

TESIS DEFENDIDA POR

Teresa Ylenia Rosales Ramírez

Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITÉ

Dr. Bodo Weber

Director del Comité

Dr. Jobst Wurl

Miembro del Comité

Dr. Jesús Arturo Martín Barajas

Miembro del Comité

Dra. Sharon Zinah Herzka Llona

Miembro del Comité

Dr. Antonio González Fernández

*Coordinador del programa de posgrado
en Ciencias de la Tierra*

Dr. David Hilario Covarrubias Rosales

Director de Estudios de Posgrado

15 de Junio de 2012

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA.**



**PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS
EN CIENCIAS DE LA TIERRA CON ORIENTACION EN GEOCIENCIAS
AMBIENTALES**

**Reconocimiento químico e isotópico del acuífero costero de La Paz, B.C.S: Evaluación
de una posible intrusión marina**

TESIS

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

TERESA YLENIA ROSALES RAMÍREZ

Ensenada, Baja California, México, junio del 2012

RESUMEN de la tesis de **Teresa Ylenia Rosales Ramírez** presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales, Ensenada, Baja California, junio de 2012

Reconocimiento químico e isotópico del acuífero costero de La Paz, B.C.S: Evaluación de una posible intrusión marina

Resumen aprobado por:

Dr. Bodo Weber
Director de Tesis

El acuífero de La Paz es uno de los más importantes del estado de Baja California Sur, ya que abastece a la capital del estado, la cual demanda aproximadamente dos terceras partes del agua subterránea que se extrae. Dicho acuífero se clasifica como costero, limitando al norte con el Mar de Cortés, por lo tanto, lo hace vulnerable a la intrusión marina. Para el estudio se colectaron muestras de agua de 19 pozos tanto en la ciudad de La Paz, como en la cuenca sedimentaria al suroeste de la ciudad y así como en pozos profundos alejados del mar hacia el sur de La Paz. Los pozos tienen profundidades variadas de entre 6m y 300m, por lo que el agua se extrae de diferentes formaciones geológicas. Mediante razones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se pretende evaluar si la alta salinidad del acuífero es el resultado de intrusión de agua marina cuya razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ actual es de ~ 0.70918 . Adicionalmente, se determinaron composiciones químicas e isótopos estables para caracterizar las aguas y corroborar los resultados. Las concentraciones de cationes se midieron mediante el ICP-AES (Liberty 110) y los aniones con el cromatógrafo ICS-2000, ambos en CICESE. El estroncio fue separado mediante cromatografía de extracción utilizando resina SrSpec® en el Laboratorio Ultralimpio de CICESE y las razones isotópicas fueron medidas con un espectrómetro de masas Finnigan MAT262 en el LUGIS, UNAM. Los isótopos estables (^{18}O y D) se determinaron en la Universidad de Arizona.

El agua del pozo más alejado de la costa se extrae de tobas riolíticas y depósitos volcanoclásticos del Mioceno con una profundidad de 150 m; presenta baja salinidad, 0.3 mg/l de Sr y un valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.70581. Un pozo de agua potable en la ciudad de La Paz contiene 0.5 mg/l de Sr y arroja un valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ aún más bajo de 0.70549. Utilizando estos datos como punto final, los demás pozos de abastecimiento (con Sólidos Totales Disueltos <1g/l) dentro de la ciudad de La Paz y hacia el sur podrían explicarse con una

adición de ~1% de agua marina al acuífero. Las aguas saladas (STD >3g/l) se encuentran en la zona agrícola ~5 km al suroeste de la ciudad. El grupo de aguas de pozos ubicados en la cuenca de aluvión contienen entre 2.7 y >10 mg/l de Sr, no obstante su composición isotópica es poco variable entre 0.7057 y 0.7059. Otro grupo de aguas saladas provenientes al oeste de la cuenca se extrae de areniscas consolidadas, y se caracterizan por altos valores de conductividad eléctrica, así como de concentración de cloruros. La concentración de Sr varía entre 1.3 y 5.5 mg/l, y los valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ son significativamente más altos (0.70610-0.70625) que en los demás pozos. Sin embargo la salinidad de ninguna de estas aguas se explica con aporte de agua marina. El pozo somero más cercano a la playa muestra solo 0.5 mg/l de Sr y un $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.70665 a cambio, cae sobre una línea de mezcla hipotética entre agua del acuífero y agua del mar, en donde el aporte de agua marina se cuantifica en ~3%. Diversos parámetros químicos, así como valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD subrayan los resultados antes mencionados. Este estudio muestra que la alta salinidad en el acuífero de La Paz no es el resultado de intrusión marina sino posiblemente de procesos de disolución en el acuífero mismo o consecuencia de la actividad agrícola.

