésticas e industriales (Martín del Campo et al. 2014). Ante el desafío, de una mayor vulnerabilidad a la contaminación a la que se encuentra expuesta el agua subterránea de la zona de estudio y a la limitada información con que se cuenta sobre los impactos adversos en la composición química del agua por las actividades antropogénicas que se realizan en la zona, en este trabajo se plateo como objetivo, identificar los procesos hidrogeoquímicos que intervienen en la composición química del agua y su evolución por contaminación por materia orgánica antrópica.

Descripción de la zona de estudio

El Valle de Toluca se ubica en la parte central del Estado de México, México, cubriendo un área de $2,738 \text{ km}^2$ (Fig. 1). La precipitación varía entre 1300 y 800 mm, principalmente entre

los meses de abril y octubre, su temperatura promedio anual es de 12.7°C. El acuífero del Valle de Toluca es de tipo semiconfinado, caracterizado por un muro y/o techo no totalmente impermeable, formado por acuitardos, que permiten la infiltración vertical del agua, por lo que puede recibir recargas o perder agua a través del techo o la base, la recarga proviene de tres flujos subterráneos: i) infiltración del Nevado de Toluca con circulación este-noroeste, ii) Nevado de Toluca al norte, iii) Sierra de las Cruces, con dirección occidental (Martín del campo et al. 2014, Brunett et al. 2010), el acuífero se sitúa en la región fisiográfica conocida como Cinturón Neovolcánico Transmexicano que consiste en una franja volcánica calco-alcalina correspondiente al cenozoico. La secuencia litológica está asociada a andesitas y riolitas del Oligoceno, andesitas del Mioceno y basaltos y andesitas del Cuaternario, en la llanura se identifican sedimentos lacustres y aluviales intercalados con material volcánico clástico (Fuentes-Rivas et al. 2015, Martín del Campo et al. 2014). La posición geográfica del Valle de Toluca; así como, su infraestructura y mano de obra certificada, han favorecido el desarrollo industrial, lo que ha originado que el acuífero del Valle de Toluca, esté sujeto a una intensa explotación y vulnerable a los efectos de contaminación, por el deterioro de los sistemas de alcantarillado de las aguas residuales industriales.

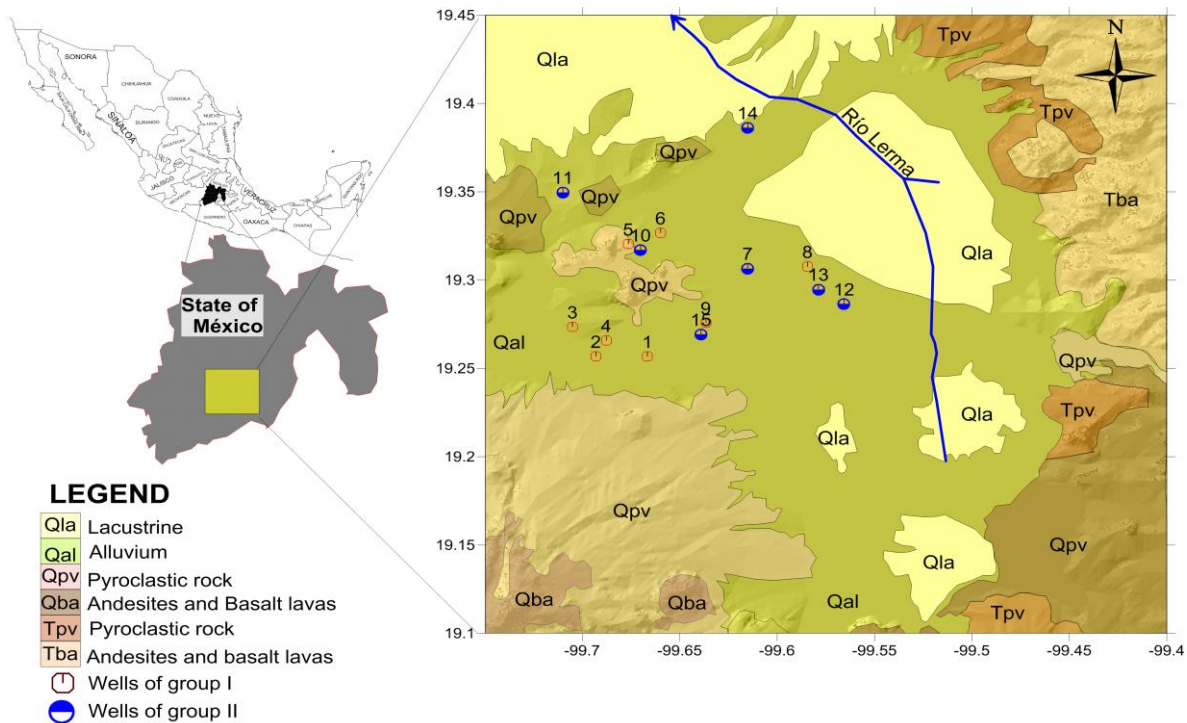


Figura 1. Mapa de ubicación de los pozos en el Valle de Toluca

Metodología

Muestreo

Se recolectaron muestras directamente de 15 pozos de extracción, que abastecen de agua potable al Valle de Toluca en julio de 2016. La toma de muestra se realizó antes del proceso de cloración para mantener en lo posible las condiciones originales del agua subterránea. Se tomaron dos muestras, una de 250 mL, para el análisis fisicoquímico y otra de 125 mL, para el análisis elemental, ésta muestra se filtró con discos de fibra de vidrio Whatman 934-AH y se acidificó con HNO₃ de ultra alta pureza para mantener el pH menor a 2, las muestras se transportaron al laboratorio y se mantuvieron a 4°C hasta su análisis, para evitar cambios químicos. Se determinaron *in situ* los parámetros de pH, temperatura del agua (Tw), temperatura ambiente (Ta), conductividad eléctrica (CE), y sólidos disueltos totales (SDT) con el equipo HANNA HI modelo 9146.

Análisis de muestras

Los constituyentes químicos se determinaron a microescala ajustando los volúmenes de acuerdo a lo establecido en los métodos estandarizados (APHA 2005). a) alcalinidad total (Alk), se adicionó una gota de anaranjado de metilo a 10 mL de muestra, se tituló con una solución de H₂SO₄ hasta el vire a color canela (Método), b) acidez (Ac), se adicionó una gota de fenolftaleína a 10 mL de muestra, se tituló con una solución de NaOH hasta el vire de incoloro a rosa (método), c) dureza (Dza) se adicionó 0.1 mL de solución acondicionadora y una pizca de eriocromo negro-T a 10 mL de muestra, se tituló con una solución de EDTA hasta el vire a color azul, d) cloruros (Cl⁻), se adicionó 0.2 mL de solución de K₂CrO₄ a 10 mL de muestra, se tituló con una solución de AgNO₃ hasta el vire a color rojo ladrillo, e) las especies nitrogenadas (N-NO₃⁻, N-NH₃) se determinaron por el método HACH (TNT 835 and TNT 831) siguiendo las indicaciones del fabricante, f) la concentración de sulfatos (SO₄²⁻) se obtuvo método turbidimétrico, g) para determinar el contenido de iones fosfatos (PO₄³⁻) se empleo el método de cloruro estañoso. El análisis elemental de Ca, Na, Mg y se realizó por la técnica de ICP.

La fluorescencia es una de las principales propiedades de la materia orgánica natural o antropogénico del agua, que proporciona un potencial para el análisis rápido y sensible de los componentes orgánicos disueltos (Trubetskaya et al. 2016). En particular, el uso de técnicas de caracterización, como las matrices de excitación por emisión de fluorescencia (EEM), ha permitido la identificación y el monitoreo de presencia de materia orgánica disuelta en el agua. La técnica de fluorescencia 3D, se basa en obtener 45 espectros de emisión individuales, que se registran a dos longitudes de onda, la longitud de onda de excitación que se localiza entre los 200 y 450 nm y la longitud de onda de emisión localizada entre los 280 y 550 nm. Las 15 muestras materia orgánica se identificó mediante espectroscopía de fluorescencia 3D, en el Espectrómetro de Fluorescencia marca Perkin Elmar, modelo LS55.

Análisis de resultados

El análisis estadístico descriptivo tal como concentración máxima, mínima y promedio, cálculos matemáticos se realizaron para caracterizar la distribución y las características fisicoquímicas. El análisis de correlación se utilizó para evaluar la fuerza de relación entre dos variables empleando el software SPSS. El diagrama de Piper se realizó con EASY_QUIM.4[®], para el cálculo de índices de saturación se empleó el programa PHREEQC[®] y las gráficas de dispersión se elaboraron con Grapher 11.0[®].

Resultados y discusión

Química del agua subterránea

La naturaleza y disposición espacial de los materiales con los que el agua interacciona son los factores que condicionan la composición y abundancia relativa de los constituyentes del agua subterránea. En la tabla 1, se resume las estadísticas descriptivas de los valores máximo (Máx), mínimo (Min), promedio (Prom) y desviación estándar (DE) de la composición elemental de las 15 muestras del agua subterránea de la zona en estudio. Con base en los valores promedio, se observó el siguiente orden de abundancia de los cationes y aniones mayoritarios de Na^+ (15.76 mgL^{-1}) > Ca^{2+} (8.73 mgL^{-1}) > Mg^{2+} (8.0 mgL^{-1}) > K^+ (2.66 mgL^{-1}) y HCO_3^- (313.60 mgL^{-1}) > Cl^- (28.58 mgL^{-1}) > PO_4^{3-} (12.43 mgL^{-1}) > SO_4^{2-} (11.87 mgL^{-1}) > NO_3^- (7.87 mgL^{-1}).

Tabla 1. Estadística descriptiva de las determinaciones *in situ* y parámetros fisicoquímicos

	pH	CE ($\mu\text{S/cm}$)	SDT ppm	Alk mg/L CaCO ₃	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺ mg/L	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
Máx	8.34	597.00	297.00	313.60	47.64	27.10	24.70	32.20	20.00	8.26	16.36	47.86	5.40
Min	6.86	176.00	88.00	78.40	11.91	1.00	6.81	2.50	1.82	0.35	1.20	1.63	0
Prom	7.54	298.67	148.80	147.34	28.58	7.87	11.87	12.43	8.73	2.66	8.00	15.75	0.97
DE	0.346	116.5	58.10	58.74	10.31	7.02	5.45	9.43	6.11	2.34	5.12	12.42	1.62

Facies del agua subterránea y sistemas de flujo

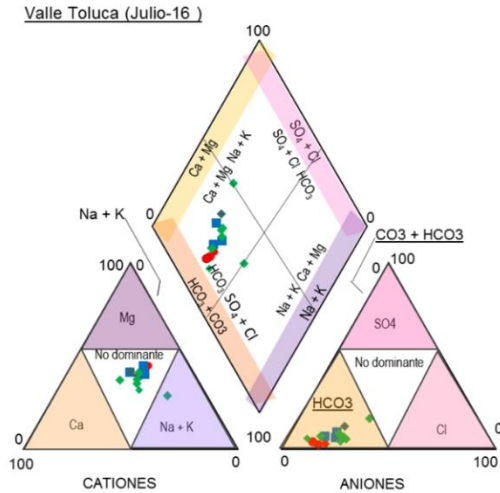
La tabla 2 presenta la concentración de cationes y aniones mayoritarios, agrupados en dos grupos identificados, del agua de los pozos en estudio.

Tabla 2. Resultados de cationes y aniones mayoritarios presentes en el agua de los pozos

Pozo	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
mEq/L								
Grupo I								
1	0.5880	0.04130	1.02000	1.30583	1.2301	0.1892	0.0239	6.1374
2	0.3210	0.02183	0.50174	0.67842	1.0065	0.1463	0.0268	4.0981
3	0.0913	0.00911	0.11861	0.13867	0.4473	0.1419	0.1098	2.9188
4	0.3025	0.03419	0.57609	0.71833	1.0065	0.1575	0.0976	4.1044
5	0.0968	0.01244	0.07091	0.10017	1.0065	0.5146	0.0381	1.5605
6	0.1184	0.01832	0.11726	0.16725	0.7828	0.3452	0.1424	2.5447
8	0.2185	0.03235	0.34057	0.38158	0.7828	0.2296	0.2194	2.5381
9	0.0949	0.00933	0.14578	0.19633	0.5592	0.2333	0.1113	2.5376
Grupo II								
7	0.3598	0.06330	0.48609	0.61100	0.6710	0.175	0.1968	1.7599
10	1.0000	0.21130	1.26739	1.06500	0.3355	0.2225	0.4371	3.1291
11	0.2845	0.04798	0.34191	0.38358	0.4473	0.2079	0.1306	2.3365
12	0.4893	0.07225	0.64217	0.79417	0.6710	0.2567	0.0318	2.0504
13	0.7245	0.13476	2.08087	1.13917	1.3420	0.2681	0.0434	3.2857
14	0.6915	0.07596	0.84043	0.83667	0.8946	0.1519	0.0161	2.4651
15	0.9485	0.15384	0.94348	1.36333	0.8946	0.4696	0.1903	2.4682

El diagrama de Piper (Fig. 2a), muestra que el tipo de agua en la zona de estudio es fundamentalmente Ca-HCO₃ influenciada por procesos de recarga reciente, congruente con el ambiente volcánico que predomina en la zona y similar a lo reportado en trabajos previos (Fuentes-Rivas et al. 2015, Martín del Campo et al. 2014, Esteller y Abreu 2005), el ion bicarbonato es el anión dominante y sin presentarse un catión dominante, en el diagrama se observan a los pozos 5 y 13 fuera del patrón general del área del estudio con una tendencia a la zona Na/K-SO₄/Cl. En el diagrama de Miffilin (Fig. 2b), se muestra que el agua es principalmente de origen local, con tendencia al sistema de flujo intermedio. Se identificaron dos grupos (tabla 2), cada uno con su propia evolución. El Grupo 1 presenta una influencia de recarga local y el Grupo II una mayor evolución. La muestra 5 representa el agua menos evolucionada mientras que las muestras 1 y 13 las más evolucionadas.

a)



b)

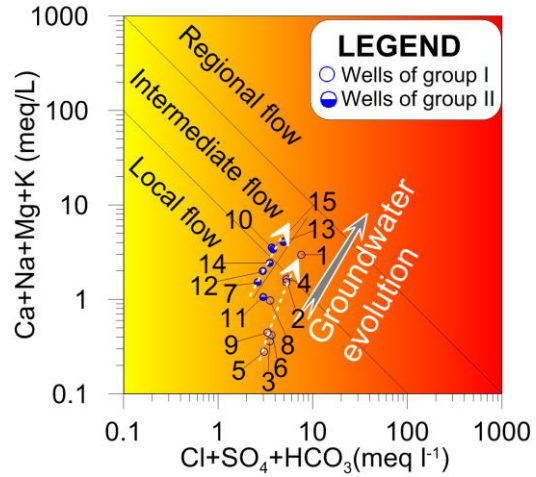


Figura 2. a) Diagrama de Piper, clasificación del tipo de agua del Valle de Toluca; b) Diagrama de Mifflin, sistemas de flujo

Identificación de procesos hidrogeoquímicos

La composición química del agua subterránea está controlada por diversos factores y procesos hidrogeoquímicos que incluyen meteorización de rocas, disolución, precipitación e intercambio iónico (Barzegar et al. 2017), este tipo de procesos pueden ser identificados con el diagrama de Gibbs (Fig. 3) (Venkatramanan et al. 2017). La figura 3a, muestra la relación de TDS vs $Cl^-/(Cl^-+HCO_3^-)$, donde se observa que el agua del acuífero del Valle de Toluca, se ubica en el campo de precipitación meteórica, con dispersión lateral asociado a la interacción agua-roca, lo que sugiere que el mecanismo que controla la química del agua subterránea de la región es la alta precipitación pluvial que alcanza los 1300 mm/año (Brunett et al. 2010), y la meteorización de rocas volcánicas. Las muestras presentan $HCO_3^- > Cl^-$, sin embargo, el contenido de Cl^- incrementa en el pozo 5, lo cual podría asociarse a la infiltración de aguas residuales. La figura 3b, muestra la relación TDS vs $Na^+/(Na^++Ca^{2+})$, se observa que las muestras están en el campo de rock dominance, la menor interacción agua roca la presenta la muestra 5, asociada a la recarga local y la mayor interacción la presenta la muestra 13, lo cual es consistente con el diagrama de Mifflin (Fig. 2b).

