

Artículo Científico

Impacto de factores de concentración en la calidad del agua subterránea en el norte-centro de México

Impact of enrichment factors to groundwater quality in north-central Mexico

Mélida Gutiérrez^{1*}, Ma. Teresa Alarcón-Herrera² y Jesus M. Ochoa-Rivero³

¹ Missouri State University, Department of Geography, Geology and Planning, Springfield, Missouri, USA, 65897

² CIMAV-Durango, Calle CIMAV 110, Ejido Arroyo Seco, 34147 Durango, Dgo., México

³ Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP). Centro de Investigación Regional Norte Centro (CIRNOC). Campo Experimental La Campana. Km 33.3 carretera Chihuahua-Ojinaga, Aldama, C. P. 32910, Chihuahua, México.

*Correspondencia: mgutierrez@missouristate.edu (Mélida Gutiérrez)

DOI: <https://doi.org/10.54167/tecnociencia.v16i2.953>

Recibido: 17 de marzo de 2022; Aceptado: 29 de junio de 2022

Publicado por la Universidad Autónoma de Chihuahua, a través de la Dirección de Investigación y Posgrado.

Resumen

Se analizaron datos sobre la calidad del agua subterránea de Chihuahua, Coahuila y Durango (N = 704) para identificar la distribución de tres contaminantes: arsénico (As), fluoruro (F) y nitrato (NO₃-N), y así determinar el efecto de posibles factores de concentración. Dichos factores incluyen evaporación, interacción agua-roca, alcalinidad y sólidos disueltos totales (SDT). Se construyeron mapas de concentración y se obtuvieron correlaciones entre contaminantes y factores de concentración. Los resultados muestran que los procesos más importantes de enriquecimiento de As y F son la interacción agua-roca y en segundo lugar la evaporación. La correlación de Spearman entre As y F fue débil a moderada ($\rho = 0.417$, $p < 0.001$) y no se encontró correlación entre As o F con NO₃-N, SDT ni alcalinidad, lo que sugiere que las variaciones tanto de SDT como de alcalinidad dentro del área de estudio son insuficientes para afectar en forma significativa el contenido de As o F. Diagramas cajas y análisis de correlación (Spearman) mostraron una concentración de solutos en cuencas endorreicas mayor para NO₃-N, menor para F e igual para As, con respecto a cuencas exorreicas. El impacto de factores de enriquecimiento en estos tres contaminantes es un dato importante para desarrollar estrategias de protección del recurso agua y para el diseño de posibles tratamientos de descontaminación.

Palabras clave: acuífero aluvial, arsénico, fluoruro, nitratos, cuenca endorreica, interacción agua-roca

Abstract

Groundwater quality data from Chihuahua, Coahuila and Durango (N = 704) were analyzed to identify the distribution of three contaminants: arsenic (As), fluoride (F) and nitrate (NO₃-N), and to determine the effect of possible concentration factors. These factors include evaporation, water-rock interaction, alkalinity and total dissolved solids (TDS). Concentration maps were constructed and correlation between solutes and potential enrichment factors were determined. The results show that water-rock interaction is the most important enrichment process for As and F, followed by evaporation. A weak to moderate Spearman correlation was observed for As-F ($\rho = 0.417$, $p < 0.001$) and no correlation between these and NO₃-N, SDT nor alkalinity were found, which suggests that TDS nor alkalinity within the study area vary sufficiently as to significantly affect the As and F content. Boxplot diagrams and Spearman correlation showed a larger content of NO₃-N in endorheic compared to exorheic basins, smaller for F and with no significant change for As. The impact of the aforementioned enrichment factors to the content of these three contaminants is an important piece of information to devise strategies for groundwater protection and to design effective water treatments.

Keywords: alluvial aquifer, arsenic, fluoride, nitrate, endorheic basin, water-rock interaction

1. Introducción

El agua subterránea es vital en las regiones áridas y semi-áridas a nivel global, y es un recurso cada vez más escaso (Gorelick & Zheng, 2015). El panorama mundial para los próximos años es de un incremento en el uso de estas aguas y continuas extracciones para suplir esa mayor demanda. Sin embargo, la mayoría de los acuíferos en las zonas áridas y semiáridas se encuentran en condiciones de sobreexplotación (Mora *et al.*, 2021; Scanlon *et al.*, 2021). Por tanto, soluciones sostenibles son necesarias para asegurar el suministro de agua en y para las comunidades. Además de la escasez del líquido, su contaminación limita en gran medida su uso para consumo humano. La presencia de iones en el agua subterránea puede ser de origen natural o antrópico. Los iones aportados por efectos naturales provienen de la disolución de minerales presentes en las rocas en contacto con el agua y siguen su transformación con el tiempo. Los dos contaminantes de origen natural que afectan a una gran cantidad de acuíferos a escala global son el arsénico (As) y el fluoruro (F) (Kumar *et al.*, 2020; Cao *et al.*, 2022; Mukherjee & Singh, 2022; Sunkari *et al.*, 2022). Varias regiones con alto contenido de As y F han sido identificadas y en base a ello ha sido posible determinar las principales fuentes de origen. Destacan la disolución de roca volcánica félsica bajo condiciones de oxidación y la desorción de estos elementos de óxidos de hierro y arcillas (materiales secundarios) bajo condiciones reducidas (Alarcón-Herrera *et al.*, 2020; Alarcón-Herrera & Gutiérrez, 2022). En contraste, existe una gran cantidad de contaminantes de origen antrópico, las cuales se asocian con actividades humanas específicas realizadas en cada región (Stuart & Lapworth, 2013). Una actividad importante por su potencial de infiltrar contaminantes al subsuelo en forma difusa es la agricultura (Gutiérrez *et al.*, 2021b; Mora *et al.*, 2021).

En el caso particular de México, se han detectado el As y el F en gran parte de su extensión territorial (Alarcón-Herrera *et al.* 2020; Ortiz-Letechipia *et al.*, 2022; Sierra-Sánchez *et al.*, 2022), especialmente en la región norte-centro (Reyes-Gómez *et al.*, 2013; González-Horta *et al.*, 2015; Navarro *et al.*, 2017; Gutiérrez *et al.*, 2021a). Asimismo, en las zonas agrícolas se reporta un incremento de contaminantes

entre los cuales destacan nitratos ($\text{NO}_3\text{-N}$) y salinidad, cuyo contenido se asocia a actividades antrópicas como aplicación de fertilizantes y estiércol, aguas residuales domésticas, y extracción de agua subterránea (Gutiérrez *et al.*, 2021b; Mora *et al.*, 2021).