Palabras Clave: Isótopos, intrusión marina, estroncio, acuífero costero, La Paz, Baja California Sur

ABSTRACT of the thesis presented by **Teresa Ylenia Rosales Ramirez** as a partial requirement to obtain the **MASTER OF SCIENCE** degree in Earth Sciences with orientation in Environmental Geosciences. Ensenada, Baja California, México June 2012.

Chemical and isotopic investigation of a coastal aquifer in La Paz, B.C.S: Evaluation of potential seawater intrusion.

The aquifer of La Paz is one of the most important water resources in the state of Baja California Sur, as it supports the state capital with tap water, for which approximately two-thirds of the extracted groundwater is used. The Sea of Cortez borders this coastal aquifer to the north, making it vulnerable to seawater intrusion. For the present study water samples were collected from 19 wells located in the city of La Paz, in the sedimentary basin southwest of the city, and from deep wells at greater distance to the sea south of La Paz. The wells have depths that vary from 6 to 300 m, providing water samples extracted from different geological formations. The main objective of this study is to evaluate seawater intrusion by using $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios which has a constant present-day $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of ~ 0.70918 in seawater around the world. Furthermore, mixing model calculations can be used to quantify the amount of admixed seawater to a given aquifer. Additionally, certain chemical composition as well as stable oxygen and hydrogen isotopes were determined to characterize the water samples and to validate the results. Strontium was separated by extraction chromatography using SrSpec® resin at Ultra clean laboratory of CICESE and Sr isotope ratios were measured with a Finnigan MAT262 mass spectrometer at LUGIS, UNAM. Cation concentrations were measured by ICP-AES and the anions with an ICS-2000 chromatograph, both at CICESE. Stable isotopes (^{18}O and D) were determined at the University of Arizona.

Water from the most distant well from the coast is extracted from rhyolitic tuffs and volcanoclastic deposits of Miocene age at depths of 150m. It has low salinity, 0.3 mg/l Sr, and a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value of 0.70581. A well in the city of La Paz that is used for drinking water contains 0.5 mg/l Sr with a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of only 0.70549. Taking the latter number as an end member, the other tap water supply wells (with Total Dissolved Solids [TDS] $<1\text{g/l}$) within and south of the city of La Paz can be explained by an addition of $\sim 1\%$ or less of seawater into the aquifer. The more salty waters (TDS $>3\text{g/l}$) are located in an area with agricultural activity ca. 5 km southwest of the city of La Paz. This group of waters, from wells that are located in the alluvial basin, contain between 2.7 and $>10\text{mg/l}$ Sr. Despite these elevated Sr concentrations its isotopic composition is indistinguishable from the low salinity wells, varying between 0.7057 and 0.7059. A chemically different group of salty waters comes

from the western basin. These waters are extracted from consolidated sandstone and they are characterized by high values of electrical conductivity and high Cl^- contents. The Sr concentration of the latter group of samples varies from 1.3 to 5.5 mg/l with significantly higher $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values (0.70610 to 0.70625) compared to the other wells. However, the salinity of none of these waters can be explained by mixing of aquifer water with seawater. On the other hand, a shallow well located close to the beach, which contains only 0.5 mg/l Sr with a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ of 0.70665, plots on a hypothetical mixing line between the aquifer water composition and seawater, where the contribution of seawater can be quantified in ~3%. Several chemical parameters as well as $\delta^{18}\text{O}$ and δD values support the results obtained from the Sr isotopes. Hence, this study clearly demonstrates that high salinity in the aquifer of La Paz is not the result of seawater intrusion but rather the result of dissolution processes within the aquifer and/or the consequence of agricultural activity.

Keywords: Isotopes, seawater intrusion, strontium, coastal aquifer, La Paz, Baja California Sur

Dedicatorias

A mis padres: Teresa y Alfredo por el esfuerzo, sacrificio y apoyo, pero sobre todo por esa lección de amor que me han enseñado durante toda la vida...