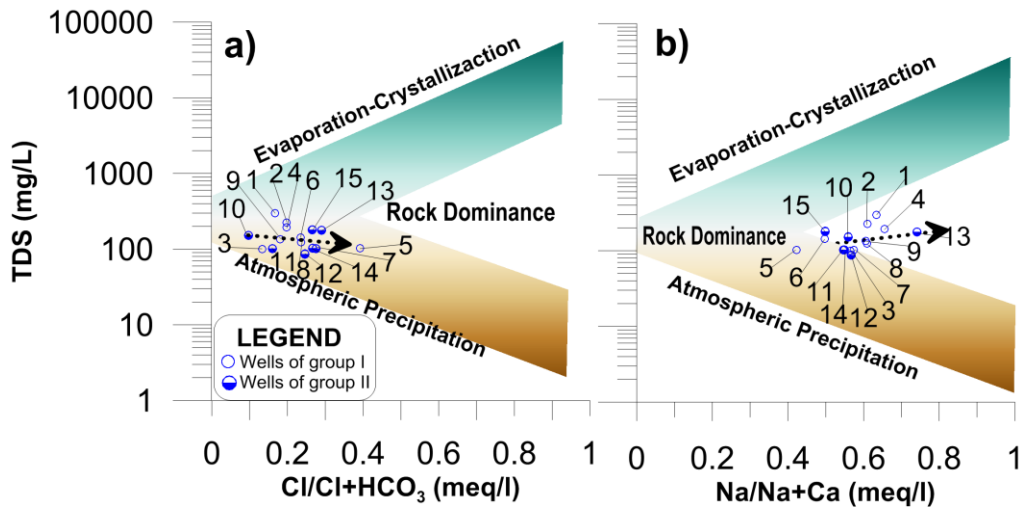
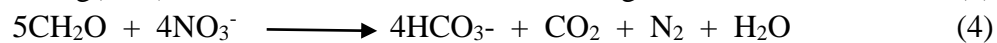
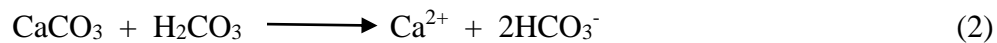
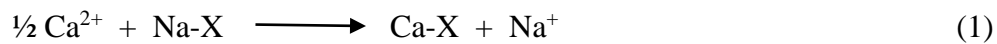


Figura 3. Diagramas de Gibbs, a) Relación TDS vs $\text{Cl}^-/(\text{Cl}^-+\text{HCO}_3^-)$, b) TDS vs $\text{Na}^+/(\text{Na}^++\text{Ca}^{2+})$, la identificación del proceso que controla la química del agua subterránea del Valle de Toluca

La composición química del agua subterránea se ve afectada por procesos que incluyen meteorización de rocas, evaporación e intercambio iónico. El intercambio iónico es un proceso natural que ocurre en el sistema de agua subterránea y que altera la fisicoquímica del agua de uso y consumo humano (Li et al. 2016). Los procesos hidrogeoquímicos se pueden identificar por medio de diagramas de dispersión (Fig. 4). La relación Na vs Cl identifica procesos de intercambio iónico y alteración de la albita (Yongkai y Wenxi 2017, An y Lu 2017; Sarikhani et al. 2015). En la figura 4a, se observa que se presenta un proceso de intercambio catiónico donde predominan las reacciones inversas. La concentración elevada de sodio puede deberse al intercambio con iones como Ca^{2+} y Mg^{2+} (ec 1) (Bouzourra et al. 2015) mientras que el contenido de iones bicarbonato por fuentes como CO_2 atmosférico, disolución de carbonato mineral, erosión de feldespato por acción del ácido carbónico (ec 2 y 3) (Ahmed et al. 2015) y la reacción de SO_4^{2-} y NO_3^- por materia orgánica (ec 4) (Ahmed et al. 2013).



La figura 4a, muestra que el 86% de las muestras, se ubican en el área de reverse ion-exchange, y solo dos en la región de alteración de albita e intercambio iónico, esto debido a la presencia de material arcilloso de la zona, además sugiere un proceso de incorporación de

Cl⁻ por actividad antropogénica (Sakram y Adimalla 2018). Ambos grupos muestran tendencias evolutivas diferentes, el Grupo I, se encuentra más alejado de la línea de relación 1:1 y evoluciona hacia el campo de la alteración de la albita e intercambio iónico. La figura 4b, relaciona $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ vs $(Na^++K^+)-Cl^-$, el diagrama identifica procesos de intercambio iónico, al igual que en el caso anterior (Fig. 4a), el Grupo II se distribuye muy cercano a línea de intercambio iónico, a diferencia del Grupo I que se aleja de esta línea. La figura 4c, representa la relación alcalinidad residual vs Cl⁻ se emplea para identificar aporte de HCO₃⁻ y procesos de evaporación (An y Lu 2017; Venkatramanan et al. 2017; Sarikhani et al. 2015), las muestras se ubican en la región de liberación de alcalinidad, lo cual es consistente con lo descrito en la relación TDS vs Na⁺/(Na⁺+Ca²⁺) (Fig. 4b), cabe mencionar que el Grupo I es más alcalino que el Grupo II.

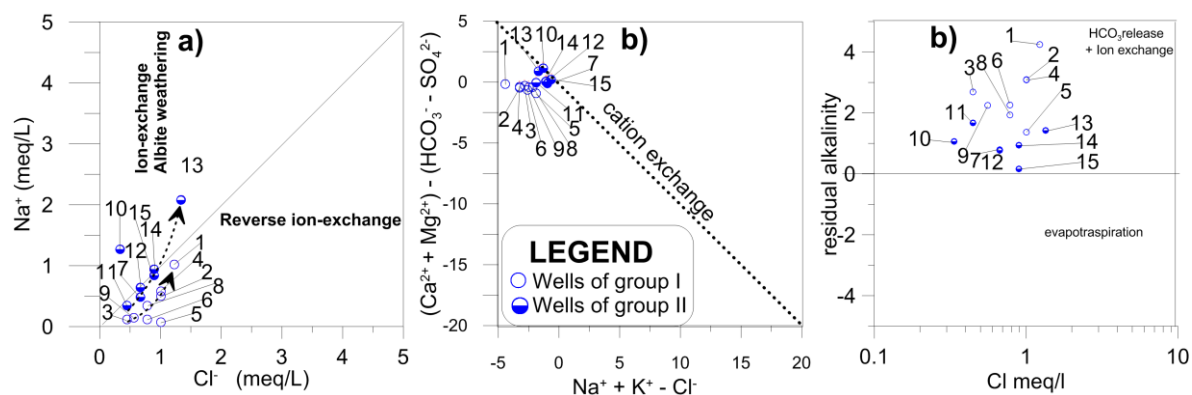


Figura 4. Relación entre concentración de a) Na⁺/Cl⁻ b) $(Ca^{2+}+Mg^{2+})-(HCO_3^-+SO_4^{2-})$ vs $(Na^++K^+)-Cl^-$ y c) alcalinidad residual/Cl⁻

Los procesos de intercambio iónico, evaporación y alteración mineral (referenciar), también pueden identificarse por la relación CCR index vs Cl⁻/(Alk + Cl⁻). La figura 5a, muestra a los Grupos I y II con dos tendencias evolutivas diferentes. Los grupos evolucionan de una zona con $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) > (Na^++K^+)$ a una región en donde $(Ca^{2+}+Mg^{2+}) = (Na^++K^+)$, se observa que el Grupo I, tiende a alcanzar más rápido el equilibrio que el Grupo II, siendo el pozo 5 el que más se acerca al equilibrio. La figura 5b, describe la relación $(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ vs $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$, mediante este tipo de diagramas se identifica el tipo de material con el que interactúa el agua (Maharana et al. 2015), en este caso todas las muestras se distribuyen en la zona de alteración de silicatos, lo cual es congruente con el medio volcánico en el cual se encuentra el acuífero del Valle de Toluca. El Grupo II presenta una tendencia evolutiva paralela a la línea de relación 1:1, mientras que el Grupo I tiende al incremento de $(HCO_3^- + SO_4^{2-})$. La disolución de feldespato incorporar ácido silícico (H₄SiO₄) e incrementar el contenido de alcalinidad en el agua (Fig. 5b) (Soumya et al. 2013; Ortega-Guerrero 2009) de acuerdo a las ecuaciones 5 y 6 (Stumm y Morgan 1981):



La alteración de silicatos también se observa en la figura 5c, la cual relaciona $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ (Venkatramanan et al. 2017, Sarikhani 2015), se observa que las muestras se ubican en la región de silicatos, las muestras 1 y 13 presentan la mayor evolución dentro del Grupo I y II respectivamente. En general, la ubicación de las muestras en el área de silicatos es consistente con el tipo de material volcánico ricos en silicatos que conforman el acuífero del Valle de Toluca (Martín del Campo et al. 2014).

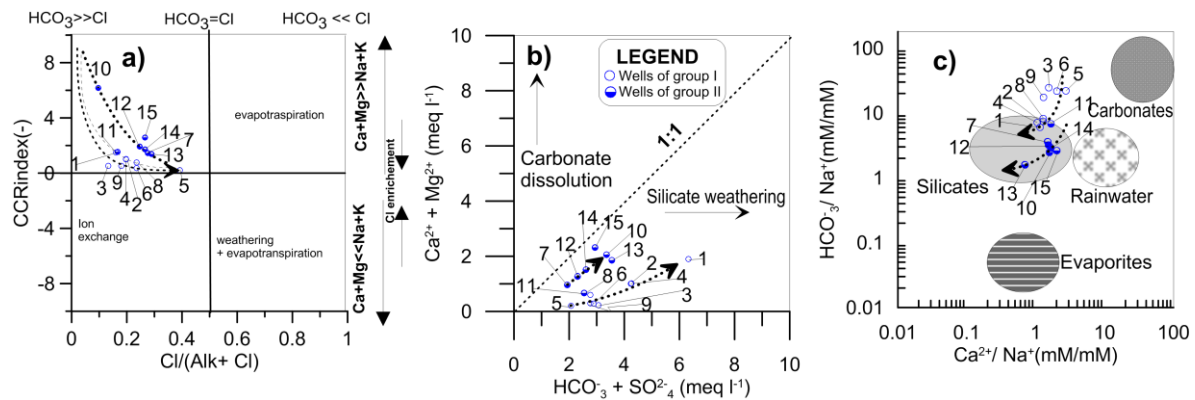


Figura 5. a) Relación CCR index vs $\text{Cl}^-/(\text{Alk} + \text{Cl}^-)$, b) relación $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ vs $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, c) relación $\text{HCO}_3^-/\text{Na}^+$ vs $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$

Materia orgánica en el agua subterránea, diagramas de dispersión

La presencia de iones NO_3^- , NH_4^+ y PO_4^{3-} es indicativo de una contaminación por materia orgánica (referencia). En la zona de estudio se presentan estas especies en concentraciones significativas, lo que indica que el agua subterránea presenta contaminación antropogénica. Los Grupos I y II difieren en su comportamiento hidroquímico. La figura 6a, muestra la relación de SO_4^{2-} vs Cl_2 , el Grupo II presenta una correlación directamente proporcional entre SO_4^{2-} y Cl_2 , a diferencia del Grupo I, que no presenta correlación debido al bajo contenido de Cl_2 , lo que indica que las fuentes de contaminación son diferentes, las muestras cercanas al origen del diagrama pertenecen a la zona de recarga.

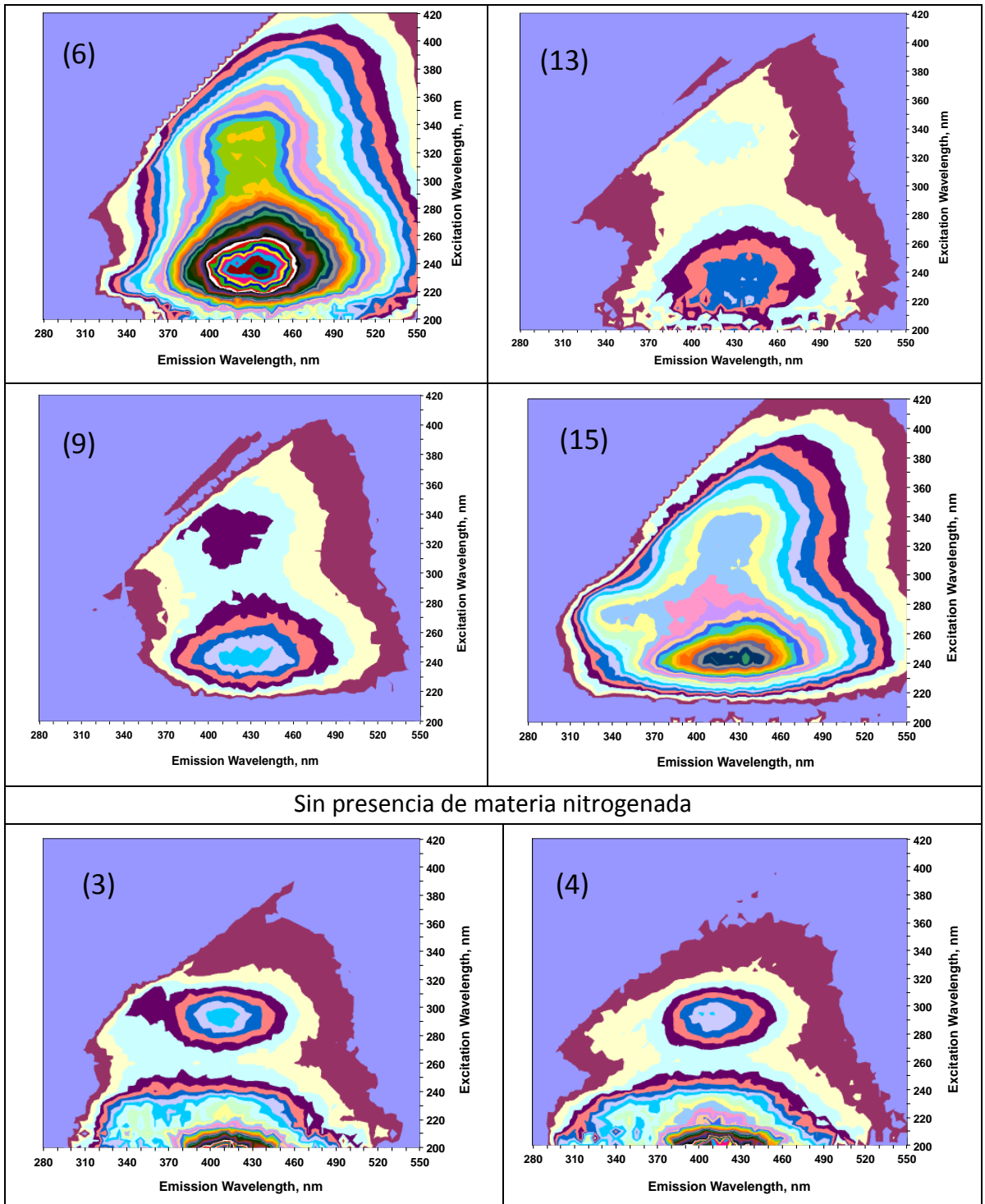
La figura 6b, muestra la relación SO_4^{2-} vs NH_4^+ , en el diagrama se observa la correlación directamente proporcional entre el contenido de SO_4^{2-} y el NH_4^+ que presenta el Grupo I, comportamiento que no presenta el Grupo II por el bajo contenido de NH_4^+ . La figura 6c (relación NH_4^+ vs NO_3^-), muestra una mezcla ternaria definida por diferentes fuentes de aporte de materia orgánica, la muestra 10, presenta el mayor contenido de NO_3^- y las muestras 1 y 9, la mayor concentración de PO_4^{3-} esto, asociado a la actividad agrícola de la zona, la muestra 2, presenta la de menor concentración de estas especies por ser agua de reciente infiltración. La muestra 15, presenta la mayor concentración de SO_4^{2-} y Cl_2 y baja concentración de NO_3^- , lo que sugiere que los iones SO_4^{2-} influyen en la reducción a NH_4^+ y oxidación a Cl_2 .