En el caso particular de los acuíferos de la región norte-centro de México, otros contaminantes pueden estar presentes, algunos de ellos relacionados a desechos de zonas mineras o presencia de aguas termales (Armenta & Segovia, 2008). Este estudio se enfoca empero a tres contaminantes recurrentes y presentes en el agua subterránea de los estados de Chihuahua, Coahuila y Durango; As, F y $\text{NO}_3\text{-N}$ (Reyes-Gómez *et al.*, 2017; Jiménez-Córdova *et al.*, 2019; Mora *et al.* 2021).

Está bien documentado que la ingesta de agua con alto contenido de nitratos ($\text{NO}_3\text{-N} > 10 \text{ mg L}^{-1}$) pone en riesgo la salud humana (Espino *et al.*, 2007; Gutiérrez *et al.* 2021b) y a partir de una concentración menor ($\text{NO}_3\text{-N} > 3 \text{ mg L}^{-1}$) provoca eutrofización de cuerpos de agua (Dodds & Welch, 2000). La salinidad, expresada como sólidos disueltos totales (SDT) o conductividad eléctrica (CE) puede ser tóxica para especies vegetales aún a concentraciones menores de las requeridas para agua potable (SDT $< 1,000 \text{ mg L}^{-1}$, NOM-127-SSA1-1994). Aunque el parámetro de SDT no es un contaminante per se, se considera un parámetro de calidad de agua que refleja la presencia de diversas actividades agrícolas (salinidad).

Es importante mencionar que la ingesta crónica de agua con As causa arsenicosis mientras que el consumo de F provoca fluorosis (Jiménez-Córdova *et al.*, 2019; He *et al.*, 2020). Los aspectos de toxicidad, salud humana y tratamientos posibles pueden ser consultados en González-Horta *et al.* (2015); Jiménez-Córdova *et al.*, (2019); Alarcón-Herrera *et al.* (2020); He *et al.*, (2020) o Sierra-Sánchez *et al.*, (2022) quienes proveen reseñas exhaustivas. El tratamiento comúnmente utilizado en el norte de México para la reducción o remoción de estos contaminantes es la ósmosis inversa (Espino, 2019). No obstante, otras alternativas eficientes de bajo costo tales como humedales construidos (Márquez *et al.*, 2020), adsorción en zeolitas (Rubio-Arias *et al.*, 2019) y en otros materiales, entre ellos quitosano (Burillo *et al.*, 2021) y cáscara de huevo (Lee *et al.*, 2021) continúan siendo investigadas. La mayoría de estos estudios se reportan a nivel laboratorio o planta piloto (Sierra-Sánchez *et al.*, 2022).

En contraste, $\text{NO}_3\text{-N}$ y SDT son menos tóxicos que As y F. No obstante, el consumo crónico de agua con alto contenido de $\text{NO}_3\text{-N}$ ocasiona trastornos varios a la salud (Espino *et al.*, 2007; Hamlin *et al.* 2022). Además, y debido a su asociación con residuos agrícolas, la presencia de $\text{NO}_3\text{-N}$ se utiliza como indicador de una amplia gama de contaminantes traza o emergentes tales como herbicidas, insecticidas, hormonas y antibióticos (Stuart & Lapworth, 2013; Gutiérrez *et al.*, 2021b), los cuales pueden ser tóxicos a concentraciones muy bajas (Stuart & Lapworth, 2013).

Estudios de As y F en agua subterránea concuerdan en que su origen es de tipo natural, iniciado con la interacción agua-roca (Kumar *et al.*, 2020; McMahon *et al.*, 2020; He *et al.*, 2020; Su *et al.* 2021; Alarcón-Herrera & Gutiérrez, 2022). Su contenido depende de las condiciones de redox, pH, alcalinidad, salinidad, y procesos de dilución, adsorción, y evaporación. La identificación de las condiciones geoquímicas bajo las cuales se concentran el As, el F y el $\text{NO}_3\text{-N}$ en el agua subterránea en zonas áridas y semiáridas es un componente importante para predecir el efecto que las alteraciones antrópicas y el cambio climático ejercen sobre la calidad del agua en dichas regiones.

Por tanto, los objetivos del presente estudio fueron; 1) determinar los valores y la distribución espacial de las concentraciones de dos contaminantes de origen natural, As y F, y de uno de origen antrópico, $\text{NO}_3\text{-N}$, en acuíferos de la zona norte-centro de México, así como su relación con su

posicionamiento en cuencas endorreicas o exorreicas y, 2) identificar los factores geoquímicos y ambientales que afectan a la concentración de estos contaminantes y su impacto a la calidad de las aguas subterráneas en el área de estudio.

2. Materiales and métodos

2.1. Área de estudio

Los estados de Chihuahua, Coahuila y Durango ocupan una superficie total de 522,372 km² de la parte norte-centro de México (Figura 1). Esta región colinda en su parte oeste con la Sierra Madre Occidental y en su parte este con la Sierra Madre Oriental, las cuales difieren entre sí en el tipo de rocas que las componen y, por ende, en las formaciones geológicas que afloran (Eguiluz *et al.*, 2000; Ferrari *et al.*, 2007). La Sierra Madre Occidental se formó a través de varios eventos volcánicos hace 32-20 millones de años (Ferrari *et al.*, 2007) y la Sierra Madre Oriental se formó como resultado del plegamiento de rocas Mesozoicas durante la Orogenia Laramide hace 34-23 millones de años (Eguiluz *et al.*, 2000). Debido al enorme volumen de roca volcánica félsica (como son riolitas, tobas e ignimbritas), la Sierra Madre Occidental es considerada una de las regiones riolíticas más grandes del mundo (Ferrari *et al.*, 2007). A través del tiempo, fragmentos producto del intemperismo y erosión de estas dos cadenas montañosas se han acumulado en su base y en sus cuencas, formando depósitos aluviales que operan en su mayoría como acuíferos libres. El agua de estos acuíferos se reporta como ligeramente alcalina, con un pH promedio de 8.0 y un rango de valores de entre 6.5 y 9.3 (Reyes-Gómez *et al.*, 2013). Bajo estas condiciones, los carbonatos se encuentran presentes como ion bicarbonato (HCO₃⁻), el As como ion arsenato HAsO₄²⁻ y el F como ion libre F⁻ (González-Horta *et al.*, 2015; Gutiérrez *et al.*, 2021a).