A mi hermana Ximena por siempre escucharme y darme su apoyo incondicional en todo momento...

Para toda mi familia, aunque estamos lejos siempre los llevare en mi corazón.

Es fundamental tener una palabra que acoger, un proyecto en el que soñar, una presencia en la cual confiar, una promesa que recibir... lo que a veces parece un final, es realmente un nuevo comienzo.

Agradecimientos

Al Dr. Bodo Weber, por ser para mí un ejemplo de superación día a día, pero sobre todo por su orientación, apoyo, paciencia durante todo este tiempo.

A mi comité de tesis: Dr. Jobst Wurl por su disponibilidad y apoyo, Al Dr. Arturo Martin por sus recomendaciones y correcciones, A la Dra. Sharon por sus comentarios, sugerencias para mejorar mi redacción y por ser un gran ejemplo del papel de la mujer en el área científica.

A la M.C. Karla M. Lara Valenzuela por su cariño, asesoría durante la maestría y ayuda en la limpieza de material de muestreo Al M.C. Mario Vega por los análisis de ICP-AES en el Laboratorio de Hidrogeoquímica de CICESE. Al Dr. Thomas Kretzschmar por su asesoría en la medición de aniones con el cromatógrafo ICS-2000. A la M.C. Mariela Carrera por su apoyo al procesamiento de muestras isotópicas y durante la medición en México.

Al personal de LUGIS (UNAM): M.C. Gabriela Solís y Dr. Peter Schaaf por la asesoría en los análisis con espectrómetro de masas Finnigan MAT 262; a la Lic. Vianney Meza, por la capacitación de limpieza de material y medición de estroncio.

Al Dr. Dirk Kirste, de la Universidad Simon Fraser, por proporcionar el estándar de IC y sus inigualables consejos.

A CICESE unidad La Paz por el apoyo brindado durante el muestreo, en especial al Lic. Sergio Mayer Geraldo. A la Dra. María Luisa Leal Acosta (CICIMAR-IPN) por su valiosa amistad, asesorías y recomendaciones para este trabajo. Al M.C. Konstantin Choumiline (CICIMAR-IPN) por su apoyo en campo, comentarios y en especial por su amistad.

A mis amigos, roomies y compañeros de maestría, por estar siempre conmigo. Al personal de CT en especial a Martita por su cariño y a Ivonne P. por sus charlas tan amenas. Agradezco al CICESE por la oportunidad de realizar esta maestría y al CONACYT por el financiamiento otorgado.

CONTENIDO

	<i>Página</i>
Resumen español.....	i
Resumen inglés.....	iii
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Contenido.....	vii
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tablas.....	xv
Capítulo I Introducción.....	1
I.1 Estudios previos.....	3
I.1.1 Geología.....	3
I.1.2 Geomorfología.....	5
I.1.3 Estudios geofísicos.....	6
I.1.4 Geoquímica.....	8
I.1.5 Isótopos en estudios ambientales.....	11
I.2 Área de estudio.....	15
I.2.1 Ubicación.....	15
I.2.2 Marco geológico del Valle de La Paz.....	15
I.2.3 Marco tectónico.....	19
I.2.4 Clima.....	20
I.2.5 Precipitación en Baja California Sur.....	22
I.2.6 Hidrología.....	23
I.2.7 Región hidrológica 6: La Paz.....	24
I.2.8 Laguna La Paz.....	25
I.3 Justificación y objetivos.....	27
1.3.1 Justificación.....	27
I.3.2 Objetivo General.....	27
I.3.3 Objetivos Específicos.....	27

Capítulo II Marco Teórico	28
II.1 Hidrogeoquímica	28
II.1.1 El agua subterránea y su contaminación	29
II.1.2 Diagramas de Piper.....	30
II.1.3 Diagramas de Stiff	31
II.1.4 Índices hidrogeoquímicos.....	32
II.2 Isótopos radiogénicos	32
II.2.1 Sistema Rubidio-Estroncio.....	34
II.2.2 Estroncio en los océanos	34
II.3 Isótopos estables	37
II.3.1 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H	38
II.3.2 Efectos cinéticos	39
II.3.3 Fraccionamiento Rayleigh.....	39
II.4 Isótopos estables aplicados a procesos hidrogeológicos	40
II.5 Teoría de mezclas	41
II.5.1 Mezclas binarias	41
II.6 Salinidad en el agua.....	43
II.6.1 Salmueras	44
II.6.2 Aguas no meteóricas.....	45
Capítulo III Metodología	46
III.1 Química	46
III.2 Composición isotópica de Sr y dilución isotópica	47
III.3 Espectrometría de masas	55
III.4 Medición de razones isotópicas con TIMS	58
III.5 Correcciones.....	58
III.5.1 Corrección por interferencia (IC = interference correction) con Rb.....	58
III.5.2 Corrección por fraccionamiento isotópico (MB = mass bias)	59
III.5.3 Corrección por errores sistemáticos	61
III.5.4 Corrección por errores analíticos	61
III.5.5 Blancos de control.....	62