Identificación de contaminación por materia orgánica

La figura 7, muestra los espectros de análisis de fluorescencia para la identificación de materia orgánica en el agua de la zona de estudio, el espectro se divide en 4 cuadrantes a partir de los cuales se identifica el tipo de materia orgánica disuelta presente en el agua en la región I y II se ubican moléculas de alto peso molecular como polisacáridos, proteínas y coloides orgánicos, picos con una onda de emisión de 340 nm y de excitación a una longitud de onda uno de 220 nm y otro de 280 nm, característicos de una contaminación antropogénica (Fuentes-Rivas et al. 2015), en el cuadrante inferior izquierdo, (compuestos de origen antropogénico), la región III se atribuye a sustancias húmicas y la región IV corresponde a ácidos fúlvicos, ácidos orgánicos de bajo peso molecular (Fuentes-Rivas et al. 2015; Nam et al. 2007).

Las muestras se clasificaron en tres grupos de acuerdo al tipo de materia orgánica presente, el primer grupo se asocia a materia orgánica natural, es subdividido en dos subgrupos, con presencia de materia nitrogenada las muestras 6, 13, 9 y 15 y sin presencia de materia nitrogenada las muestras 3, 4 y 8 (Fig. 6); el segundo grupo, con presencia de materia orgánica antropogénica que incluye a las muestras 1, 5, 7, 12 y 14 (Fig. 7) y el tercer grupo sin presencia de materia orgánica las muestras 2 y 11 (Fig. 8), lo que confirma diferentes fuentes de contaminación antropogénica.

Presencia de materia orgánica natural (MON)
Con presencia de materia orgánica nitrogenada (MON-N)



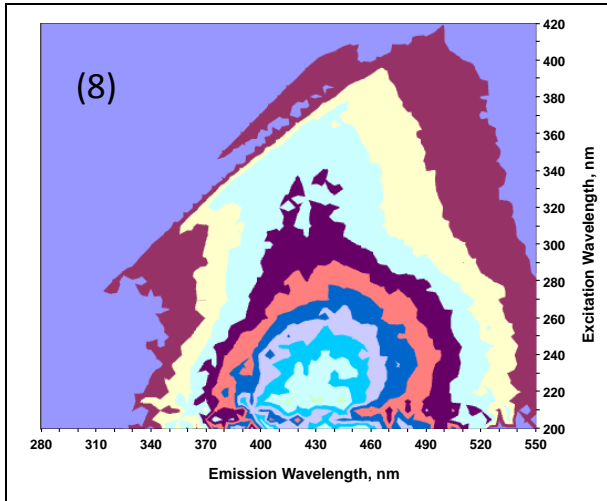
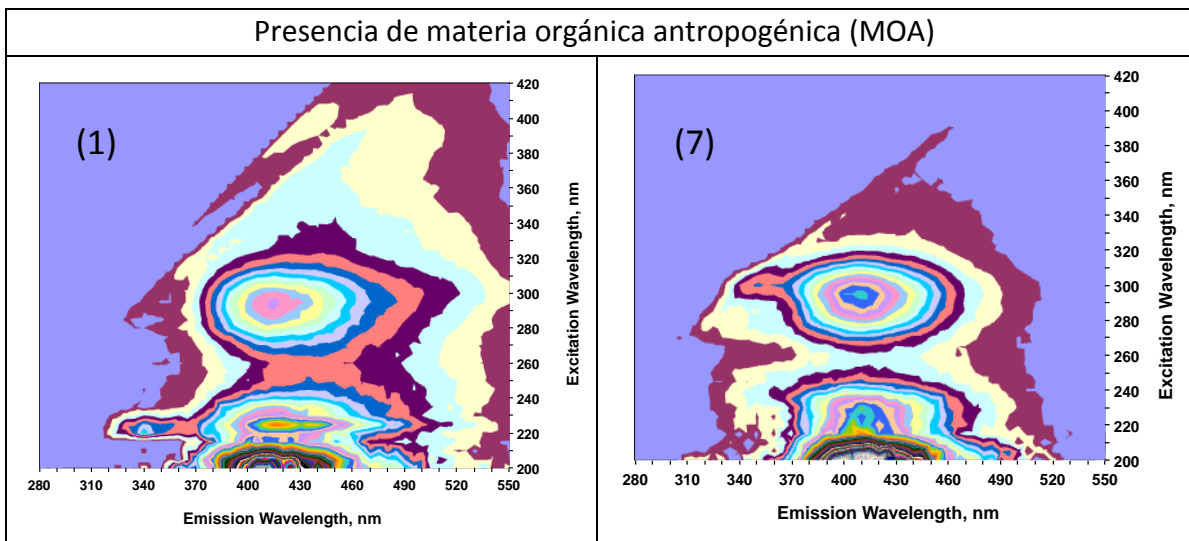


Figura 6. Espectros de fluorescencia 3D. Identificación de materia orgánica natural en el agua de la zona de estudio



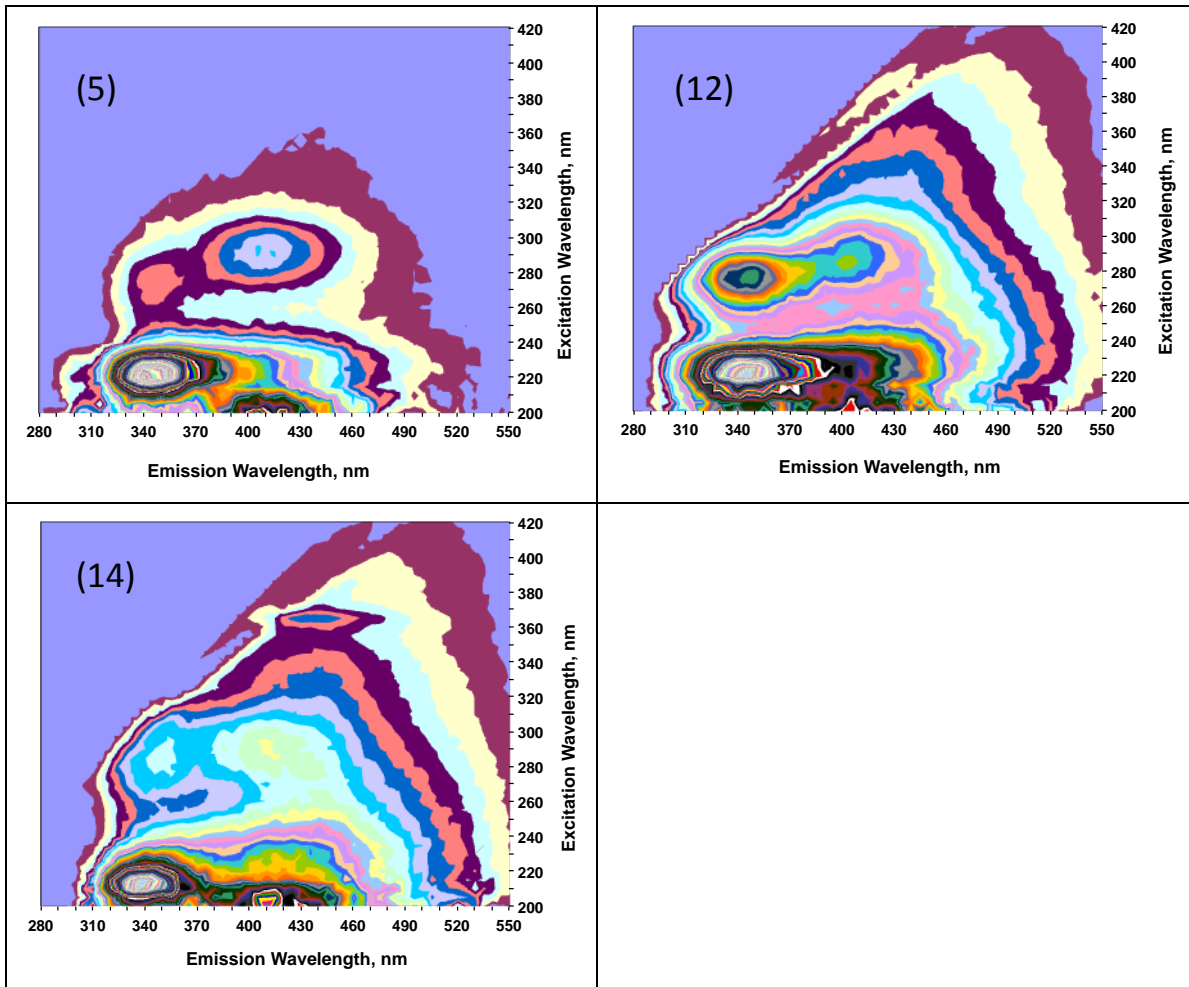


Figura 7. Espectros de fluorescencia 3D. Identificación de materia orgánica antropogénica en el agua de la zona de estudio

Sin presencia de materia orgánica

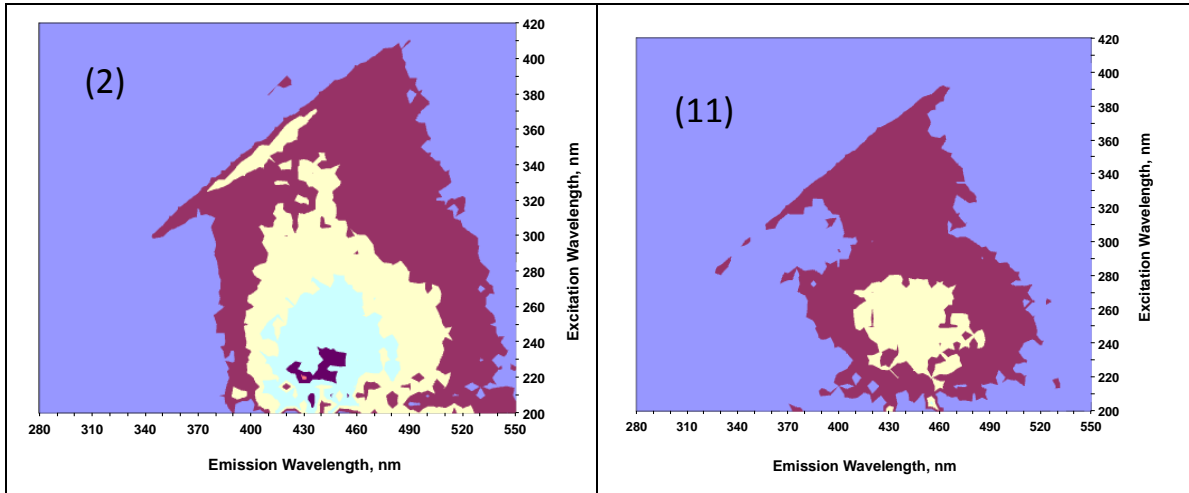


Figura 8. Espectros de fluorescencia 3D. Muestras sin presencia de materia orgánica

En la figura 9, se observa la correlación entre intensidad a) pico A con los iones SO_4^{2-} ($R^2=0.8766$) y PO_4^{3-} ($R^2=0.994$) y b) pico B con los iones NO_3^- ($R^2=0.9898$) y SO_4^{2-} ($R^2=0.8828$), lo que corrobora la presencia de materia orgánica antropogénica en el agua subterránea del Grupo II, con posibles reacciones de disolución, en las que participan los iones NO_3^- y PO_4^{3-} (ec 7-11) (Wright et al. 2011; Vrzel et al. 2016; Stumm y Morgan 1995; Snoeyink y Jenkins 1980):

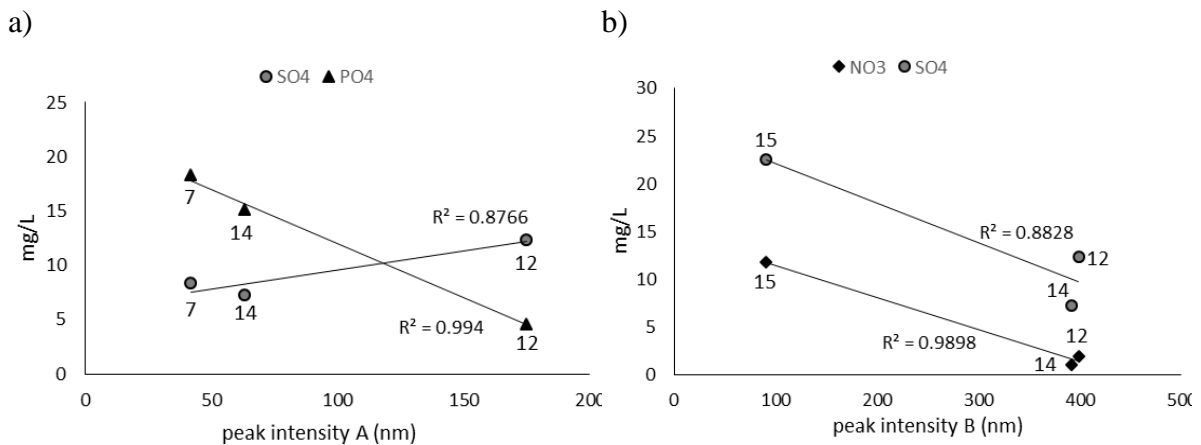
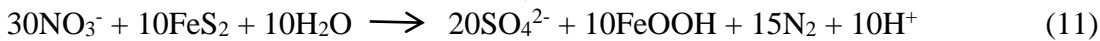
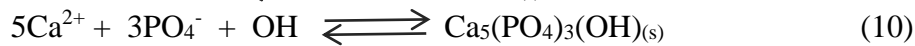
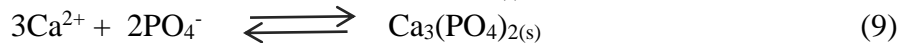
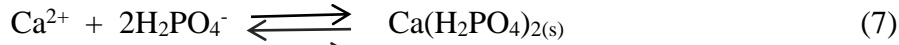