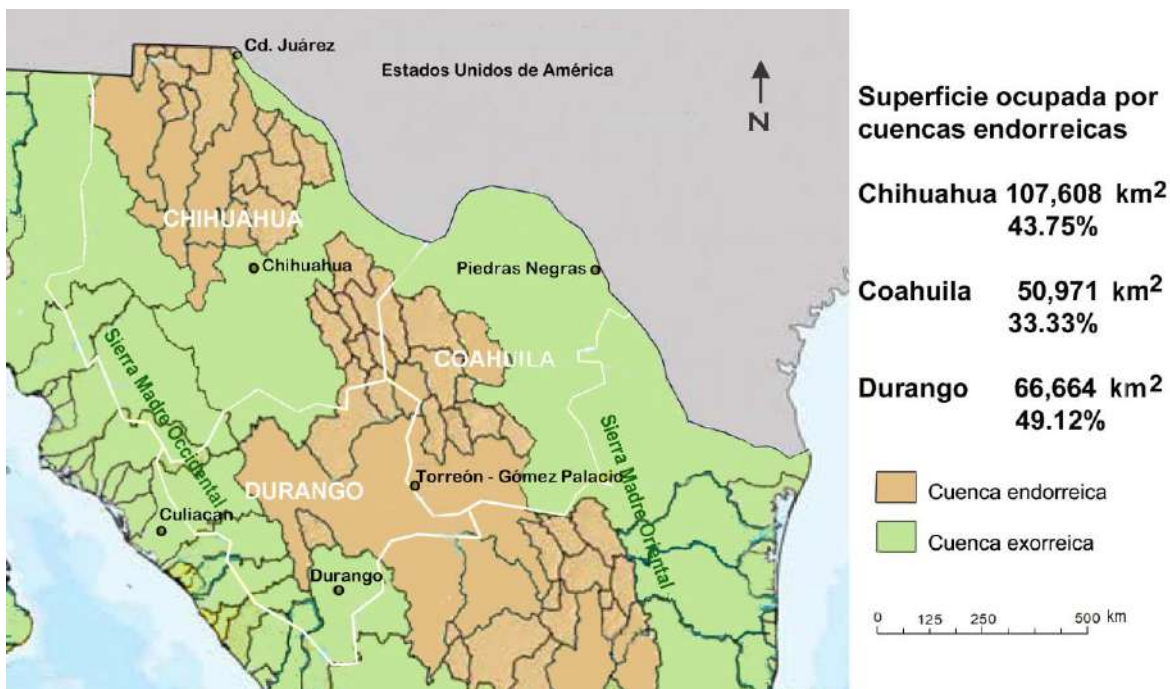


Figura 1. Cuencas endorreicas en el norte-centro de México (Modificado de Ortiz-Pérez, 2010)

Figure 1. Endorheic basins in the north-central Mexico (Modified after Ortiz-Pérez, 2010)

El flujo superficial en algunas ocasiones se conecta en su travesía hacia el mar (cuencas exorreicas) y en otras ocasiones se concentra en un solo lugar en la parte baja del terreno, y donde el agua se infiltra o se evapora (Grünberger, 2005). Cuando el agua que se almacena no tiene salida al mar, su superficie se denomina cuenca cerrada o endorreica. En el área de estudio se encuentran diversas cuencas endorreicas, las cuales ocupan aproximadamente la mitad de la extensión territorial del área de estudio (Figura 1).

2.2. Base de datos

Para el análisis de factores que afectan el enriquecimiento se utilizaron las bases de datos reportadas por la Comisión Nacional del Agua -CONAGUA (<https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua>) para 2017, 2019 y 2020, de donde se extrajeron los correspondientes a los estados de Chihuahua, Coahuila y Durango. En total, se obtuvieron 704 datos de calidad de agua que incluyeron las variables As, F, NO₃-N, alcalinidad y SDT. CONAGUA reportó la calidad de agua subterránea para un número considerable (33 a 516, según el año y el estado) de sitios de muestreo por estado y parámetros fisicoquímicos (e.g., Ca, Na y Cl se omiten ciertos años). Ya que los pozos y parámetros para un año no corresponden necesariamente con los reportados en otro año, se combinaron tres años (2017, 2019, 2020) para asegurar una mejor cobertura. La base de datos reporta Na y Ca para solo 93 muestras, las cuales se incluyeron para verificar la posible asociación inversa de F con el cociente molar Ca/Na y su asociación directa con TDS y alcalinidad (McMahon *et al.*, 2020). El contenido de Ca es además importante en la determinación de las condiciones de saturación de calcita (CaCO₃) y posible precipitación de F como fluorita CaF₂ (Puccia *et al.*, 2018).

2.3. Mapas y análisis estadísticos

Los mapas de ubicación y distribución de concentraciones se elaboraron mediante el software ArcMap 10.8 usando la proyección GCS México ITRF2008 a una escala 1:2,950,000. Con el propósito de identificar los sitios con el más alto contenido de As y F, se elaboraron dos mapas, uno con sitios donde As > 0.025 mg L⁻¹ y F > 4.0 mg L⁻¹ y otro para los sitios donde el contenido de ambos solutos sobrepasa estas concentraciones.

Aunque el diagrama de Gibbs fue desarrollado originalmente para analizar los mecanismos que controlan la calidad del agua superficial (Gibbs, 1970), se le incluye en estudios de acuíferos de tipo libre, preferentemente en conjunto con otros indicadores (Su *et al.*, 2021). Los diagramas de Gibbs y de cajas se realizaron en MS Excel. La correlación de Spearman se determinó en MS Excel usando $\alpha = 0.025$. Para determinar si la correlación es significativa se hizo la prueba de hipótesis para el coeficiente de correlación, ρ . El valor p se calcula como el valor p de dos lados correspondiente para la distribución t con $n-2$ grados de libertad. Si $p < \alpha$, la correlación es estadísticamente significativa.

2.4. Valores de referencia

Los límites máximos permisibles (LMP) de As, F, NO₃-N y SDT varían de acuerdo con el país bajo estudio (Tabla 1). La Tabla 1 incluye además otros LMP que son significativos para las variables de interés. Sobre estos límites, cabe mencionar que éstos no consideran el efecto sinérgico de As y F sobre

la salud, el cual continúa siendo objeto de estudios recientes debido a que esta coocurrencia se sigue confirmando para otras regiones (He *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2020; Sierra-Sánchez *et al.*, 2022).