Capítulo IV Resultados	63
IV.1 Química de aguas.....	63
IV.1.1 Muestreo y análisis in situ.....	63
IV.1.2 Aniones	65
IV.1.3 Cationes.....	66
IV.1.4 Diagrama de Piper.....	68
IV. 2 Caracterización geológica del acuífero La Paz.....	69
IV.2.1 Caracterización química del agua de pozos	70
Agua sódica clorurada (NaCl).....	71
Agua cálcica clorurada (CaCl)	72
Agua magnésica clorurada (MgCl)	72
Agua cálcica bicarbonatada (CaHCO ₃).....	73
Agua sódica bicarbonatada (NaHCO ₃)	73
IV.2.2 Diagramas de Stiff	73
IV.2.3 Sólidos totales disueltos	74
IV.3 Isótopos de estroncio	75
IV.4 Isótopos estables	77
IV.5 Índices de saturación (SI)	78
Capítulo V Discusión	79
VI. Química del agua	79
V.2 Parámetros físicos	82
V.3 Caracterización química.....	83
V.4 Índices hidrogeoquímicos	88
V.5 Índices de saturación.....	90
V.6 Conductividad eléctrica	92
V.7 Razones isotópicas de estroncio.....	94
V.8 Isótopos estables	98
¹⁸ O vs ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr.....	99
V.9 Modelos de mezcla	102
Capítulo VI Conclusiones	107
Referencias bibliográficas.....	108

Apéndice I.....	117
I.1 Limpieza de recipientes de muestreo.....	117
I.2 Muestreo	117
I.3 Química.....	118
I.4 Isótopos.....	119
Apéndice II	123
Estándares de aniones	123

LISTA DE FIGURAS

<i>Figuras</i>		Página
1	Mapa geológico estructural y trazo de fallas La Paz y Carrizal. Tomado y modificado de Álvarez et al. (1997) y Cruz Falcón (2007)	5
2	Modelo de capas del acuífero La Paz. Tomado y modificado de Cruz Falcón (2007). La sección se encuentra orientada A en el norte y A' en el sur.	7
3	Principales distritos mineros de Baja California Sur. Tomado de Servicio Geológico Mexicano (2011)	9
4	Resultados de isótopos de hidrogeno y oxigeno. Estudio CONAGUA-UNAM: Situación actual y posibles escenarios de intrusión salina en el acuífero La Paz, B.C.S	14
5	Mapa Geológico general del área de estudio con las cuencas del Valle La Paz y sus arroyos principales.	16
6	Columna geológica simplificada de Baja California Sur. Tomado y modificado de la Monografía Geológico – Minera del Estado Baja California Sur, Consejo de Recursos Minerales (1999)	19
7	Climatología del Estado de Baja California Sur. Tomado de Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2007)	21
8	Grafica anual de temperatura de La Paz, B.C.S. Tomado de PEACCBC (Programa estatal de acción ante el cambio climático, 2010)	21
9	Grafica de datos de precipitación anual de La Paz, B.C.S. Tomado de PEACCBC (Programa estatal de acción ante el cambio climático, 2010).	22
10	Regiones Hidrológicas del Estado de Baja California Sur. Tomado de Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2007).	24
11	Cuencas y subcuencas hidrológicas del acuífero La Paz, B.C.S.	25
12	Diagrama de Piper y las principales facies hidrogeoquímicas	30
13	Diagrama de Stiff	31