Figura 9. Correlación de la materia orgánica antropogénica con SO_4^{2-} , NO_3^- y PO_4^{3-}

Conclusiones

El agua subterránea de la zona es del tipo Ca-HCO₃. Los constituyentes dominantes del agua son: Na⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ para los cationes y HCO₃⁻ > Cl⁻ > PO₄³⁻ > SO₄²⁻ > NO₃⁻ para aniones. Se identificaron dos grupos de agua, uno asociado a la recarga local y otro al flujo intermedio. Las relaciones iónicas sugieren que la meteorización de rocas volcánicas ricas en silicatos, el intercambio iónico, la mezcla con aguas procedentes de fuentes de contaminación antropogénica. La erosión de silicatos; así como, la oxidación de la materia orgánica presente en el agua contribuye en el incremento del contenido de HCO₃⁻. Se identificó materia orgánica de origen natural y antrópica, estando presente esta última en 20% de los pozos analizados. La correlación significativa entre la materia orgánica disuelta presente y los iones Cl⁻ y NO₃⁻ indica contaminación por una fuente antropogénica, lo que confirma que se lleva a cabo un proceso de mezcla. El N y P, provenientes de la mineralización de la materia orgánica.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo otorgado por la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex) y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) para el desarrollo de este proyecto

Referencias bibliográficas

- Adimalla, N. & Venkatayogi S. (2018). Geochemical characterization and evaluation of groundwater suitability for domestic and agricultural utility in semi-arid region of Basara, Telangana State, South India. *Applied Water Science*. 8:44.
- Amali-Jacinta, T.G., Singh-Rawat K., Mishra K., Kumar-Singh A. (2017). Hydrogeochemical characterization of groundwater of peninsular Indian region using multivariate statistical techniques. *Appl Water Sci*. 7:3001–3013
- Ahmed, M.A., Abdel Samie S.G., Badawy H.A. (2013). Factors controlling mechanisms of groundwater salinization and hydrogeochemical processes in the Quaternary aquifer of the Eastern Nile Delta, Egypt. *Environ Earth Sci*. 68:369–394
- Ahamed, A., Loganathan K., Jayakumar R. (2015). Hydrochemical characteristics and quality assessment of groundwater in Amaravathi river basin of Karur district, Tamil Nadu, South India. *Sustain. Water Resour. Manag*. 1:273–291
- An, Y. & Lu W. (2017). Hydrogeochemical processes identification and groundwater pollution causes analysis in the northern Ordos Cretaceous Basin, China. *Environ Geochem Health*.
- APHA-AWWA-WPCF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Joint Editorial Board, Whashington D.C.

- Balaji, E., Nagaraju A., Sreedhar Y., Thejaswi A., Sharifi Z. (2017). Hydrochemical characterization of groundwater in around Tirupati Area, Chittoor District, Andhra Pradesh, South India. *Appl Water Sci.* 7:1203–1212
- Barzegar, R., Moghaddam A.A., Tziritis E., Fakhri M.S., Soltani S. (2017). Identification of hydrogeochemical processes and pollution sources of groundwater resources in the Marand plain, northwest of Iran. *Environ Earth Sci.* 76:297
- Brunett, E., Baró J.E., Cadena E., Esteller M.V. (2010). Pago por servicios ambientales hidrológicos: caso de estudio Parque Nacional del Nevado de Toluca, México. *Ciencia Ergo Sum, Universidad Autónoma del Estado de México.* 17 (3), 286-294.
- Cruz, V.J., Andrade C., Pacheco D., Mendes S. Cymbron R. (2017). Nitrates in groundwater discharges from the Azores Archipelago: occurrence and fluxes to coastal waters. *Water.* 9:125-139.
- Devié, G., Sakan S., Đorđević D. (2016). Assessment of the environmental significance of nutrients and heavy metal pollution in the river network of Serbia. *Environ Sci Pollut Res.* 23, 282–297.
- Esteller, M. V., Andreu, J. M. (2005). Antropic effect on hydrochemical characteristics of the Valle de Toluca aquifer (Central Mexico). *Hydrogeology Journal* 13(2), 378-390.
- Fuentes-Rivas, R.M., Ramos-Leal, J.A., Jiménez-Moleón, M.C., Esparza-Soto, M. (2015). Caracterización de la Materia Orgánica Disuelta en Agua Subterránea del Valle de Toluca Mediante Espectrofotometría de Fluorescencia 3D. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 31(3), 253-264
- Bouzourra, H., Bouhlila R., Elango L., Slama F., Ouslati N. (2015). Characterization of mechanisms and processes of groundwater salinization in irrigated coastal area using statistics, GIS, and hydrogeochemical investigations. *Environ Sci Pollut Res.* 22:2643–2660
- Jasmin, I. y Mallikarjuna P. (2014). Physicochemical quality evaluation of groundwater and development of drinking water quality index for Araniar River Basin, Tamil Nadu, India. *Environ Monit Assess.* 186, 935–948.
- Li, Y., Arocen J. M., Zhang Q., Thring R. W., Li J. (2017). Heavy metals and nutrients (carbon, nitrogen, and phosphorus) in sediments: relationships to land uses, environmental risks, and management. *Environ Sci Pollut Res.* 24, 7403–7412.
- Li, P., Wu J., Qian H., Zhang Y., Yang N., Jing L., Yu P. (2016). Hydrogeochemical Characterization of Groundwater in and Around a Wastewater Irrigated Forest in the Southeastern Edge of the Tengger Desert, Northwest China. *Expo Health.* 8:331–348
- Maharana, C., Gautam S. K., Singh A. K., Tripathi J. K. (2015). Major ion chemistry of the Son River, India: Weathering processes, dissolved fluxes and water quality assessment. *J. Earth Syst. Sci.* 124, 6:1293–1309
- Martín del Campo M. A., Esteller M.V., Expósito J.L., Hirata R. (2014). Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico). *Environ Monit Assess.* 186:2979–2999.

- Morán-Ramírez, J., Ledesma R., [Mahlknecht](#) J., Ramos-Leal J.A. (2016). Rock-Water Interactions and Pollution Processes in the Volcanic Aquifer System of Guadalajara, Mexico, using Inverse Geochemical Modelling. [Applied Geochemistry](#). 68.
- Moran-Ramírez, J., Ramos-Leal, J.A, Mahlknech J., Santacruz-DeLeón, G., Martín-Romero F., Fuentes Rivas, R., Mora A. (2018). Modeling of groundwater processes in a karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico. *Applied Geochemistry*. 95 97-109 pp.
- Seong-Nam, N., Krasner S.W., Amy G.L. *Advanced Environmental Monitoring Differentiating Effluent Organic Matter*, Chapter 20. Impact of EfOM on Drinking Water Sources. Editores Young J. Kim, Ulrich Platt. 2007. USA
- Nyanduko-Nyair, W., Okinda-Owuor P., Orori-Kengara F. (2015). Effect of anthropogenic activities on the water quality of Amala and Nyangores tributaries of River Mara in Kenya. *Environ Monit Assess*. 187, 691.
- Ortega-Guerrero, M. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 26:143-161.
- Park, S.C., Yun S.T., Chae G.T., Yoo I.S., Shin K:S., Heo C.H., Lee S.K. (2005) Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *J Hydrol* 313:182–194.
- Ramos-Leal J.A., Morán-Ramírez J., Silva-García J.T., Fuentes-Rivas R.M. Cruz-Cárdenas G., Ochoa-Estrada S., Estrada-Godoy F. (2018). Identification of hydrogeochemical processes in a volcano-sedimentary aquifer of Ciénega de Chapala in Michoacán, Mexico. *Arabian Journal of Geosciences*.11:422
- Reddy, A.G.S. y Niranjana Kumar K. (2010). Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: a case study of Penna–Chitravathi river basins in Southern India. *Environ Monit Assess*. 170:365–382
- Sakram, G. & Adimalla N. (2018). Hydrogeochemical characterization and assessment of water suitability for drinking and irrigation in crystalline rocks of Mothkur region, Telangana State, South India. *Applied Water Science*. 8:143
- Sánchez-Sánchez, J. A., Álvarez-Legorreta T., Pacheco-Ávila J.G., González-Herrera R.A., Carrillo-Briebezca L. (2015). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas subterráneas del sur del Estado de Quintana Roo, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 32, 1:62-76.
- Sarikhani, R., Ghassemi Dehnavi A., Ahmadnejad Z., Kalantari N. (2015). Hydrochemical characteristics and groundwater quality assessment in Bushehr Province, SW Iran. *Environ Earth Sci*. 74:6265–6281
- Snoeyink, V.L., Jenkins D. *Water Chemistry*. (1980). Wiley Editor. 480 pag.
- Soumya, B.S., Sekhar M. Riote J., Banerjee A., Braun J. (2013). Characterization of groundwater chemistry under the influence of lithologic and anthropogenic factors along a climatic gradient in Upper Cauvery basin, South India. *Environ Earth Sci* 69:2311–2335

- Strokal, M., Kroeze C., Li L., Luan S., Wang H., Yang S., Zhang Y. (2015). Increasing dissolved nitrogen and phosphorus export by the Pearl River (Zhujiang): a modeling approach at the sub-basin scale to assess effective nutrient. *Management. Biogeochemistry*. 125:221–242
- Stumm W & Morgan J I. *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons. 1995. 3^a Edición.
- Sun, Z., Song X., Bu H., Yang L., Ma Y., Zhang Y., Han D. (2016). Origin of groundwater salinity and hydrochemical processes in an unconfined aquifer: case of Yang-Dai River basin in Qinhuangdao (China). *Environ Earth Sci* 75:54-65
- Venkatramanan, S., Yong Chung S., Selvam S., Yeop Lee S., Eldin Elzain H. (2017). Factors controlling groundwater quality in the Yeonjegu District of Busan City, Korea, using the hydrogeochemical processes and fuzzy GIS. *Environ Sci Pollut Res*. 24:23679–23693
- Vrzel, J., Vuković-Gačić B., Kolarević S., Gačić Z., Kračun-Kolarević M., Kostić J. (2016). Determination of the sources of nitrate and themicrobiological sources of pollution in the Sava River Basin. *Science of the Total Environment* 573, 1460–1471.
- Woldemariam, F. & Ayenew T. (2016). Identification of hydrogeochemical processes in groundwater of Dawa River basin, southern Ethiopia. *Environ Monit Assess*. 188: 481
- Wright, K. V. Thomas Hartmann and Yoshiko Fujita. (2011). Inducing mineral precipitation in groundwater by addition of phosphate. *Geochemical Transactions*. 12:8.

8. DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS

La tabla 3 muestra los resultados de parámetros in situ y fisicoquímicos, realizados en el laboratorio, de las muestras de agua de los 69 pozos estudiados, se observó que 15 de las muestras presentaron cloro residual (0.01-0.44 mgL⁻¹) antes del proceso de desinfección y algunas de ellas N-NH₄⁺, el cual ingresa al agua principalmente a partir de una fuente de contaminación antropogénica.

Tabla 3 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 69 pozos

ID	Pozo	pH	CE	T° w	T° a	SDT	Cl ₂	F	Alk	Ac	Dza	Cl	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄	SO ₄	PO ₄
1	Capultitlán	7.41	ND	16.7	16	206	0	0.27	235.2	8.3	158.9	23.82	18	ND	2	7.78	6
2	Temascaltepec	8.34	597	17	17	297	0.23	0.09	313.6	16.6	238.34	43.67	1.48	0	0	9.08	28.6
3	La Soledad	7.41	457	18.1	18	228	0	0.12	235.2	8.3	188.69	39.7	6.44	0	0	7.66	34.4
4	Temascaltepec 4	7.64	452	19.9	18	225	0.06	0.08	205.8	8.3	188.69	35.73	1.66	0	0.2	7.02	2.5
5	La Pila	7.86	201	18.4	18	100	0.03	0.10	147	4.15	79.45	15.88	6.81	0	0.6	6.81	3.2
6	Lodo Prieto 4	7.63	254	20	20	128	0	0.11	127.4	4.15	119.17	23.82	8.19	ND	0.3	10.06	3.5
7	Seminario 2	7.49	318	21.7	20	159	0	0.05	137.2	4.15	129.1	27.79	7.78	ND	0.1	23.81	37.9
8	Seminario 3	7.45	388	22	21	194	0.07	0.18	205.8	4.15	178.76	35.73	6.05	0	0.4	7.56	21.8
9	Parque Bicentenario 1	7.49	217	18.7	24	108	0	0.23	107.8	8.3	89.38	19.85	5.89	ND	0.7	9.82	5.3
10	Parque Bicentenario 2	7.37	272	18.5	21	136	0	0.15	137.2	4.15	119.17	19.85	16.8	ND	0	10.12	8.2
11	Departamento Técnico	7.01	353	17.3	16	177	0	0.07	156.8	7.47	178.76	35.73	21.8	0	12.6	45.67	8.2
12	Juan Rodríguez	7.41	308	17.5	17	154	0	0.14	137.2	3.32	119.17	35.73		ND	3.8	18.5	15.5
13	Lodo Prieto 3	7.36	292	18.5	15	145	0	0.05	147	8.3	129.1	35.73	5.6	ND	1.5	29.04	4.5
14	Lodo Prieto 2	7.68	206	18.9	18	102	0.07	0.22	78.4	3.32	89.38	35.73	2.36	0	4	24.7	4.7
15	Lodo Prieto 5	7.57	235	21.8	14	117	0	0.17	137.2	8.3	89.38	35.73	20.5	ND	10	7.73	4.9
16	Parque Sierra Morelos	7.74	233	21.9	16	117	0	0.37	127.4	4.15	99.31	35.73	4.71	ND	3.6	6.69	32.8
17	Colonia Guadalupe	7.66	277	19.8	15	138	0	0.46	127.4	4.15	109.24	35.73	13.4	ND	0.7	23.05	5.3
18	San Juan de la Cruz	7.46	242	18.4	16	118	0	0.13	117.6	4.15	99.31	47.64	3.4	ND	11.1	10.5	9.2
19	Corredor Industrial	7.11	285	17.3	16	143	0.03	0.20	127.4	9.13	119.17	27.79	8.83	0	1.7	16.57	17.9
20	La maquinita	7.23	354	19.6	17	177	0	0.24	137.2	8.3	148.97	47.64	11.8	0	0	30.94	14.1
21	Parque Municipal	7.25	275	17.6	15	138	0	0.24	117.6	4.98	99.31	23.82	30.8	ND	0.2	14.57	4.7
22	El Ranchito	7.4	232	17.3	15	115	0	0.46	127.4	3.32	109.24	59.56	17.1	ND	0.4	8.56	21.8
23	La Cruz Comanco	7.38	271	17.3	15	104	0	0.10	117.6	4.15	99.31	27.79	13.3	ND	0	7.21	5.7
24	Rincón de San Lorenzo	7.37	205	17.3	16	102	0.06	0.06	88.2	4.98	79.45	23.82	12.2	0	0.6	8.4	18.3
25	San Isidro Tepaltitlán	7.41	212	17.5	16	104	0	0.17	107.8	8.3	79.45	27.79	6.65	ND	0	8.25	37.6
26	Infonavit La Cresenta	7.3	214	17.5	15	107	0	0.12	107.8	4.15	99.31	27.79	22.2	ND	0.4	9.57	6.3
27	Fuentes de la Independencia	7.2	228	18.8	22	114	0	0.09	127.4	6.64	89.38	27.79	0.89	ND	0.6	7.99	3.7
28	Jesús García Lovera	7.59	248	20.3	26	124	0.01	0.07	127.4	4.98	99.31	27.79	13.6	0	0.3	11.02	5.8
29	Valle Don Camilo	7.61	270	20	21	135	0.14	0.11	127.4	4.98	99.31	19.85	6.9	0	0	11.2	32.2
30	Mercado Juárez	7.55	258	19.7	22	129	0	0.06	117.6	9.13	89.38	27.79	11.8	ND	0	16.26	7.6
31	Sta Cruz Atzacapotzaltongo 2	8.01	295	18.7	18	148	0	0.09	137.2	4.15	99.31	15.88	13.4	ND	0	31.65	6.1
32	Santiago Tlaxomulco	7.34	309	20.4	18	154	0.07	0.14	156.8	5.81	119.17	11.91	27.1	0.015	1.3	10.68	9.3
33	Sta Cruz Atzacapotzaltongo 3	7.37	285	19.8	18	143	0	0.11	156.8	5.81	99.31	23.82	ND	ND	0	10.77	15.9

Tabla 3 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 69 pozos, continuación...