Tabla 1. Límites máximos permisibles (LMP) nacionales e internacionales para As, F, NO₃-N y SDT en agua potable. OMS = Organización Mundial de la Salud

Table 1. Maximum permitted levels (MPL) by several countries for As, F, NO₃-N and TDS. OMS = World Health Organization

Variable	Límite permitido o recomendado*	Países, descripción	Referencia
As	0.001 mg L ⁻¹	Holanda	Amhad <i>et al.</i> , 2020
	0.010 mg L ⁻¹	OMS Mayoría de países europeos, EUA	Mora <i>et al.</i> , 2021
	0.025 mg L ⁻¹	México	Alarcón-Herrera <i>et al.</i> , 2020 NOM-127-SSA1-1994
	0.050 mg L ⁻¹	Mayoría de países en Asia Algunos países de Latinoamérica	He <i>et al.</i> 2020
F	1.0 mg L ⁻¹	China	Su <i>et al.</i> , 2021
	1.5 mg L ⁻¹	OMS, México, mayoría de otros países. Se asocia con fluorosis dental	Alarcón-Herrera <i>et al.</i> , 2020 NOM-127-SSA1-1994
NO ₃ -N	>4.0 mg L ^{-1*}	Se asocia con fluorosis esquelética	González-Horta <i>et al.</i> 2015
	3 mg L ^{-1*}	Causa eutrofización	Dodds & Welch, 2000
SDT	10 mg L ⁻¹	OMS, mayoría de países, México	Espino <i>et al.</i> , 2007
	<1,000 mg L ⁻¹	Agua potable. El contenido de sales determina su uso agrícola	Mora <i>et al.</i> , 2021
	>1,000 mg L ^{-1*}	Agua salobre. Puede afectar suelos y cultivos agrícolas	Gutiérrez <i>et al.</i> , 2021a

3. Resultados y discusión

Las concentraciones de As, F, NO₃-N, bicarbonato, SDT, Ca y Na se incluyen en la Tabla 2, y la distribución espacial de la concentración de As y F se muestra en las Figuras 2a y 2b, respectivamente. Es evidente una mayor cobertura de datos en el estado de Durango, comparada con las de Chihuahua y Coahuila (Figura 2), así como concentraciones más altas de As y F, en ese orden. Sin embargo, debido a una similar geología, el material aluvial y las condiciones climáticas son comparables para estos tres estados, por lo que es de esperar que las concentraciones de As y F sigan un mismo patrón de distribución. En el caso particular de Coahuila, por estar más alejado de la Sierra Madre Occidental, las concentraciones de As y F se presumen menores, lo que concuerda con las bajas concentraciones de ambos solutos observadas en el sur de este estado. No obstante, depósitos de

fluorita presentes en el norte de Coahuila (González-Partida *et al.*, 2019) podrían contribuir con aportaciones de F al agua y así incrementar su contenido. Lo mismo se espera para el sur del estado de Durango por su cercanía a la mineralización de fluorita reportada en San Luis Potosí (González-Partida *et al.*, 2019).

Tabla 2. Concentraciones de los contaminantes de interés y solutos asociados (2017, 2019 y 2020). *Límite de detección

Table 2. Concentration of contaminants and associated solutes (2017, 2019 y 2020). *Detection limit

	As	F	NO ₃ -N	HCO ₃	SDT	Ca	Na
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
No. muestras	704	704	704	704	704	93	93
Mínimo	0.00139*	0.20*	0.02*	24.6	48.0	3.0	4.33
Máximo	0.463	34.80	121.09	604.0	8,230.4	349.5	416.10
Media	0.041	1.58	7.41	225.6	846.9	86.4	110.55
Desviación estándar	± 0.058	± 1.01	± 13.53	± 91.0	± 845.8	± 70.8	95.11
Mediana	0.022	1.01	2.92	212.4	547.8	73.0	77.18

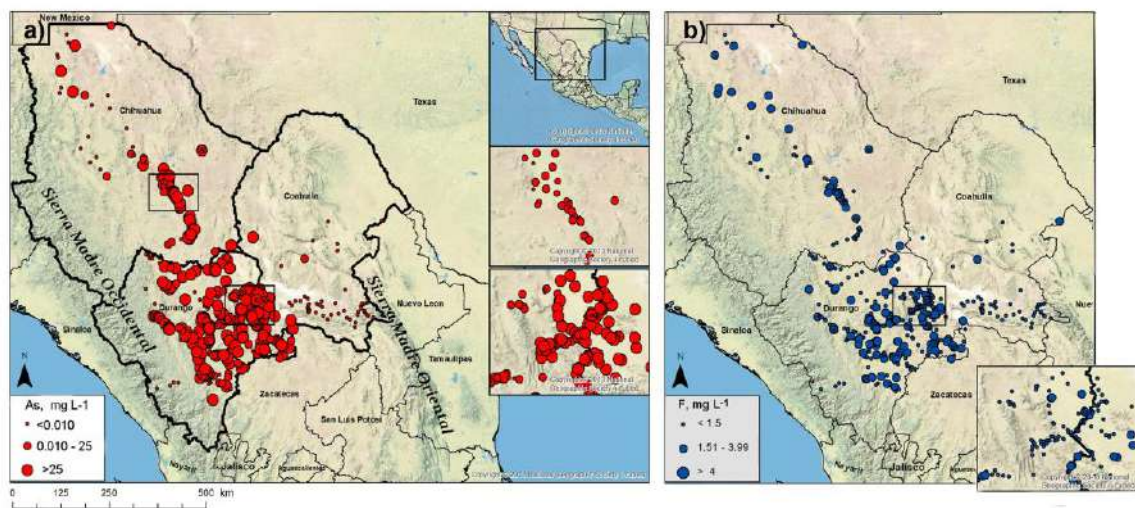


Figura 2. Área de estudio, sitios de muestreo y distribución de las concentraciones de (a) As y (b) F
Figure 2. Study area, sampling point locations, and distribution of (a) As and (b) F concentrations.

La Figura 2 también sugiere que el número de muestras con una concentración por encima de LMP (As < 0.025 mg L⁻¹ y F < 1.5 mg L⁻¹) es mayor para As que para F.

La Figura 3a aísla las concentraciones elevadas y muestra los sitios donde $As > 0.025 \text{ mg L}^{-1}$ y $F > 4.0 \text{ mg L}^{-1}$, las cuales se asocian a problemas de salud. La Figura 3b indica los sitios donde ambos solutos están presentes en esas concentraciones, los cuales comprenden cuatro localidades en Chihuahua, dos en Coahuila, y 17 en Durango. Al igual que en la Figura 2a y 2b, la distribución de concentraciones se encuentra esparcida por el área de estudio, sin mostrar el área de acumulación particular. Asimismo, y de acuerdo a las Figuras 2 y 3, se observa una mayor concentración de estos solutos en Durango; sin embargo, es difícil llegar a una conclusión sobre la distribución espacial en la totalidad del área de estudio con un área tan extensa y sin un mayor número de sitios de muestreo (datos) tanto en Chihuahua como en Coahuila.