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figuras</i>	Página
14 Curva de evolución isotópica de Sr en el océano (Faure y Mensing, 2005)	36
15 Cambios en el contenido ^{18}O de la lluvia de acuerdo al fenómeno de fraccionamiento Rayleigh. A una temperatura de 0°C , el fraccionamiento entre la nieve y el vapor de agua reemplaza el fraccionamiento lluvia-vapor. La línea punteada une la $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación con la temperatura de condensación (Clark y Fritz 1997).	40
16 Hipérbola formada por la mezcla de dos componentes A y B con diferentes concentraciones de Sr y razones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	42
17 Columnas Sr-Spec®	50
18 Espectrómetro de Masas Finnigan MAT 262	58
19 Mapa del área de estudio con sus principales depósitos geológicos y la ubicación de los pozos muestreados	63
20 Diagrama de Piper de las muestras del acuífero de La Paz. Los diferentes colores representan el tipo de material geológico característico para cada muestra	68
21 Columna litológica para cada sondeo eléctrico vertical , mostrando espesores y resistividades de las capas. Tomado de Cruz Falcón, 2007	69
22 Mapa de la zona de estudio con sus principales depósitos geológicos y las muestras del acuífero caracterizadas por el tipo de material geológico, así como la química del agua	70
23 Mapa de la zona de estudio con sus principales depósitos geológicos. Se agregaron los gráficos de Diagrama de Stiff	74
24 Mapa de la zona de estudio con sus principales depósitos geológicos y concentraciones de sólidos totales disueltos (STD)	75
25 Diagrama de Piper y evolución del agua subterránea del acuífero La Paz	84

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figuras</i>		Página
26	Comparación de concentración de nitrato (NO ₃ ⁻) vs concentración de cloro (Cl) y sulfato (SO ₄ ²⁻)	86
27	Relación entre la concentración de Cl con: (a) STD, (b) SO ₄ ²⁻ , (c) Ca, (d) Mg y (e) Na; con la línea hipotética de mezcla entre el agua del pozo O y muestra de agua de mar tomada por CONAGUA.	88
28	Índices hidrogeoquímicos de concentración de: a) sodio (Na) vs cloro (Cl) y b) sulfato (SO ₄ ²⁻)+ bicarbonato (HCO ₃ ⁻) vs calcio (Ca). Concentraciones expresadas en moles/litro	90
29	Relación Cl/Br de las muestras del acuífero y agua de mar de La Paz. La línea punteada muestra el valor característico Cl/Br de 655.	90
30	Índices de saturación vs muestras de agua y su relación con ciertos cationes (Cl, SO ₄ ²⁻).	92
31	Relación entre (Na-Cl) vs (HCO ₃ ⁻ +SO ₄ ²⁻) - (Ca+Mg).	93
32	Relación de Conductividad Eléctrica vs contenido de cloro (Cl) y sodio (Na).	94
33	Comparación entre la razón isotópica ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr y el contenido de estroncio (Sr) de las muestras del acuífero y del valor característico del agua marina. Concentraciones expresadas en mg/L.	96
34	Comparación de la relación Ca/Na contra la razón isotópica ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr .	97
35	Comparación de concentración de estroncio Vs conductividad eléctrica(mS) y contenido de Cl (mg/L).	98
36	Valores de δ18O‰ y δD‰ de las muestras del acuífero La Paz. Se agregan datos de estudios isotópicos realizados por Wassenaar et al., (2007) y de la CONAGUA (2009).	100
37	Comparación de la razón isotópica ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr. vs isótopos estables de: δD (deuterio) y δ18O (oxígeno).	102
38	Concentración de cloruros vs δ18O.	102

LISTA DE FIGURAS (continuación)

<i>Figuras</i>		Página
39	Concentraciones de Sr vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y modelo de mezcla teórica. El área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados del acuífero La Paz.	104
40	Concentraciones de $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; el área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados.	104
41	Concentraciones de Sr vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y modelo de mezcla teórica. El área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados del acuífero La Paz.	106
42	Concentraciones de $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; el área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados	107
43	Concentraciones de $1/\text{Sr}$ vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; el área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados. Las flechas indican la razón isotópica de la roca fosfórica y material de la Fm. Comondú.	107