ND, No determinado

ID	Pozo	pH	CE	T° w	T° a	SDT	Cl ₂	F	Alk	Ac	Dza	Cl	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄	SO ₄	PO ₄
34	San Martín Tollepec	7.82	210	21.2	19	103	0.08	0.06	117.6	3.32	89.38	15.88	8.1	0	5.4	9.98	7.7
35	Tlachaloya 1ª sección Pozo 2	7.64	163	24.3	19	81	0	0.03	88.2	5.81	39.72	23.82	5.45	ND	0	7.05	2.6
36	San José La Costa	7.52	198	20.8	20	99	0	0.16	117.6	6.64	59.59	19.85	ND	ND	4.1	5.61	9.9
37	Cerrillo Piedras Blancas	7.42	320	19.8	22	159	0	0.14	176.4	8.3	139.03	19.85	2.48	ND	0	10.56	13.3
38	Jicaltepec-Tepalitlán	7.51	216	20	22	108	0	0.13	127.4	6.64	89.38	35.73	1.19	ND	0	12.82	9.5
39	San Cayetano Morelos	7.55	231	20.6	22	151	0	0.20	137.2	5.81	109.24	23.82	1.3	ND	0	6.19	14.9
40	San Carlos Autopan	7.72	190	20.1	25	94	0	0.16	107.8	5.81	69.52	31.76	12.4	ND	0	6.95	10
41	La Moderna de la Cruz	7.52	313	14.1	14	155	0	0.16	159.6	6.64	139.03	27.79	15.6	ND	0	6.41	6.3
42	La Chacra	7.46	224	17.5	14	111	0	0.08	123.5	41.5	99.31	19.85	ND	ND	0	7.84	3.8
43	Vialidad Metepec	7.62	217	16.9	16	107	ND	0.10	113.2	49.8	79.45	31.76	7.98	ND	2.1	15.74	6.4
44	Sta María de las Rosas	7.3	275	17.3	18	134	0	0.15	133.8	20.75	99.31	27.79	16.8	ND	0	8.44	9.6
45	Tollocan 3	7.46	207	17.1	17	104	0	0.18	103	4.98	89.38	23.82	30.7	ND	0	12.01	5.3
46	Tollocan 4	7.67	176	16.8	19	88	0.02	0.14	103	4.98	99.31	23.82	1.97	0	0	12.32	4.6
47	Los Héroes 2a sección	7.4	360	20	17	179	0.19	0.12	164.7	9.13	89.38	47.64	2.69	0	0	12.87	6.2
48	Los Ahuehuetes	7.5	208	18.4	19	101	0	0.16	123.5	8.3	79.45	19.85	2.08	ND	0	8.84	5.9
49	Torres I	7.19	333	20	21	163	0	0.10	133.8	8.3	148.97	39.7	ND	ND	0	9.85	10.8
50	Hacienda La Independencia	7.3	372	19.7	20	186	0	0.11	154.4	8.3	178.76	35.73	15.9	0.016	7.5	23.86	5.5
51	Palmillas Autopan	6.92	239	23.4	23	118	0	0.21	144.1	33.2	69.52	91.32	1.76	ND	0	6.55	16.6
52	Loma de Jicaltepec Autopan	7.57	244	24.6	29	122	0	0.23	154.4	16.6	79.45	23.82	1.44	ND	0	6.39	19.9
53	Barrio de la Y Cuexcontitlán	7.29	209	20.6	32	104	0.14	0.26	123.5	6.64	89.38	31.76	1.0	0	0	7.29	15.1
54	Barrio de la Y2 Cuexcontitlán 2	7.39	236	23.5	30	114	0	0.20	144.1	13.28	109.24	27.79	2.35	ND	0	6.41	11.7
55	San Diego los padres Cuexcontitlán	7.4	91	22.9	31	150	0	0.22	144.1	9.96	129.1	35.73	2.41	ND	0	32.83	12.6
56	Sauces 4	7.39	205	26.6	28	103	0	0.15	113.2	7.47	89.38	31.76	2.54	ND	0.5	6.14	8.2
57	La purísima	7.05	244	24.1	25	120	0	0.21	133.8	8.3	129.1	36.73	3.45	ND	0	10.23	9.6
58	San Nicolás Tolentino	7.6	229	22.3	28	115	0	0.13	123.5	8.3	89.38	23.82	7.44	ND	5.7	6.93	6.2
59	Otzacatipan	7.39	334	23.3	28	167	0	0.11	154.4	6.64	148.97	35.73	2.04	ND	1	26.02	5
60	Sor Juana Inés de la Cruz	7.55	485	30.3	30	240	0	0.25	185.3	6.64	89.38	59.56	1.99	ND	0	20.6	12.5
61	Temascaltepec 1	7.28	178	15.1	14	89	0	0.17	92.7	4.98	59.59	31.76	9.53	ND	0	6.39	8.3
62	La Magdalena Ocotitlán	6.86	364	16.5	14	182	0.44	0.11	123.5	7.47	148.97	31.76	11.8	0.016	0	22.54	8.6
63	San Pedro Totoltepec I	7.32	270	19.5	15	134	0	0.13	144.1	8.3	109.24	23.82	9.9	ND	0	10.47	7.7
64	Sn Pedro Totoltepec Centro	7.55	313	18.9	17	156	0	0.11	154.4	4.15	119.17	27.79	7.81	ND	0	18.65	20.1
65	San Antonio Abad	7.23	456	19.7	18	227	0	0.10	144.1	8.3	218.48	35.73	3.23	0.016	0	91.96	4.4
66	Exhacienda Canaleja	7.28	280	19.3	18	139	0	0.14	123.5	5.81	109.24	19.85	0.95	ND	0	37.61	6.4
67	Sn José Guadalupe Otzacatimpa	7.39	221	19.4	20	110	0	0.11	133.8	8.3	89.38	27.79	2.32	ND	0.7	6.9	7.3
68	Barrio La Canaleja Otzacatimpa	7.11	207	18.3	20	103	0	0.14	123.54	7.47	109.24	23.82	1.47	ND	0.2	7.71	7.8
69	La Palma Otzacatimpa 2	7.37	230	19.8	19	115	0	0.10	133.8	4.15	129.1	23.82	2.62	ND	0.6	7.18	5.4

En el primer muestreo, 15 de las muestras presentaron concentración inusual de cloro residual (0.01-0.44 mg L⁻¹), las cuales fueron consideradas para realizar un segundo muestreo, que se realizó en la primera semana del mes de noviembre, en la que se lleva a cabo la recarga del acuífero del Valle de Toluca (Expósito 2012). Las tablas 4 y 5 se reportan los resultados de parámetros fisicoquímicos y del análisis elemental del primer muestreo.

Tabla 4 Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 15 pozos, primer muestreo

ID	pH	CE	T° w	T° a	SDT	Cl ₂	Alk	Ac	Dza	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
2	8.34	597	17	17	297	0.23	313.6	16.6	238.34	43.67	1.48	0	0	9.08	28.6
4	7.64	452	19.9	18	225	0.06	205.8	8.3	188.69	35.73	1.66	0	0.2	7.02	2.5
5	7.86	201	18.4	18	100	0.03	147	4.15	79.45	15.88	6.81	0	0.6	6.81	3.2
8	7.45	388	22	21	194	0.07	205.8	4.15	178.76	35.73	6.05	0	0.4	7.56	21.8
14	7.68	206	18.9	18	102	0.07	78.4	3.32	89.38	35.73	2.36	0	4	24.7	4.7
19	7.11	285	17.3	16	143	0.03	127.4	9.13	119.17	27.79	8.83	0	1.7	16.57	17.9
24	7.37	205	17.3	16	102	0.06	88.2	4.98	79.45	23.82	12.2	0	0.6	8.4	18.3
28	7.59	248	20.3	26	124	0.01	127.4	4.98	99.31	27.79	13.6	0	0.3	11.02	5.8
29	7.61	270	20	21	135	0.14	127.4	4.98	99.31	19.85	6.9	0	0	11.2	32.2
32	7.34	309	20.4	18	154	0.07	156.8	5.81	119.17	11.91	27.1	0.015	1.3	10.68	9.3
34	7.82	210	21.2	19	103	0.08	117.6	3.32	89.38	15.88	8.1	0	5.4	9.98	7.7
46	7.67	176	16.8	19	88	0.02	103	4.98	99.31	23.82	1.97	0	0	12.32	4.6
47	7.4	360	20	17	179	0.19	164.7	9.13	89.38	47.64	2.69	0	0	12.87	6.2
53	7.29	209	20.6	32	104	0.14	123.5	6.64	89.38	31.76	1	0	0	7.29	15.1
62	6.86	364	16.5	14	182	0.44	123.5	7.47	148.97	31.76	11.8	0.016	0	22.54	8.6
Min	6.86	176.00	16.50	14.00	88.00	0.01	78.40	3.32	79.45	11.91	1.00	0.00	0.00	6.81	2.50
Máx	8.34	597.00	22.00	32.00	297.00	0.44	313.60	16.60	238.34	47.64	27.10	0.02	5.40	24.70	32.20
Prom	7.54	298.67	19.11	19.33	148.80	0.11	147.34	6.53	120.50	28.58	7.87	0.00	0.97	11.87	12.43

Tabla 5 Resultados de análisis elemental de los 15 pozos, primer muestreo

ID	Al	As	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	V	Zn
2	0.0690	0.0203	0.1900	0.0222	11.76	0.0072	<l.c.	0.0047	0.1038	1.615	0.0683	15.67	0.0257	23.46	0.0077	0.0927	<l.c.	1.201	14.36	0.0897	<l.c.	0.1900
4	0.0570	0.0176	0.0974	0.0131	6.420	0.0066	<l.c.	<l.c.	0.0364	0.853	0.0253	8.141	0.0083	11.54	0.0074	<l.c.	<l.c.	0.478	9.375	0.0445	<l.c.	0.4591
5	0.0279	0.0143	0.0306	0.0086	1.827	0.0069	<l.c.	<l.c.	0.0235	0.356	0.0037	1.664	0.0074	2.728	0.0032	<l.c.	<l.c.	0.200	2.818	0.0177	<l.c.	0.1114
8	0.0335	0.0140	0.0987	0.0223	6.050	0.0067	<l.c.	<l.c.	0.1138	1.337	0.0311	8.620	0.0438	13.25	0.0058	<l.c.	<l.c.	0.595	11.84	0.0449	<l.c.	0.1755
14	0.0258	0.0146	0.0259	0.0089	1.936	0.0068	0.0031	<l.c.	0.0197	0.487	0.0015	1.202	0.0096	1.631	<l.c.	<l.c.	<l.c.	0.928	2.166	0.0160	<l.c.	0.0744
19	0.0269	0.0139	0.0248	0.0110	2.368	0.0071	<l.c.	<l.c.	0.0249	0.717	0.0025	2.007	0.0205	2.697	0.0031	<l.c.	<l.c.	0.707	4.034	0.0245	<l.c.	0.1085
24	0.0268	0.0169	0.0668	0.0180	7.196	0.0066	<l.c.	<l.c.	0.0251	2.475	0.0147	7.332	0.0075	11.18	0.0086	0.0955	<l.c.	1.259	21.20	0.0765	0.0058	0.0782
28	0.0245	0.0180	0.0615	0.0118	4.370	0.0067	0.0026	<l.c.	0.0475	1.265	0.0096	4.579	0.0227	7.833	0.0046	<l.c.	<l.c.	1.187	11.44	0.0415	<l.c.	0.0672
29	0.0265	0.0164	0.0346	0.0103	1.898	0.0069	<l.c.	<l.c.	0.0257	0.365	0.0065	2.356	0.0087	3.353	0.0018	<l.c.	<l.c.	0.473	1.442	0.0164	<l.c.	0.0863
32	0.0305	0.0178	0.1095	0.0295	20.00	0.0062	0.0023	<l.c.	0.0304	8.262	0.0115	12.78	0.0093	29.15	0.0105	0.1636	0.0159	3.393	35.33	0.1686	<l.c.	0.0695
34	0.0332	0.0180	0.0371	0.0152	5.691	0.0068	<l.c.	<l.c.	0.0301	1.876	0.0120	4.603	0.0125	7.864	0.0039	0.0738	<l.c.	0.628	11.50	0.0476	0.0050	0.0602
46	0.0650	0.0161	0.0553	0.0312	9.786	0.0065	0.0088	0.0061	0.1010	2.825	0.0210	9.530	0.0143	14.77	0.0111	0.1142	0.0148	2.751	31.42	0.0905	0.0044	0.1698
47	0.0724	0.0153	0.4628	0.0288	14.49	0.0064	0.0025	0.0141	0.1921	5.269	0.0790	13.67	0.0174	47.86	0.0110	0.1218	0.0142	6.291	34.28	0.1985	0.0041	0.1615
53	0.0368	0.0159	0.0481	0.0444	13.83	0.0064	0.0025	<l.c.	0.1207	2.970	0.0235	10.04	0.1499	19.33	0.0113	0.2808	0.0140	1.952	30.17	0.1323	<l.c.	0.1345
62	0.0935	0.0155	0.0859	0.0410	18.97	0.0067	0.0041	0.1053	0.2682	6.015	0.0225	16.36	0.0117	21.70	0.0109	0.2042	0.0140	8.736	32.42	0.1809	0.0162	0.2053
max	0.0935	0.0203	0.4628	0.0444	20.0000	0.0072	0.0088	0.1053	0.2682	8.2620	0.0790	16.360	0.1499	47.860	0.0113	0.2808	0.0159	8.7360	35.330	0.1985	0.0162	0.4591
min	0.0245	0.0139	0.0248	0.0086	1.8270	0.0062	0.0023	0.0047	0.0197	0.3562	0.0015	1.202	0.0074	1.631	0.0018	0.0738	0.0140	0.2000	1.442	0.0160	0.0041	0.0602
promedio	0.0451	0.0164	0.1127	0.0217	8.7305	0.0067	0.0041	0.0400	0.0853	2.6650	0.0243	8.007	0.0310	15.755	0.0071	0.1501	0.0147	2.3362	17.092	0.0826	0.0080	0.1571

l.c: límite de cuantificación

Los pozos 14 y 47 se encuentran ligeramente separados del resto de los pozos en ambos muestreos, en el caso del pozo 47, éste presenta la mayor concentración de iones cloruro y acidez, influenciada por alto contenido de cloruros, así como de iones nitrato y fosfato, influyere en el contenido de Na⁺, B, Li y Sr.