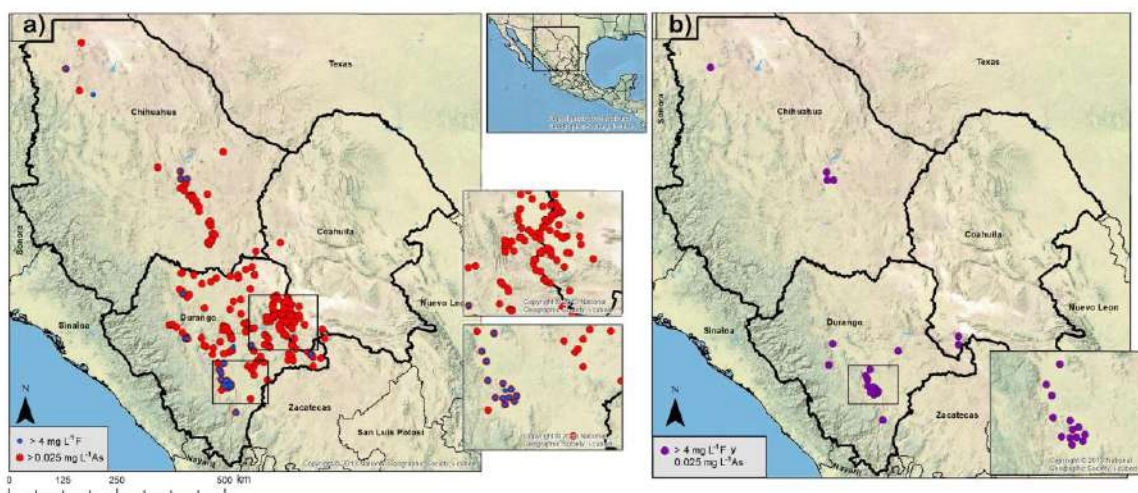


Figura 3. Mapas mostrando solo las concentraciones más altas, a) sitios con $As > 0.025 \text{ mg L}^{-1}$ o $F > 4 \text{ mg L}^{-1}$; y b) sitios con contenido alto para ambos, As y F .

Figure 3. Maps showing the highest concentrations, a) sites with either $As > 0.025 \text{ mg L}^{-1}$ or $F > 4 \text{ mg L}^{-1}$; and b) sites where both As and F concentrations are high.

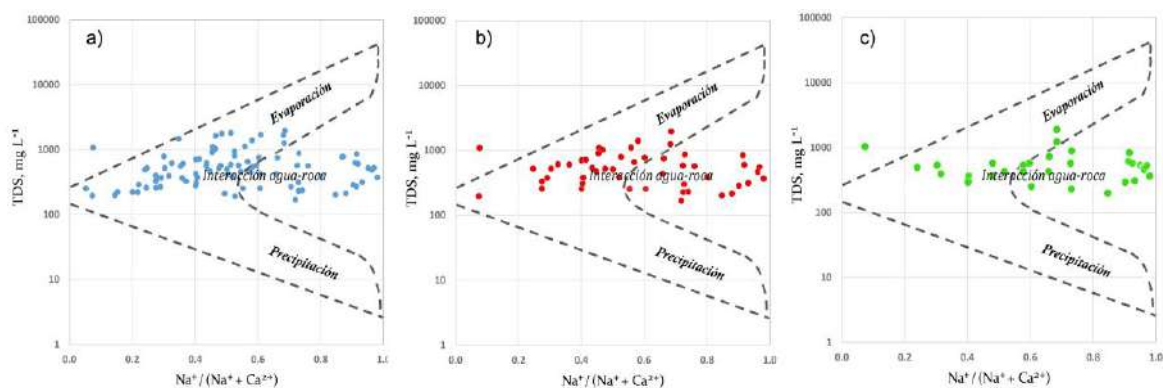


Figura 4. Diagrama de Gibbs para agua subterránea, mostrando a) todos los datos de concentración, b) $As > 0.025 \text{ mg L}^{-1}$ y c) $F > 4 \text{ mg L}^{-1}$

Figure 4. Gibbs diagrams for groundwater, plotting a) all concentration data, b) $As > 0.025 \text{ mg L}^{-1}$, and c) $F > 4 \text{ mg L}^{-1}$

El diagrama de Gibbs (Figura 4) grafica los puntos alrededor de la parte central, dentro de las áreas correspondientes a los factores dominantes de interacción agua-roca y evaporación de agua, para todos los datos (Figura 4a), y un patrón que se repite para la concentración alta de As (Figura 4b) y de F (Figura 4c). El hecho de que las muestras de agua con altas concentraciones permanecen en aproximadamente el mismo lugar en este diagrama sugiere que ambos factores de concentración son dominantes, tanto interacción agua-roca como evaporación.

Las gráficas de cajas para As, F y $\text{NO}_3\text{-N}$ según su posicionamiento en cuenca exorreica o endorreica se presentan en la Figura 5. Los valores límite recomendados para As, F y $\text{NO}_3\text{-N}$ se muestran con una línea roja. Se observa un número grande de valores atípicos y la mediana separando los valores dentro de la caja en dos rectángulos desiguales, lo cual confirma que los valores no siguen una distribución normal. Los valores de la mediana se encuentran por debajo de los valores límite para As, F y $\text{NO}_3\text{-N}$; sin embargo, el valor promedio (media) sobrepasa el valor límite en el caso de As en ambos tipos de cuenca y de F en cuencas exorreicas. En la Figura 5 es notoria la similitud entre distribución y valores medio y mediana de As entre cuencas exorreica y endorreica. El análisis estadístico (t-test) clasificó esta diferencia como no significativa ($\alpha = 0.025$; $p = 0.64$). En el caso de F, una pequeña diferencia es evidente en la Figura 5, con una concentración más baja de F en cuencas endorreicas. El análisis estadístico (t-test) determinó que ésta es una diferencia significativa. Esta reducción en la concentración de F en cuencas endorreicas podría ser ocasionada por la precipitación de F como fluorita (CaF_2); sin embargo, un análisis más detallado es necesario para confirmar esta hipótesis.