LISTA DE TABLAS

Tablas		Página
I	Superficie y captación de agua de lluvia de las principales subcuencas de la cuenca de La Paz	26
II	Composiciones y razón isotópica de Sr en blanco	62
III	Datos Generales de Pozos	64
IV	Resultados de Aniones en muestras de agua de pozos determinados mediante cromatografía de iones ICS-2000 DIONEX Ion Chromatographer.	66
V	Resultados de Cationes en muestras de agua de pozos, determinados mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES Liberty 110 .	67
VI	Pesos de muestras y spike, concentraciones y composiciones isotópicas de Sr de muestras del agua del acuífero La Paz.	76
VII	Razones isotópicas de hidrógeno y oxígeno ($\delta^{18}\text{O}$ y δD)	77
VIII	Principales índices de Saturación de las muestras del acuífero La Paz	78
IX	Valores de los principales elementos mayores en mg/l. Las concentraciones subrayadas exceden el valor máximo que no causa daños para la salud de la NOM-127-SSA1-1994 y de Kožíšek (2005).	80
X	Datos generales de pozos muestreados en 2011 durante este estudio y datos publicados por CONAGUA en 2010.	83

Capítulo I

Introducción

El 78% del agua dulce en la Tierra se encuentra localizada y almacenada en el subsuelo. Sin embargo, a pesar de su abundancia la extracción descontrolada y no regulada contribuye a cambios en los sistemas acuíferos. En zonas costeras, la sobreexplotación ha perturbado el equilibrio natural entre el agua marina y el agua dulce provocando la intrusión salina en los acuíferos costeros. Debido a que gran parte de la población mundial habita en estas zonas, es vital desarrollar la explotación óptima de las aguas subterráneas y controlar la intrusión de agua salada (Bear et al. 1999). También es importante caracterizar el flujo de aguas subterráneas y comprender la interacción en la zona de transición de agua salada y agua dulce en los acuíferos costeros (Oude Essink, 2001).

El movimiento del agua salada hacia un acuífero puede ser la razón principal para el aumento de la salinidad, pero existen otras fuentes que puedan aumentar la salinidad del agua (Custodio et al. 2001):

- La evapo-concentración de las aguas superficiales y freáticas en climas secos.
- Disolución de sales evaporíticas en formaciones geológicas.
- La evaporación de aguas subterráneas en zonas de descarga y humedales.
- La contaminación por aguas salinas resultantes del drenaje de minería y efluentes de plantas desalinizadoras.

El Diario Oficial de la Federación (DOF) del 5 de diciembre de 2001, publicó que el país está dividido en 653 acuíferos. Para finales del año 2009 se habían identificado 32 acuíferos con presencia de suelos salinos y agua salobre, localizados principalmente en la península de Baja California y en el altiplano mexicano, donde se presentan condiciones de baja

precipitación, altos índices de radiación solar y de evaporación, así como la presencia de aguas congénitas y de minerales evaporíticos (Estadísticas del Agua en México, 2011).

En el 2010 la Comisión Nacional del Agua (CNA) reportó que en la Región Hidrológica-Administrativa de la Península de Baja California, hay 5 acuíferos con características de salinización de suelos y aguas subterráneas salobres y 9 con intrusión marina, entre los cuales se encuentra el acuífero de La Paz en Baja California Sur.

El acuífero de La Paz se clasifica como libre costero ya que colinda en su frontera norte con el mar de Cortes y de manera general está compuesto de material detrítico. Es el principal abastecedor de agua de la ciudad de La Paz, la cual demanda dos terceras partes del agua subterránea que se extrae, además de atender aproximadamente 1900 hectáreas de cultivo (CNA, 1999). A partir de 1976, el contenido de sales disueltas aumentó en algunos pozos y norias cercanos a la costa (CNA, 1991) y para el 2005 se encontró en la ciudad de La Paz y en otras ciudades del estado, salinidades de 400-700 mg/L. Esto se atribuye a la alta tasa de evaporación de esta región árida y al retorno de agua de riego que contiene altos niveles de fertilizantes y por lo tanto hay un nivel de sales mayor de lo que establece la norma mexicana vigente de 500 mg/L (Carrillo Guerrero, 2010).

El presente estudio comprende un reconocimiento químico e isotópico de la posible intrusión marina en el acuífero costero de La Paz a través del uso y comparación de diversos trazadores químicos, isótopos de estroncio e isótopos estables y la aplicación de modelos de mezcla para estimar la contribución de distintas fuentes de agua al acuífero. Ciertos parámetros químicos e isotópicos que se comportan de forma conservadora, como por ejemplo el Cl, Br y deuterio, pueden ser usados en modelos de mezcla para estimar la contribución de diferentes fuentes, mientras que otros como el B y los isótopos de Sr dan información sobre el alcance de la interacción entre el agua y la matriz rocosa (Jones et al. 1999).