Por efecto de la recarga, se observó la disminución de la concentración de los iones nitrato y fosfato y el aumento de los cationes mayoritarios con excepción del pozo 2 y el 62, los cuales presentaron un comportamiento inverso en relación al resto de los pozos. Las tablas 6 y 7 muestran los resultados correspondientes al segundo muestreo donde se observa el incremento de la concentración de los metales, excepto para el Zn el cual disminuyó su concentración

Tabla 6. Resultados de parámetros fisicoquímicos de los 15 pozos, segundo muestreo

ID	pH	CE	T° w	T° a	SDT	Cl ₂	Alk	Ac	Dza	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	N-NO ₂ ⁻	N-NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
2	7.03	192	14.6	14	96	0	107.8	4.98	79.45	19.85	2.52	<0.015	1.4	6.58	7
4	7.26	447	20.3	25.5	220	0.04	254.8	8.3	188.69	33.75	1.11	<0.015	0	6.32	3.3
5	7.49	199	19.1	24	95	0.11	117.6	9.13	109.24	19.85	0.85	<0.015	0	5.74	4.2
8	7.31	387	19.2	21	193	0	245	6.64	139.03	27.79	0.51	<0.015	0.2	0	9.8
14	7.57	182	21.5	24	91	0	78.4	4.15	89.38	31.76	0.51	<0.015	0	16.27	1.6
19	6.94	282	18.8	19	140	0	147	5.81	148.97	21.84	1.71	0.016	1.4	0	9.4
24	7.12	200	18.2	24	99	0	107.8	4.15	99.31	27.79	1.84	<0.015	0	0	4.6
28	7.26	238	22	29	119	0	137.2	6.64	139.03	23.82	0.29	<0.015	0	0	4.9
29	7.51	275	21.1	27	136	0.01	156.8	4.15	119.17	35.73	2.39	<0.015	0	0	2.9
32	7.6	312	20.5	18	159	0.2	176.4	6.64	109.24	43.67	5.54	<0.015	0.2	0	8.4
34	7.58	209	22.6	25	104	0.06	117.6	4.15	109.24	29.78	1.75	<0.015	0.2	0	10
46	7.38	173	19.7	24	86	0.01	98	5.81	89.38	31.76	0.78	<0.015	0.6	0	6
47	7.19	372	23.7	26	184	0.14	166.6	7.47	119.17	45.66	0.61	<0.015	0	0	4.7
53	7.3	318	19	29	157	0	147	4.15	148.97	39.7	0.25	0.018	0.3	8.85	12.8
62	7.34	252	19.7	20	126	0.01	127.4	4.98	119.17	23.82	3.99	<0.015	0	0	5.5
Min	6.94	173.00	14.60	14.00	86.00	0.00	78.40	4.15	79.45	19.85	0.25	0.02	0.00	0.00	1.60
Máx	7.60	447.00	23.70	29.00	220.00	0.20	254.80	9.13	188.69	45.66	5.54	0.02	1.40	16.27	12.80
Prom	7.33	269.20	20.00	23.30	133.67	0.04	145.69	5.81	120.50	30.44	1.64	0.02	0.29	2.92	6.34

Tabla 7 Resultados de análisis elemental de los 15 pozos, segundo muestreo

ID	Al	As	B	Ba	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	P	Pb	S	Si	Sr	V	Zn
2	0.0262	0.0167	0.0352	0.0115	5.021	0.0071	<l.c.	0.0161	0.0520	0.601	0.0075	2.039	0.0106	3.969	0.0020	0.1309	<l.c.	0.350	5.623	0.0230	<l.c.	0.0586
4	0.0312	0.0155	0.2917	0.0238	20.24	0.0067	<l.c.	0.0074	0.0970	2.896	0.1153	28.13	0.0089	41.22	0.0103	0.1124	0.0116	1.452	33.93	0.1454	0.0064	0.0268
5	0.0308	0.0174	0.0905	0.0163	9.335	0.0063	<l.c.	<l.c.	0.0528	2.016	0.0316	10.46	0.0077	17.51	0.0099	0.1153	0.0142	1.187	31.00	0.0996	0.0085	0.0216
8	0.0318	0.0172	0.2501	0.0466	16.17	0.0062	<l.c.	<l.c.	0.2788	3.628	0.1093	24.90	0.1097	38.01	0.0139	0.1095	0.0157	1.488	37.52	0.1210	<l.c.	0.0191
14	0.0460	0.0167	0.0661	0.0253	13.77	0.0065	<l.c.	<l.c.	0.0458	3.344	0.0128	8.364	0.0156	11.94	0.0095	0.0535	0.0092	6.294	16.80	0.1144	<l.c.	0.0458
19	0.0272	0.0182	0.0796	0.0374	17.70	0.0063	<l.c.	<l.c.	0.0525	5.969	0.0293	15.06	0.1119	21.81	0.0110	0.2041	0.0152	5.775	35.53	0.1877	0.0070	0.0166
24	0.0337	0.0155	0.0941	0.0229	10.69	0.0064	0.0032	<l.c.	0.0348	3.768	0.0241	11.22	0.0078	17.05	0.0095	0.1477	0.0140	1.943	32.28	0.1144	0.0090	0.0089
28	0.0337	0.0164	0.0921	0.0161	7.450	0.0066	<l.c.	<l.c.	0.0932	2.065	0.0179	8.153	0.0367	13.06	0.0066	0.0712	<l.c.	2.067	19.47	0.0706	0.0023	0.0103
29	0.0294	0.0167	0.1572	0.0293	12.34	0.0066	<l.c.	<l.c.	0.0610	2.886	0.0679	16.15	0.0182	25.65	0.0130	0.1422	0.0140	3.522	34.01	0.1089	0.0089	0.0412
32	0.0463	0.0169	0.1221	0.0330	20.46	0.0065	0.0060	<l.c.	0.0424	8.501	0.0124	13.60	0.0104	30.04	0.0130	0.1951	0.0142	3.938	36.49	0.1748	0.0120	0.0175
34	0.0269	0.0157	0.0655	0.0242	12.39	0.0062	<l.c.	<l.c.	0.0563	4.537	0.0332	10.79	0.0188	18.68	0.0116	0.1919	0.0149	1.394	37.08	0.1079	0.0115	0.0164
46	0.0305	0.0169	0.0567	0.0278	10.24	0.0064	<l.c.	<l.c.	0.0742	3.049	0.0229	10.08	0.0128	15.78	0.0114	0.1098	0.0147	2.906	32.90	0.0944	0.0049	0.0184
47	0.0337	0.0148	0.4759	0.0282	14.42	0.0066	<l.c.	<l.c.	0.1209	5.272	0.0803	14.37	0.0154	48.18	0.0117	0.1228	0.0170	6.753	35.83	0.1992	0.0044	0.0221
53	0.0414	0.0157	0.0476	0.0907	23.98	0.0068	0.0024	<l.c.	1.1400	7.009	0.0257	16.26	0.2545	24.34	0.0141	0.3891	0.0142	10.66	30.89	0.2646	<l.c.	0.0095
62	0.0556	0.0161	0.0711	0.0195	9.214	0.0067	<l.c.	0.0051	0.0566	2.485	0.0201	9.060	0.0079	13.25	0.0102	0.1100	<l.c.	3.229	20.03	0.0903	0.0151	0.0312
max	0.0556	0.0182	0.4759	0.0907	23.9800	0.0071	0.0060	0.0161	1.1400	8.5010	0.1153	28.130	0.2545	48.180	0.0141	0.3891	0.0170	10.6560	37.520	0.2646	0.0151	0.0586
min	0.0262	0.0148	0.0352	0.0115	5.0210	0.0062	0.0024	0.0051	0.0348	0.6005	0.0075	2.039	0.0077	3.969	0.0020	0.0535	0.0092	0.3502	5.623	0.0230	0.0023	0.0089
prom	0.0357	0.0164	0.1474	0.0326	13.6718	0.0065	0.0040	0.0100	0.2019	3.9486	0.0431	13.459	0.0535	23.096	0.0102	0.1558	0.0139	3.7625	28.384	0.1296	0.0083	0.0254

l.c: límite de cuantificación

En ambos muestreos se observó la presencia de As que a pesar de presentarse en concentraciones menores al límite permisible establecido por la NOM-127-SSA1-2000, es un metaloide que no había sido reportado en estudios previos.

El diagrama de Piper (figura 10) muestra el tipo de agua de la zona de estudio, el cual es fundamentalmente Ca-HCO₃ influenciada por procesos de recarga reciente, congruente con el ambiente volcánico que predomina en la zona y similar a lo reportado en trabajos previos (Fuentes-Rivas et al. 2015, Martín del Campo et al. 2014, Esteller y Andreu 2005), sin observarse cambio de tipo de agua entre los dos muestreos.

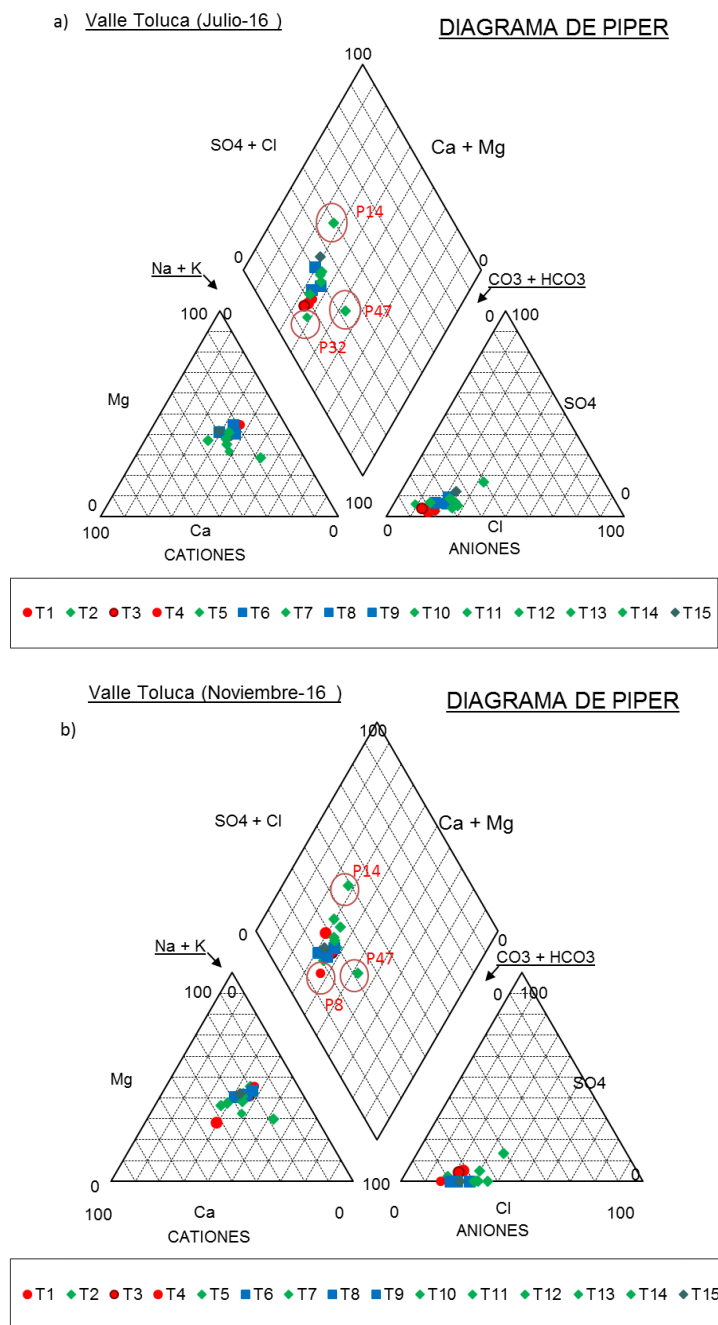


Figura 10. Diagrama de Piper, a) primer muestreo, b) segundo muestreo.

La materia orgánica con presencia de nitrógeno y fósforo genera subproductos con agentes oxidantes fuertes principalmente durante la desinfección antes del proceso de cloración. La presencia de cloro residual (Cl₂), iones nitrato y sulfato afectan la actividad química del fósforo, esto se observó por la correlación significativa entre el P y, Fe (R²=0.516) y Mn (R²=0.553), Pb (R²=0.756) y As (R²=-0.747). La correlación negativa del As con el P indica su participación indirecta en su incorporación atípica del As en el agua (ecuación 1 y 2)



La presencia de nutrientes en el agua, provenientes de contaminación antrópica, pueden generar la precipitación rápida de cationes (Ca y Mg principalmente) (Arheimer y Pers 2017; Wright et al. 2011). Wu y colaboradores (2018) observaron que la reacción de disolución de compuestos de fósforo es un proceso dominante en agua dulce que inicia con la generación de fosfatos metaestables de Ca, proceso que ha contribuido en la modificación de la abundancia relativa de la composición del agua subterránea.

El estudio hidrogeoquímico indica que el intercambio iónico reversible, la disolución de silicatos son los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la calidad del agua por efecto de la materia orgánica antropogénica, identificada por la técnica de fluorescencia 3D y, la disolución de siderita (R²=65) y montmollonerita (R²=71) son los principales procesos que se llevan a cabo en el agua subterránea de la zona de estudio debido probablemente, a la infiltración de materia orgánica nitrogenada y fosfatada.

Control de la actividad y movilidad de iones fosfato

La tabla 8, muestra los resultados del pozo de Santiago Tianguistenco, pozo donde se implemento la barrera química para inmovilizar la actividad de iones PO₄³⁻, en la cual se observa la disminución de estos iones de 4 a 0 mg/L y la correlación directa de iones NO₃⁻ y SO₄²⁻; lo cual indica, que la adición de calcio en el suelo controla la movilidad de los iones PO₄³⁻, y posiblemente la incorporación de elementos traza en el agua.

Tabla 8. Resultados de especies nitrogenadas, fosfatos y sulfatos en el pozo de Santiago Tianguistenco

Pozo El Molino (Santiago Tianguistenco)									
	pH	T° w	Alk (CaCO ₃)	Ac	N-NO ₃ ⁻	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
mgL ⁻¹									
Nov16	7.77	18.6	118.4	49.8	1.18	0	0.016	4.0	10.85
Nov17	7.16	15.5	66.03	19.2	3.64	0	0.021	0	12.22

9. CONCLUSIONES

El tipo de agua en estudio es fundamentalmente Ca-HCO₃ influenciada por procesos de recarga reciente, proporcionado por la geología volcánica que predomina en la zona y, el intercambio iónico y la disolución de silicatos son los principales procesos hidrogeoquímicos que controlan la calidad del agua de la zona.

Las descargas residuales industriales son fuentes significativas de contaminantes orgánicos (materia orgánica nitrogenada y fosfatada) que influyen directamente o indirectamente en la incorporación de elementos traza al agua subterránea destinada al uso y consumo humano.