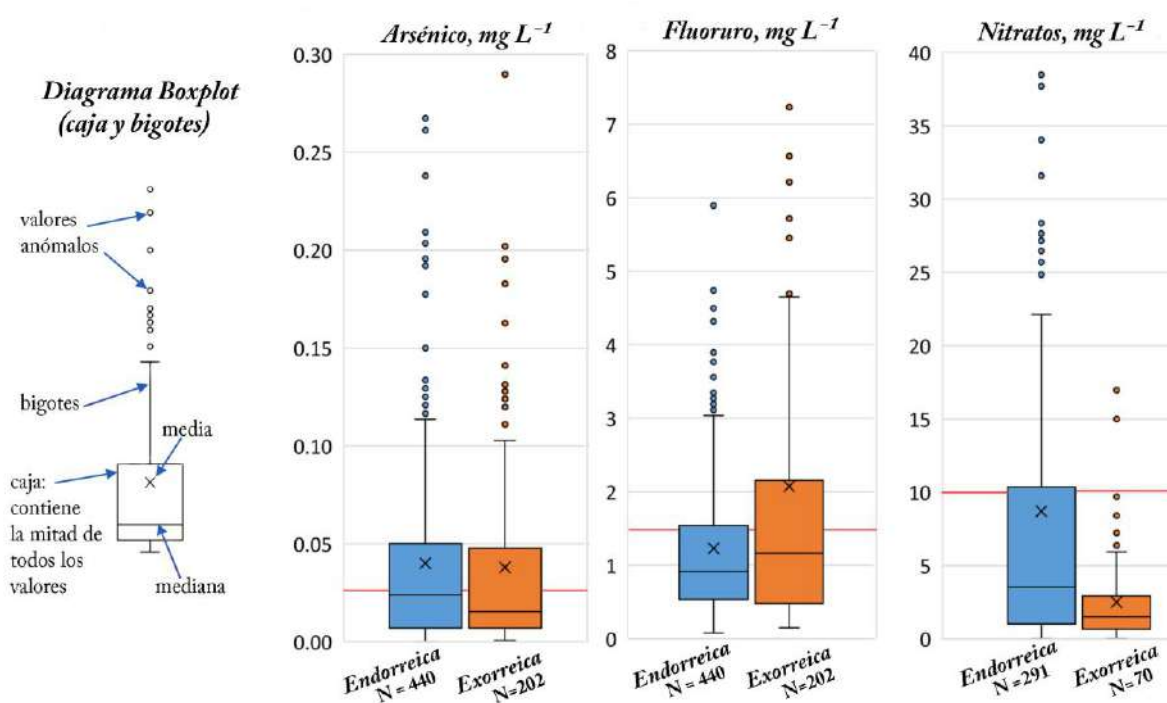


Figura 5. Diagrama de cajas para concentración de As y F según su posicionamiento en cuencas endorreicas o exorreicas. N= número de muestras en el tipo de cuenca.

Figure 5. Boxplot diagram for As and F concentration in either endorheic or exorheic basins. N = number of samples in each type of basin.

El aumento de $\text{NO}_3\text{-N}$ en cuencas endorreicas es evidente en la Figura 5. El t-test corroboró ésta como diferencia significativa ($p = 1.07 \times 10^{-10}$). Este soluto se asocia con desechos que se acumulan en la superficie y por consiguiente están más afectados por la evaporación, concentrándose junto con otras sales tanto en la superficie como en el agua subterránea de cuencas endorreicas.

Los coeficientes de correlación de Spearman se presentan en la Tabla 3. La correlación entre As y F se encontró de débil a moderada ($\rho = 0.417$, $p < 0.0001$), lo que concuerda con otros estudios realizados dentro del área de estudio o en áreas cercanas $\rho = 0.56$ (Scanlon *et al.*, 2009) y $r = 0.72$ (Reyes-Gómez *et al.*, 2013) aunque por debajo de valores reportados por González-Horta *et al.* (2015) y Jiménez-Córdoba *et al.* (2019) ($r > 0.70$) para la parte sur del estado de Chihuahua. La correlación moderada entre F y As se debe, al menos parcialmente, a las diferencias en adsorción entre estos dos solutos. As tiene una gran preferencia de adsorberse a fases sólidas, como arcillas y óxidos de hierro, bajo pH alcalino, mientras que valores de $\text{pH} > 7$ inhiben la adsorción de F (McMahon *et al.*, 2020).

Según los resultados mostrados en la Tabla 3, no existe asociación entre As o F con $\text{NO}_3\text{-N}$, alcalinidad ni SDT. En contraste, $\text{NO}_3\text{-N}$ y SDT presentaron una asociación de moderada a fuerte ($\rho = 0.563$, $p < 0.0001$), lo que se explica por las actividades agrícolas que se practican en la superficie y que contaminan la parte somera del acuífero y la subsecuente concentración de estas sales por las condiciones de aridez.

Tabla 3. Coeficientes de correlación ρ (Spearman) para los solutos de interés ($N = 704$). Valores ($\rho > 0.4$) en negritas indican que su correlación es significativa ($p < 0.0001$)

Table 3. Correlation coefficient ρ (Spearman) for target solutes ($N = 704$). Values ($\rho > 0.4$) in bold mean the correlation is significant ($p < 0.0001$).

	As	F	$\text{NO}_3\text{-N}$	HCO_3	SDT
As	1	0.417	-0.072	-0.124	0.008
F		1	-0.100	0.145	0.040
$\text{NO}_3\text{-N}$			1	0.135	0.563
HCO_3				1	0.381
SDT					1

4. Conclusiones

- 1) Los valores promedio de As (0.041 mg L^{-1}) y F (1.58 mg L^{-1}) se encontraron por arriba de su valor permisible para agua de consumo humano. Los mapas muestran las concentraciones altas distribuidas en forma irregular en el área de estudio y una acumulación de concentraciones altas en el estado de Durango; sin embargo, esto último se puede deber a la mayor cobertura de datos en este estado. En el caso de $\text{NO}_3\text{-N}$, su concentración promedio fue 7.41 mg L^{-1} , el cual es menor al límite permitido para agua potable pero mayor que el recomendado para evitar eutrofización.
- 2) Se encontró una asociación débil a moderada (coeficiente Spearman 0.42) entre As y F, la cual subraya las diferencias químicas entre ellos; tal como su diferente afinidad para adsorberse a superficies sólidas. No se encontró asociación entre $\text{NO}_3\text{-N}$ y As ni F.

- 3) El diagrama de Gibbs clasifica As y F principalmente en las áreas de interacción agua-roca y evaporación. Al graficar únicamente las concentraciones altas para determinar si estas se concentraron por evaporación, el patrón no cambia, lo que indica que la evaporación afecta en menor medida que la interacción agua-roca, en este caso, material aluvial.
- 4) Los diagramas de cajas obtenidas para As, F, y NO₃-N según su posicionamiento en cuencas endorreicas o exorreicas mostraron diferentes resultados para cada uno de estos contaminantes. Mientras que la concentración de As no varió según el tipo de cuenca, F se redujo en las cuencas endorreicas y el NO₃-N aumentó. La reducción de F en cuencas endorreicas fue leve pero significativa, y puede deberse a su propensión a coprecipitar con calcita, la cual se encuentra en condiciones de sobresaturación.
- 5) El aumento en la concentración del contaminante antrópico NO₃-N en cuencas endorreicas se debe principalmente a contaminación por actividades agrícolas y pecuarias en el área de estudio. Su acumulación en la parte somera de los acuíferos hace a este contaminante susceptible a concentrarse por evaporación.
- 6) No se observó correlación entre alcalinidad (bicarbonato) y ningún contaminante, por lo que se concluyó que la variación de alcalinidad no es suficientemente alta como para mostrar un impacto en el contenido de As, F o NO₃-N. En contraste, SDT y NO₃-N mostraron una asociación moderada a fuerte posiblemente por resultar ambos de actividades antrópicas.

Los resultados contribuyen al conocimiento de las condiciones bajo las cuales se concentran As, F y NO₃-N en el agua subterránea de zonas áridas y semiáridas.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe conflicto de intereses en la publicación de estos resultados.

5. Referencias

- Ahmad, A., van der Wens, P., Baken K., de Waal, L., Bahattacharya, P. & Stuyfzand, P. (2020). Arsenic reduction to <1 µg/L in Dutch drinking water. *Environment International*, 134:105253. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105253>
- Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez M., Reynoso-Cuevas L., Martín-Domínguez A., Olmos-Márquez, M. A. & Bundschuh J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment*, 698:134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Alarcón-Herrera, M. T. & Gutiérrez, M. (2022). Geogenic arsenic in groundwater: Challenges, gaps, and future directions. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 27, 100349. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100349>
- Burillo, J.C., Ballinas, L., Burillo, G., Guerrero-Lestarjette, E., Lardizabal-Gutierrez, D., & Silva-Hidalgo, H. (2021). Chitosan hidrogel synthesis to remove arsenic and fluoride ions from

- groundwater. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 126070. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126070>
- Cao, W., Gao, Z., Guo, H., Pan, D., Qiao, W., Wang, S., Ren, Y. & Li, Z. (2022). Increases in groundwater arsenic concentrations and risk under decadal groundwater withdrawal in the lower reaches of the Yellow River basin, Henan Province, China. *Environmental Pollution*, 296, 118741. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118741>
- Dodds, W. K. & Welsh, E. B. (2000). Establishing nutrient criteria in streams. *Journal of the North American Benthological Society*, 19(1), 186–196. <https://bit.ly/3BqWp7w>
- Eguiluz-deAntuñano, S., Aranda-García, M. & Marrett, R. (2000). Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 53, 1-26. <https://doi.org/10.18268/BSGM2000v53n1a1>
- Espino, M.S. (2019). Calidad del agua subterránea en el estado de Chihuahua: retos y logros en la búsqueda de soluciones sustentables para el agua de consumo, In: *Problemáticas del agua y medidas sustentables en estados desérticos de México, caso Chihuahua*, Dévora Isiordia G. E. & Cervantes Rendón E. (Eds.) Publicaciones Instituto Tecnológico de Sonora, Hermosillo, Son. (pp. 63-70). ISBN: 978-607-609-205-7
- Espino, M.S., Rubio-Arias, H. O., & Navarro C. J. (2007). Nitrate pollution in the Delicias-Meoqui aquifer of Chihuahua, Mexico. *WIT Transactions Biomedical Health*, 11, 189-196. <https://bit.ly/3vmEU4t>
- Feng, S., Guo, H., Sun, X., Han, S. & Ying, L. (2022). Relative importance of hydrogeochemical and hydrogeological processes on arsenic enrichment in groundwater of the Yinchuan Basin, China. *Applied Geochemistry*, 137:105180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105180>
- Ferrari, L., Valencia-Moreno, M. & Bryan, S. (2007). Magmatism and tectonics of the Sierra Madre Occidental and its relation with the evolution of the western margin of North America, In: *Geology of México: Celebrating the Centenary of the Geological Society of México*, Alaniz-Álvarez, S. A., & Nieto-Samaniego, Á. F., (Eds.), Geological Society of America Special Paper 422, p. 1–39. [https://doi.org/10.1130/2007.2422\(01\)](https://doi.org/10.1130/2007.2422(01)) .
- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms controlling world's water chemistry. *Science*, 170, 1088–1090. <https://doi.org/10.1126/science.170.3962.1088> .
- González-Horta, C., Ballinas-Casarrubias, L., Sánchez-Ramírez, B., Ishida, M. C., Barrera-Hernández, A., Gutiérrez-Torres, D., Zacarías, O. L., Saunders, R. J., Drobná, Z., Méndez, M. A., Garcia-Vargas, G., Loomis, D., Styblo, M. & DelRazo L. M. (2015). A concurrent exposure to arsenic and fluoride from drinking water in Chihuahua, Mexico. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12, 4587-4601. <https://doi.org/10.3390/ijerph120504587>
- González-Partida, E., Camprubí, A., Carrillo-Chavez, A., Díaz-Carreño, E. H., González-Ruiz, L. E., Farfán-Panamá, J. L., Cienfuegos-Alvarado, E., Morales-Puente, P. & Vázquez-Ramírez, J. T. (2019). Giant fluorite mineralization in central Mexico by means of exceptionally low salinity fluids: an unusual style among MVT deposits. *Minerals*, 9, 35. <https://doi.org/10.3390/min9010035>
- Gorelick, S. M., & Zheng, C. (2015). Global change and the groundwater management challenge, *Water Resources Research*, 51, <https://doi.org/10.1002/2014WR016825> .