La disolución reductora de óxidos y/u oxihidróxidos de Fe y la actividad química del fósforo son procesos que influyen en la incorporación atípica de As en el agua. La correlación significativa entre el P y los cationes mayoritarios, principalmente Ca²⁺ y Mg²⁺, indica la participación del P, posiblemente en forma de fosfatos, en el cambio de la abundancia relativa de estos cationes, considerados como nutrientes esenciales.

La modificación de la abundancia relativa de los iones mayoritarios, minoritarios y traza, en la composición química del agua, puede ser resultado de la presencia de nutrientes de P y N provenientes de una contaminación antropogénica, por lo que es necesario incluir la determinación de PO₄³⁻ en el análisis de agua de uso y consumo humano tanto en la normativa nacional como internacional e implementar la determinación de cloro residual libre y nitrógeno amoniacal *in situ* antes del proceso de desinfección, como parámetros indicativos de una posible contaminación antrópica.

El contenido de nutrientes esenciales (Ca, Mg, Na y K) en el agua se ha visto disminuido por efecto de la presencia de materia orgánica antropogénica, sin embargo la información es escasa sobre los efectos que conllevan la deficiencia de estos minerales en la salud pública, considerando los seres humanos pueden obtener aproximadamente el 50% de nutrientes minerales, de la ingesta diaria recomendada, a partir del consumo de agua potable.

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA-AWWA-WPCF (2005) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Joint Editorial Board, Washington D.C.
- Amini, M., Abbaspour K.C., Berg M., Winkel M., Hug. S.J., Hoehn E., Johnson A. (2008). Statistical modelling of global geogenic arsenic contamination in groundwater: *Environmental Science & Technology*. 42: 3669-3675
- Arheimer, B. y Pers C.B. (2017). Lessons learned? Effects of nutrient reductions from constructing wetlands in 1996–2006 across Sweden. *Ecological Engineering* 103. 404–414
- Armienta, M.A, De la Cruz-Reyna S., Macías J.L. (2000). Chemical characteristics of the crater lakes of Popocatepetl, El Chichon, and Nevado de Toluca volcanoes, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 97, 105–125
- Ayraud V. y Aquilina L. (2008). Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Appl. Geochemistry*. 23: 2686–2707.
- Brahman, K.D, Kazi T.G., Afridi H.I., Nasem S., Arain S.S., Ullan N. (2013). Evaluation of high levels of fluoride, arsenic species and other physicochemical parameters in underground water of two sub districts of Tharparkar, Pakistan: A multivariate study. *Water Research*. No. 47. pp 1005-1020.
- Brunett, E., Baró J.E., Cadena E., Esteller M.V. (2010). Pago por servicios ambientales hidrológicos: caso de estudio Parque Nacional del Nevado de Toluca, México. *Ciencia Ergo Sum, Universidad Autónoma del Estado de México*. 17 (3), 286-294.
- Chapman, D. (1996). *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*. United Nations Educational, Scientific And Cultural Organization World Health Organization United Nations Environment Programme. Second Edition. UK.
- Chen, M., Qin X., Zeng W., Li J. (2016). Impacts of human activity modes and climate on heavy metal “spread” in groundwater are biased. *Chemosphere*. 439-445
- Corniello, A. y Ducci D. (2014). Hydrogeochemical characterization of the main aquifer of the “Litorale Domizio-Agro Aversano NIPS” (Campania — southern Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 137, 1–10.
- Cruz, V.J., Andrade C., Pacheco D., Mendes S. Cymbron R. (2017). Nitrates in groundwater discharges from the Azores Archipelago: occurrence and fluxes to coastal waters. *Water*. 9:125-139.
- Deng A., Ye C., Liu W. (2018). Spatial and Seasonal Patterns of Nutrients and Heavy Metals in Twenty-Seven Rivers Draining into the South China Sea. *Water*. 10: 50-65
- Dević, G., Sakan S., Đorđević D. (2016). Assessment of the environmental significance of nutrients and heavy metal pollution in the river network of Serbia. *Environ Sci Pollut Res*. 23, 282–297.
- Díaz-Cervantes, R.E., Bravo Peña L.C., Alatorre Cejudo L.C., Sánchez Flores E. (2013). Presión antropogénica sobre el agua subterránea en Méxicio: una aproximación geográfica. *Investigaciones Geográficas*. 82:93-103.

- Dongarrá, G., Manno E., Sabatino G., Varrica D. (2009). Geochemical characteristics of waters in mineralized area of Peloritani Mountains (Sicily, Italy). *Applied Geochemistry*. 24:900-914.
- Eberts, S.M. (2014). If Groundwater Is Contaminated, Will Water from the Well Be Contaminated? *Groundwater*. 52, 3–7.
- Echeverry, G., Zapata A.M., Páez M.I., Méndez F., Peña M. (2015). Valoración del riesgo en salud en un grupo de población de Cali, Colombia, por exposición a plomo, cadmio, mercurio, ácido 2,4diclorofenoxiacético y diuron, asociada al consumo de agua potable y alimentos. *Biomédica*. 35 (2):110-119
- Edmunds, W.M. y Bogush A.A. (2012). Geochemistry of natural waters_The legacy of V.I. Vernadsky and his students. *Applied Geochemistry*. No. 27. pp 1871-1886.
- Eggenkamp, H.G.M., Marques J.M. (2013). A comparison of mineral water classification techniques: Occurrence and distribution of different water types in Portugal (including Madeira and the Azores). *Journal of Geochemical Exploration*. Vol. 132. pp 125-139.
- Esteller, M. V., Andreu, J. M. (2005). Antropic effect on hydrochemical characteristics of the Valle de Toluca aquifer (Central Mexico). *Hydrogeology Journal* 13(2), 378-390.
- Esteller, M.V. y Espinoza R.I. (2006). Nitratos en el acuífero del Vañlle de Toluca (México): Estudio de su possible origen por contaminación urbana. VIII Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea. Asunción Paraguay.
- Expósito, J.L., Esteller, M.V., Paredes J., Rico C., Franco R., 2010. Groundwater protection using vulnerability maps and wellhead protection área (WHPA): A case study in Mexico. *Water Resource Management* 24, 4219-4236.
- Expósito J.L. (2012). Características hidrodinámicas e hidroquímicas del acuífero multicapa del Valle de Toluca y sus implicaciones en la optimización de estrategias para la protección de la calidad del agua subterránea. *Tesis Doctoral*. Centro Interamericano de Recursos del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.
- Figueredo, J.A., Albuquerque Menor E., Taboada-Castro M.T., Taboada-Castro M.M., Drude Lacerda L. (2012). Hydrogechemistry approach to the identification of flow components under the descending limb conditions of ahydrograph (Corbeira stream, Spain). *Applied Geochemistry*. pp 753-759
- Freeze A. y J. Cherry. *Groundwater*. Prentice-Hall. Waterloo, Ontario. (1979).
- Fuentes-Rivas, R.M., Ramos-Leal, J.A., Jiménez-Moleón, M.C., Esparza-Soto, M. (2015). Caracterización de la Materia Orgánica Disuelta en Agua Subterránea del Valle de Toluca Mediante Espectrofotometría de Fluorescencia 3D. *Rev. Int. Contam. Ambie*. 31(3), 253-264.
- García-Céspedes, C. D., Lima-Cazorla C. L.A., Ruiz-Gutierrez C. L., Santana-Romero C. J. L., Calderón-Peñalver P. A. (2016). Agroecosistemas con probables riesgos a la salud por contaminación con metales pesados. *Revista Cubana de Química*. 28, (1): 378-393
- García-Hidalgo, Y., Balmaseda E.C., Vargas R.H. (2012). Caracterización hidroquímica de las aguas de riego de la cuenca del río Naranjo, municipio Majibacoa, provincia las Tunas. *Revista Ciencias, Técnicas Agropecuarias*. Vol 21. No. 3. pp 29-34.
- Herath, I., Vithanage M., Bundschuh J., Maity J.P., & Bhattacharya P. (2016). Natural Arsenic in Global Groundwaters: Distribution and Geochemical Triggers for Mobilization. *Curr Pollution Rep*. 2, 68–89.

- Hoque, M.A. y Butler A. P. (2015). Medical Hydrology of Asian Deltas: Status of groundwater toxicants and nutrients and implications for human health. *Int. J. Environ. Res.* 13:81
- Hu, Y., Lu Y., Liu C., Shang P., Liu J., Zheng C. (2017). Sources and dynamics of dissolved inorganic carbon, nitrogen, and phosphorous in a large agriculture river basin arid northwestern China. *Water.* 9:415-428.
- Huang, T., Pang Z., Edmunds W.E. (2013). Soil profile evolution following land-use change: implications for groundwater quantity and quality. *Hydrol. Process.* 27,1238–1252
- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) (2012). *Science Sistema para la Consulta de Información*
- Jalali, M. 2009. Phosphorous concentration, solubility and species in the groundwater in a semi-arid basin, southern Malayer, western Iran. *Environ. Geol.* 57, 1011-1020.
- Jasmin, I. y Mallikarjuna P. (2014). Physicochemical quality evaluation of groundwater and development of drinking water quality index for Araniar River Basin, Tamil Nadu, India. *Environ Monit Assess.* 186, 935–948.
- Jiménez, C.B.E. (2007). Información y calidad del agua en México. *Trayectorias.* Vol. IX. No. 24. pp 45-56.
- Johannesson, K.H., Tang J. (2009). Conservative behavior of arsenic and other oxyanion-forming trace elements in an oxic groundwater flow system. *Journal of Hydrology* 378: 13–28
- Kleber, M., Sollins A., Sutton R. (2007). Conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry.* 85: 9-24
- Kong, X., Cao J., Tang R., Zhang S., Dong F. (2014). Pollution of intensively managed greenhouse soils by nutrients and heavy metals in the Yellow River Irrigation Region, Northwest China. *Environ Monit Assess.* 186:7719–7731
- Kumar S.K., Logeshkumaran A., Magesh N.S., Godson P.S., Chandrasekar N. (2015). Hydro-geochemistry and application of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment, Anna Nagar, part of Chennai City, Tamil Nadu, India. *Appl Water Sci.* 5:335–343.
- Kumar-Vadde, K. Wang J., Cao L., Yuan T., McCarthy A.J., Sekar R. (2018). Assessment of water quality and identification of pollution risk locations in Tiaoxi river (Taihu Watershed), China. *Water.* 10: 183-201
- Li, Y., Arocena J. M., Zhang Q., Thring R. W., Li J. (2017). Heavy metals and nutrients (carbon, nitrogen, and phosphorus) in sediments: relationships to land uses, environmental risks, and management. *Environ Sci Pollut Res.* 24, 7403–7412.
- Litaor, M. I., Brielmann H. Reichmann O. Shenker M. (2010). Hydrochemical analysis of groundwater using a tree-based model. *Journal of Hydrology.* Vol 387. pp 273-282.
- Martín del Campo M. A., Esteller M.V., Expósito J.L., Hirata R. (2014). Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico). *Environ Monit Assess.* 186:2979–2999.
- Masoud, A.A. (2013). Spatio-temporal evaluation of the groundwater quality in Kafr Al-Zayat District, Egypt. *Hydrological Processes.* No. 27. pp 2987-3002.
- Martínez, D.E., Bocanegra E.M., Manzano M. (2000). La modelación Hidrogeoquímica como herramienta en estudios Hidrogeológicos. *Boletín geológico y Minero.* 4: 83-97

- Morán-Ramírez, J. Ramos-Leal J.A., López-Álvarez B., Carranco-Lozada S., Santacruz-De León G. (2013). Comportamiento hidrogeoquímico de flujos subterráneos en acuíferos cársticos fracturados, aplicando modelación inversa: Caso Huasteca Potosina. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 65:71-82
- Morán-Ramírez, J. (2016). Modelación Hidrogeoquímica en Tres Ambientes Naturales en México: Cárstico, Volcánico y Cuenca Sedimentaria. Tesis Doctoral. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), A.C. Posgrado en Ciencias Aplicadas.
- Morán-Ramírez, J., Ledesma R., Mahlkecht J., Ramos-Leal J.A. (2016). Rock-Water Interactions and Pollution Processes in the Volcanic Aquifer System of Guadalajara, Mexico, using Inverse Geochemical Modelling. *Applied Geochemistry*. 68
- Musgrove, M., Katz B., Fahlquist L., Crandall C., Lindgren R. J. (2014). Factors Affecting Public-Supply Well Vulnerability in Two Karst Aquifers. *Groundwater*. 52, 63–75.
- NMX-AA-036-SCFI-2001. Análisis de Agua-Determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba.
- NMX-AA-072-SCFI-2001. Análisis de Agua-Determinación de dureza en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba
- NMX-AA-073-SCFI-2001. Análisis de Agua-Determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas-método de prueba
- NOM-127-SSA1-2000. Norma Oficial Mexicana "Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".
- NOM-014-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana. Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados
- Nyanduko-Nyair, W., Okinda-Owuor P., Orori-Kengara F. (2015). Effect of anthropogenic activities on the water quality of Amala and Nyangores tributaries of River Mara in Kenya. *Environ Monit Assess*. 187, 691.
- Park, S.C., Yun S.T., Chae G.T., Yoo I.S., Shin K.S., Heo C.H., Lee S.K. (2005) Regional hydrochemical study on salinization of coastal aquifers, western coastal area of South Korea. *J Hydrol* 313:182–194.
- Ramos-Leal, J.A., Martínez-Ruiz V.J., Rangel-Mendez J.R., Alfaro de la Torre M.C. (2007). Hydrogeological and mixing process of waters in aquifers in arid regions: a case study in San Luis Potosi Valley, Mexico. *Environ Geol*. 53:325–337
- Reddy, A.G.S. y Kumar K.N. (2010). Identification of the hydrogeochemical processes in groundwater using major ion chemistry: a case study of Penna-Chitravathi basins in Southern India. *Environ Monit Assess*. 170:365-382
- Richey, A. S., B. F. Thomas, M.-H. Lo, J. S. Famiglietti, S. Swenson, M. Rodell (2015), Uncertainty in global groundwater storage estimates in a Total Groundwater Stress framework, *Water Resour. Res.*, 51, 5198–5216.
- Robles, E.S., Ramírez E., Durán A., Martínez M. E., González M. E. (2013). Calidad Bacteriológica Y Físicoquímica Del Agua Del Acuífero Tepalcingo-Axochiapan, Morelos, México. *Avances en Ciencias e Ingeniería*. 4,1:19-28