- Grünberger, O. (2005). El concepto de playa. In Grünberger A., Reyes-Gómez V.M., Janeau J. L. (eds) *Las playas del Desierto Chihuahuense (parte mexicana)*, Instituto de Ecología A.C.-IRD, Xalapa, Mexico, 360 pp. ISBN: 970-709-048-0
- Guo, H.M., Yang, S., Tang, X., Li, Y., & Shen, Z. (2008). Groundwater geochemistry and its implications for arsenic mobilization in shallow aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia. *Science of the Total Environment* 393, 131–144. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.025>
- Gutiérrez, M., Espino-Valdés, M. S., Alarcón-Herrera, M. T., Pinales-Munguía A., & Silva-Hidalgo, H. (2021a). Arsénico y flúor en agua subterránea de Chihuahua: origen, enriquecimiento y tratamientos posibles. *Tecnociencia Chihuahua*, XV(2), 95-108. <https://doi.org/10.54167/tecnociencia.v15i2.828>
- Gutiérrez, M., Calleros-Rincón, E. Y., Espino-Valdés M. S., & Alarcón-Herrera M. T. (2021b). Role of nitrogen in assessing the sustainability of irrigated areas: Case study of northern Mexico. *Water, Air and Soil Pollution*, 232(4), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05091-6>
- Hamlin, Q. F., Martin, S. I., Kendall, A. D., & Hyndman, D.W. (2022). Examining relationships between groundwater nitrate concentrations in drinking water and landscape characteristics to understand health risks. *GeoHealth*, 6, e2021GH000524.
- He, X., Li, P., Ji, Y., Wang, Y., Su, Z. & Elumalai, V. (2020). Groundwater arsenic and fluoride and associated arsenicosis and fluorosis in China: Occurrence, distribution and management. *Exposure and Health*, 12:355-368. <https://doi.org/10.1007/s12403-020-00347-8>
- Jiménez-Córdova, M. I., Sánchez-Peña, L. C., Barrera-Hernández, A., González-Horta, C., Barbier, O. & Del Razo, L. M. (2019). Fluoride exposure is associated with altered metabolism of arsenic in an adult Mexican population. *Science of the Total Environment* 684, 621-628. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.356>
- Kumar, M., Goswami, R., Patel, A. K., Srivastava, M., & Das, N. (2020). Scenario, perspectives, and mechanism of arsenic and fluoride co-occurrence in the groundwater: A review. *Chemosphere*, 249, 126126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126126>
- Lee, J. I., Hong, S., Lee C., & Park, S. (2021). Fluoride removal by thermally treated egg shells with high adsorption capacity, low cost, and easy acquisition. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 35887-35901. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-13284-z>
- Márquez, M. A. O., Rivero, J. M. O., Herrera, M. T. A., Estrada, E. S., Vega-Mares, J. H., & Aragón, M. C. V. (2020). Performance of a pilot subsurface flow treatment wetland system used for arsenic removal from reverse osmosis concentrate, in the municipality of Julimes, Chihuahua, Mexico. *Ingeniería y Universidad*, 24, 10. <https://doi.org/10.11144/Javeriana.iued24.ppsf>
- McMahon, P. B., Brown C. J., Johnson T. D., Belitz K., & Lindsey B. D. (2020). Fluoride occurrence in United States groundwater, *Science of the Total Environment* 732, 139217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139217>
- Mora, A., Torres-Martinez J. A., Moreau, C., Bertrand, G., & Mahlknecht J. (2021). Mapping salinization and trace element abundance (including As and other metalloids) in the groundwater of north-central Mexico using a double-clustering approach. *Water Research*, 205:117709. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117709>

- Mukherjee, I., & Singh, U. K. (2022). Environmental fate and health exposures of the geogenic and anthropogenic contaminants in potable groundwater of Lower Ganga Basin, India. *Geoscience Frontiers*, 101365. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2022.101365>
- Navarro, O., Gonzalez, J., JÚnez-Ferreira, H.E., Bautista C-Fa., & Cardona, A. (2017). Correlation of arsenic and fluoride in the groundwater for human consumption in a semiarid region of Mexico. *Procedia Engineering* 186, 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.259>
- Ortiz Letechipia, J., González-Trinidad, J., JÚnez-Ferreira, H. E., Bautista-Capetillo, C., Robles-Rovelo, C.O., Contreras Rodríguez, A.R., & Dávila-Hernández, S. (2022). Aqueous arsenic speciation with hydrogeochemical modeling and correlation with fluorine in groundwater in a semiarid region of Mexico. *Water*, 14, 519. <https://doi.org/10.3390/w14040519>
- Ortiz-Pérez, M.A. (2010). Clasificación ecogeográfica de cuencas hidrográficas: El caso de México. En: *Las Cuencas Hidrográficas de México: Diagnóstico y Priorización*, H. Cotler-Ávalos (Ed.) SEMARNAT, Pluralia Ediciones e Impresiones S.A. de C.V, México, (pp. 25-27).
- Puccia, V., Limbozi, F., & Avena, M. (2018). On the mechanism controlling fluoride concentration in groundwaters of the south of the Province of Buenos Aires, Argentina: adsorption or solubility? *Environmental Earth Sciences* 77, 495. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7678-x>
- Reyes-Gómez, V.M., Alarcón-Herrera, M. T., Gutiérrez, M., & Núñez López, D. (2013). Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Chihuahua, Mexico: contaminant levels, potential sources, and co-occurrence. *Water Air Soil Pollution* 224(2), 1433. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1433-4>
- Reyes-Gómez, V. M., Gutiérrez, M., Nájera-Haro, B., Núñez-López, D., & Alarcón-Herrera, M. T. (2017). Groundwater quality impacted by land use/land cover change in a semi-arid region of Mexico. *Groundwater for Sustainable Development*, 5, 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.06.003>
- Rubio-Arias, H. O., Ochoa-Rivero, J. M., de Lourdes Villalba, M., Barrientos-Juárez, E., De-la-Mora-Orozco, C., & Rocha-Gutiérrez, B. A. (2021). Eliminating heavy metals from water with filters packed with natural zeolite of varying sizes. *Tecnología y ciencias del agua*, 12(6), 282-327. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2021-06-07>
- Scanlon, B. R., Nicot, J. P., Reedy, R. C., Kurtzman, D., Mukherjee, A., & Nordstrom, D. K. (2009). Elevated naturally occurring arsenic in a semiarid oxidizing system, Southern High Plains aquifer, Texas, USA. *Applied Geochemistry*, 24, 2061–2071. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.08.004>
- Scanlon B. R., Rateb, A., Pool, D. R., Ward, S., Save, H., Sun, A., Long, D., & Fuchs, B. (2021). Effects of climate and irrigation on GRACE-based estimates of water storage changes in major US aquifers. *Environmental Research Letters*, 16, 094009. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac16ff>
- Sierra-Sánchez, A. G., Castillo-Suárez, L. A., Martínez-Miranda, V., Linares-Hernandez, I., & Teutli-Sequeira, E. A. (2022). As and F- cooccurrence in drinking water: critical review of the international scenario, physicochemical behavior, removal technologies, health effects, and future trends. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19444-z>

- Stuart, M., & Lapworth, D. J. (2013). Emergent organic contaminants in groundwater, In: Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring, S. C. Mukhopadhyay & A. Mason (Eds.), Springer, (pp.259-284). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37006-9>
- Su, H., Kong, W., Kang, N., Liu, J., & Li, Z. (2021). Hydrogeochemistry and health hazards of fluoride-enriched groundwater in the Tarim Basin, China. Environmental Research 200, 111476. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111476>
- Sunkari, E. D., Adams, S. J., Okyere, M. B., & Bhattacharya, P. (2022). Groundwater fluoride contamination in Ghana and the associated human health risks: Any sustainable mitigation measures to curtail the long term hazards? Groundwater for Sustainable Development, 100715. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100715>

2022 TECNOCENCIA CHIHUAHUA.

Esta obra está bajo la Licencia Creative Commons Atribución No Comercial 4.0 Internacional.



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>