- Rubio-Clemente, A., Chica-Arrieta E.L., Peñuela-Mesa G.A. (2013). Procesos de tratamiento de aguas residuales para la eliminación de contaminantes orgánicos emergentes. *Ambiente y Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*. 8 (3): 93-103
- Ruiz, S. Arruti A. Fernández-Olmo I., Irabien J. A. (2011). Contribution of point sources to trace metal levels in urban áreas surrounded by industrial activities in the Cantabria Region (Northern Spain). *Urban Environmental Pollution*. 4, 76-86.
- Sharma, V. K., Jiang J., Kim H. (2013). Ferrate(VI): Novel Compound for Removal of Natural Organic Matter in Water. Vol 1. Springer. Jianming Xu, Jianjun Wu, Yan He Editors.
- Shon, H.K., Kim S.H., Erdei L., Vigneswaran S. (2006). Analytical methods of size distribution for organic matter in water and wastewater. *Korean J. Chem. Eng.*, 23(4), 581-591
- Sun, Z., Song X., Bu H., Yang L., Ma Y., Zhang Y., Han D. (2016). Origin of groundwater salinity and hydrochemical processes in an unconfined aquifer: case of Yang-Dai River basin in Qinhuangdao (China). *Environ Earth Sci* 75:54-65
- Todd, D.K. (1980) *Groundwater hydrology*. Wiley, New York
- Varol, S. y Davraz A. (2015). Evaluation of the groundwater quality with WQI (Water Quality Index) and multivariate analysis: a case study of the Tefenni plain (Burdur/Turkey). *Environ Earth Sci*. 73:1725–1744
- Varol, S. y Davraz A. (2016). Evaluation of potential human health risk and investigation of drinking water quality in Isparta city center (Turkey). *Journal of Water and Health*. 14.3:471-488
- Vrzel, J., Vuković-Gačić B., Kolarević S., Gačić Z., Kračun-Kolarević M., Kostić J. (2016). Determination of the sources of nitrate and themicrobiological sources of pollution in the Sava River Basin. *Science of the Total Environment* 573, 1460–1471.
- Wright, K. V. Thomas Hartmann and Yoshiko Fujita. (2011). Inducing mineral precipitation in groundwater by addition of phosphate. *Geochemical Transactions*. 12, 8.
- Woldemariyam, F. y Ayenew T. (2016). Application of hydrochemical and isotopic techniques to understand groundwater recharge and flow systems in the Dawa River basin, southern Ethiopia. *Environmental Earth Sciences*. 75:1002
- Wu, P., Yin A., Fan M. Wu J., Yang X., Zhang H. Gao H. (2018). Phosphorus dynamics influenced by anthropogenic calcium in an urban stream flowing along an increasing urbanization gradient. *Landscape and Urban Planning* 177, 1–9.
- Yera-Digat, G., Miguel-Fernández C., Fagundo-Castillo J.R. (2012). Caracterización hidrogeoquímica de la subcuenca Najasa, cuenca Costera Sur de Camagüey. *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*. Vol. 2. pp 34-49.
- Young-Jin, Y. y Kwang-Guk A. (2016). Roles of N:P ratios on trophic sctructures and ecological stream health in lotic ecosystems. *Water*. 8:22-40.
- Zhang, Z., Wang J.J., Ali A. DeLaune R. (2016). Heavy metal distribution and water quality characterization of water bodies in Louisiana’s Lake Pontchartrain Basin, USA. *Environ Monit Assess*. 188, 628.
- Zhao, Y., Yang Z., Li Y. (2010). Investigation of water pollution in Baiyangdian Lake, China. *Procedia Environmental Sciences* 2:737–748

11. ANEXOS

Resultados en mEq/L

Pozo	Cl mEq/L	Na mEq/L	lluvia Na/Cl	HCO ₃ mEq/L	CO ₃ mEq/L	Ca mEq/L	Mg mEq/L	Residual Alk	Na mEq/L
P2	1.230141	1.02	0.829173	6.13741	6.272	0.588	1.305833	10.51558	1.02
P4	1.006479	0.501739	0.498509	4.09807	4.116	0.321	0.678417	7.214652	0.501739
P5	0.447324	0.118609	0.265152	2.9188	2.94	0.09135	0.138667	5.628788	0.118609
P8	1.006479	0.576087	0.572379	4.1044	4.116	0.3025	0.718333	7.199571	0.576087
P14	1.006479	0.070913	0.070457	1.56051	1.568	0.0968	0.100167	2.931547	0.070913
P19	0.782817	0.117261	0.149793	2.54471	2.548	0.1184	0.16725	4.807064	0.117261
P24	0.670986	0.486087	0.724437	1.75986	1.764	0.3598	0.611	2.553065	0.486087
P28	0.782817	0.340565	0.435051	2.5381	2.548	0.2185	0.381583	4.486019	0.340565
P29	0.559155	0.145783	0.26072	2.53764	2.548	0.0949	0.196333	4.794404	0.145783
P32	0.335493	1.267391	3.777699	3.12914	3.136	1	1.065	4.200138	1.267391
P34	0.447324	0.341913	0.764352	2.33653	2.352	0.28455	0.383583	4.020393	0.341913
P46	0.670986	0.642174	0.95706	2.05039	2.06	0.4893	0.794167	2.82692	0.642174
P47	1.341972	2.08087	1.550606	3.28573	3.294	0.7245	1.139167	4.71606	2.08087
P53	0.894648	0.840435	0.939403	2.46518	2.47	0.6915	0.836667	3.407015	0.840435
P62	0.894648	0.943478	1.054581	2.46821	2.47	0.9485	1.363333	2.626374	0.943478

Pozo	K mEq/L	CCR Index	Alk	Cl/(Alk+Cl)	HCO ₃ mM	Na mM	Ca mM	HCO ₃ /Na mM
P2	0.0413043	0.6767753	313.6	0.00391	6.137409	1.02	0.294	6.01706793
P4	0.0218261	0.4727883	205.8	0.00487	4.098069	0.501739	0.1605	8.16772812
P5	0.00911	0.2286888	147	0.00303	2.918805	0.118609	0.045675	24.6086925
P8	0.0341944	0.4079092	205.8	0.00487	4.104405	0.576087	0.15125	7.12462711
P14	0.0124425	0.1128798	78.4	0.01268	1.560513	0.070913	0.0484	22.0060105
P19	0.0183248	0.1916979	127.4	0.00611	2.544714	0.117261	0.0592	21.7013058
P24	0.0632992	0.6280516	88.2	0.00755	1.759865	0.486087	0.1799	3.62047295
P28	0.0323529	0.2901894	127.4	0.00611	2.538102	0.340565	0.10925	7.45261718
P29	0.0093299	0.2434402	127.4	0.00437	2.537638	0.145783	0.04745	17.4069983
P32	0.2113043	1.7475906	156.8	0.00214	3.129138	1.267391	0.5	2.46895961
P34	0.0479795	0.6220118	117.6	0.00379	2.336526	0.341913	0.142275	6.8336851
P46	0.0722506	0.8480686	103	0.00647	2.050387	0.642174	0.24465	3.19288406
P47	0.134757	-0.262271	164.7	0.00808	3.285727	2.08087	0.36225	1.57901633
P53	0.0759591	0.6838141	123.5	0.00719	2.465182	0.840435	0.34575	2.93322208
P62	0.1538363	1.3575383	123.5	0.00719	2.468208	0.943478	0.47425	2.61607267

Pozo	Ca/Na mM	Ca + Mg mEq/L	HCO ₃ + SO ₄ mEq/L	(Ca+Mg)- (HCO ₃ +SO ₄)	Na-Cl mEq/L
P2	0.288235294	1.8938333	6.326576	-4.432742624	-0.210140845
P4	0.319887348	0.9994167	4.244319	-3.244902138	-0.504739743
P5	0.385089809	0.2300167	3.06068	-2.830663253	-0.328715248
P8	0.26254717	1.0208333	4.261905	-3.241071415	-0.430391917
P14	0.682526058	0.1969667	2.075097	-1.878129846	-0.93556583
P19	0.504857249	0.28565	2.889922	-2.604272323	-0.665556032
P24	0.37009839	0.9708	1.934865	-0.964064679	-0.184898959
P28	0.320790246	0.6000833	2.767686	-2.16760219	-0.442251684
P29	0.325484641	0.2912333	2.770971	-2.479737618	-0.413372321
P32	0.394511149	2.065	3.351638	-1.286637937	0.931898347
P34	0.416114573	0.6681333	2.544443	-1.876309403	-0.1054109
P46	0.380971564	1.2834667	2.307054	-1.023586848	-0.028812002
P47	0.174085875	1.8636667	3.553852	-1.690185363	0.738897734
P53	0.411394206	1.5281667	2.617057	-1.088890198	-0.054213105
P62	0.50266129	2.3118333	2.937791	-0.625957696	0.048830374

Cálculo de Fuerza iónica

Pozo		2	4	5	8	14	19	24	28	29
I		0.00392	0.58922	0.53492	0.65026	0.29198	0.61359	0.55726	0.33727	0.58801
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	PO4	0.256210097	1.478814935	1.448405945	-1.50958715	1.255070454	1.491493566	1.461298408	1.301334172	1.478170924
a		0.554357469	0.033203592	0.035611811	0.030932345	0.055581408	0.032248271	0.034570176	0.049964993	0.033252866
		4.08474E-05	1.15339E-06	1.57442E-06	3.19092E-06	9.36108E-07	3.19088E-06	1.67392E-06	2.57714E-06	1.01509E-06
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	NH4, NO3	0.028467789	0.164312771	0.160933994	-0.16773191	0.139452273	0.165721507	-0.16236649	0.144592686	0.164241214
a	NH4, NO3	0.936552681	0.684994729	0.690344718	0.679623041	0.725350187	0.682776386	0.688071406	0.716815379	0.685107602
	NH4	0.0000728	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000531	0.0000000	0.0000000	0.0000000
	NO3	3.80663E-05	1.22636E-05	0	0	0	1.88314E-05	2.04202E-05	0	2.64098E-05
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	SO4	0.114719358	0.686550137	-0.67181672	-0.70148706	0.578771578	0.692701024	0.678059933	0.600938391	0.686237828
a	SO4	0.76785752	0.205802129	0.212903735	0.198844204	0.263771836	0.202907909	0.209865025	0.250646479	0.205950178
	SO4	5.27902E-05	1.35058E-05	1.26412E-05	0	4.47863E-05	0	0	0	0
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	Cl	-2.87E-02	-1.72E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
a	Cl	0.936095506	0.673538563	1	1	1	1	1	1	1
	Cl	0.0005309	0.000649484	0.000567143	0.000794	0.000907429	0.000624	0.000794	0.000680571	0.001020857
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	As	-2.87E-01	-3.52E+00	-3.36E+00	-3.70E+00	-2.48E+00	-3.60E+00	-3.43E+00	-2.67E+00	-3.52E+00
a	As	5.16E-01	3.00E-04	4.39E-04	1.99E-04	3.31E-03	2.54E-04	3.75E-04	2.16E-03	3.02E-04
	As	1.17E-07	5.99E-11	9.96E-11	4.51E-11	7.50E-10	6.09E-11	7.49E-11	4.61E-10	6.85E-11
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	Pb	-1.28E-01	-1.57E+00	-1.49E+00	-1.65E+00	-1.10E+00	-1.60E+00	-1.52E+00	-1.18E+00	-1.56E+00
a	Pb	0.745160784	0.027169272	0.032209087	0.022644739	0.079010532	0.025236644	0.030001528	0.065353481	0.027270047
	Pb	0	1.57351E-09	2.17629E-09	1.74863E-09	3.43192E-09	1.82698E-09	2.02713E-09	0	1.84257E-09
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	Fe	-1.28E-01	-1.57E+00	-1.49E+00	-1.65E+00	-1.10E+00	-1.60E+00	-1.52E+00	-1.18E+00	-1.56E+00
a	Fe	0.745160784	0.027169272	0.032209087	0.022644739	0.079010532	0.025236644	0.030001528	0.065353481	0.027270047
	Fe	6.91935E-07	4.70611E-08	3.04836E-08	1.12819E-07	6.49015E-08	2.38847E-08	1.8751E-08	1.08533E-07	2.97049E-08
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	Mn	-1.28E-01	-1.57E+00	-1.49E+00	-1.65E+00	-1.10E+00	-1.60E+00	-1.52E+00	-1.18E+00	-1.56E+00
a	Mn	0.745160784	0.027169272	0.032209087	0.022644739	0.079010532	0.025236644	0.030001528	0.065353481	0.027270047
	Mn	1.49032E-07	4.44588E-09	4.68496E-09	4.52895E-08	2.29849E-08	5.1391E-08	4.36386E-09	4.39651E-08	8.92474E-09
log		-	-	-	-	-	-	-	-	-
g	Zn	-1.28E-01	-1.57E+00	-1.49E+00	-1.65E+00	-1.10E+00	-1.60E+00	-1.52E+00	-1.18E+00	-1.56E+00
a	Zn	0.745160784	0.027169272	0.032209087	0.022644739	0.079010532	0.025236644	0.030001528	0.065353481	0.027270047
	Zn	6.76377E-07	1.12857E-08	1.09015E-08	6.61923E-09	5.59151E-08	6.60035E-09	4.15406E-09	1.00544E-08	1.72011E-08

Pozo		32	34	46	47	53	62
l		0.63070	0.63953	0.56813	0.61960	0.53554	0.34681
log	PO4	-1.500077597	-1.504409106	-1.467375963	-1.494541543	-1.448771746	-1.310281041
g		0.031617127	0.031303356	0.034089767	0.032022738	0.035581828	0.048946198
a		2.79562E-06	3.29509E-06	2.15304E-06	1.58428E-06	4.79418E-06	2.83373E-06
log	NH4, NO3	-0.166675289	-0.167156567	-0.163041774	-0.166060171	-0.160974638	-0.145586782
g	NH4, NO3	0.681278544	0.680523979	0.687002356	0.682244163	0.690280113	0.715176471
a	NH4	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000
a	NO3	6.08755E-05	1.92083E-05	0	0	0	4.60251E-05
log	SO4	-0.696868136	-0.698971683	-0.681004689	-0.694180415	-0.671993794	-0.605232296
g	SO4	0.200970292	0.199999227	0.208446838	0.202217895	0.212816946	0.248180528
a	SO4	0	0	0	0	1.97299E-05	0
log	Cl	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
g	Cl	1	1	1	1	1	0.987779
a	Cl	0.001247714	0.000850857	0.000907429	0.001304571	0.001134286	0.000672254
log	As	-3.65E+00	-3.67E+00	-3.46E+00	-3.61E+00	-3.36E+00	-2.70E+00
g	As	2.26E-04	2.13E-04	3.47E-04	2.44E-04	4.38E-04	1.98E-03
a	As	5.13E-11	4.55E-11	7.86E-11	4.88E-11	9.33E-11	4.23E-10
log	Pb	-1.62E+00	-1.63E+00	-1.54E+00	-1.61E+00	-1.49E+00	-1.20E+00
g	Pb	0.023982929	0.023366839	0.02899725	0.024786464	0.032144992	0.062897021
a	Pb	1.62047E-09	1.69161E-09	2.09922E-09	2.03364E-09	2.17196E-09	0
log	Fe	-1.62E+00	-1.63E+00	-1.54E+00	-1.61E+00	-1.49E+00	-1.20E+00
g	Fe	0.023982929	0.023366839	0.02899725	0.024786464	0.032144992	0.062897021
a	Fe	1.79872E-08	2.33668E-08	3.83178E-08	5.35565E-08	6.5438E-07	6.40202E-08
log	Mn	-1.62E+00	-1.63E+00	-1.54E+00	-1.61E+00	-1.49E+00	-1.20E+00
g	Mn	0.023982929	0.023366839	0.02899725	0.024786464	0.032144992	0.062897021
a	Mn	4.36053E-09	8.07218E-09	6.8539E-09	6.75994E-09	1.49036E-07	9.14866E-09
log	Zn	-1.62E+00	-1.63E+00	-1.54E+00	-1.61E+00	-1.49E+00	-1.20E+00
g	Zn	0.023982929	0.023366839	0.02899725	0.024786464	0.032144992	0.062897021
a	Zn	6.64143E-09	5.75184E-09	8.03001E-09	8.38926E-09	4.94538E-09	2.9997E-08