I.1 Estudios previos

Hay estudios geológicos, geofísicos, geoquímicos e isotópicos sobre la región de la Bahía de La Paz que sirven de base para establecer el comportamiento del acuífero objetivo de este trabajo. A continuación se describen de manera general algunos de los estudios más representativos.

I.1.1 Geología

El estudio realizado por Hausback (1984) detalla la evolución del volcanismo cenozoico y el marco tectónico general de Baja California Sur, específicamente el de la zona entre Bahía de Concepción y Bahía de La Paz.

El Valle Punta Coyote (Figura 1) fue descrito geológicamente por Aranda y Pérez (1988), donde de manera general clasificaron a las rocas con edades desde el Cretácico medio hasta el Holoceno. Las rocas que afloran en la parte noroccidental como rocas cenozoicas que fueron subdivididas en tres paquetes: pre volcanismo, volcanosedimentario y post-volcanismo. Las rocas pre-volcanismo son areniscas de origen continental y edad desconocida. Las rocas volcanosedimentarias son del Mioceno, incluyen derrames de lava, rocas piroclásticas y volcaniclásticas. Las rocas volcánicas más comunes en la porción septentrional del Valle son brechas basálticas, monolitológicas. En su porción suroriental del campo volcánico las rocas más abundantes son conglomerados volcanoclásticos, cubiertos parcialmente por flujos de cenizas riolíticas a riolíticas. Las unidades volcánicas están inclinadas fuertemente en todas direcciones en el área de Punta Coyotes, mientras hacia La Paz forman cuestas ligeramente inclinadas. Con base en la distribución de las facies volcánicas y la geomorfología, se propone que las fuentes volcánicas se encontraban al nororiente de La Paz, algunas quizá dentro del área de Punta Coyotes. Las rocas post-volcanismo son conglomerados polimícticos de origen aluvial.

Mediante un estudio detallado de cartografía, análisis estratigráfico y geocronología de un área del escarpe del Golfo de California cerca a las costas de Loreto, B.C.S, Umhoefer (2001) concluyó que existen tres unidades principales del Grupo Comondú. La primera unidad clástica (~30-19 Ma) contiene 200-300 m de arenisca fluvial y conglomerado con probables depósitos eólicos; la unidad media (~19 -15 Ma) tiene un espesor de 750 m y contiene brecha andesítica y flujos de lava; por último, la unidad superior (~15-12 Ma) está compuesta de flujos de lava andesítica (~600 metros) y brechas. Estos estudios proporcionan un panorama completo acerca de la evolución estratigráfica del arco Oligoceno-Mioceno.

Alvarado Gastelum (2007) estudió la parte norte del Valle Coyote, y describió detalladamente la litoestratigrafía de la zona. Propone dos miembros llamados Coyote y Los Hornos. El primero comprende 750 m de espesor de paraconglomerado soportado por matriz y poco ortoconglomerado clastosoportado. Se reconocieron dos facies principales: la primera de conglomerado grueso hasta fino y la segunda de arenisca de origen eólico. El miembro Los Hornos, de 80 m de espesor, consta de areniscas cuarzofeldespáticas sublíticas y fangolitas lenticulares con intercalaciones de toba. Las facies predominantes son areniscas bien seleccionadas con estratificación cruzada de origen eólico. Estas areniscas se correlacionan con las areniscas (rojas) de las rocas pre – volcanismo descritas por Aranda y Pérez (1988).

Distintos autores han planteado la existencia de una falla regional en el sur de la península, interpretándola como falla cenozoica ó falla pre-terciaria. La parte norte de esta falla supuestamente atraviesa el Valle Coyote. Sin embargo, no se observó evidencia en campo que apoye la existencia de una falla en el este valle.

Recientemente en el área de Alfredo V. Bonfil en el municipio de La Paz, Cota Castro (2011) analizó depósitos volcánicos del Mioceno. Propuso que un sistema fluvial se interrumpió por un evento volcánico extraordinario, y como evidencia se presenta un cambio litológico drástico entre el Grupo Comondú y la Formación Lomas de la Virgen.

Este fenómeno puede explicarse por la activación del sistema de fallas El Carrizal durante los primeros movimientos extensionales en la región del golfo (Figura 1).

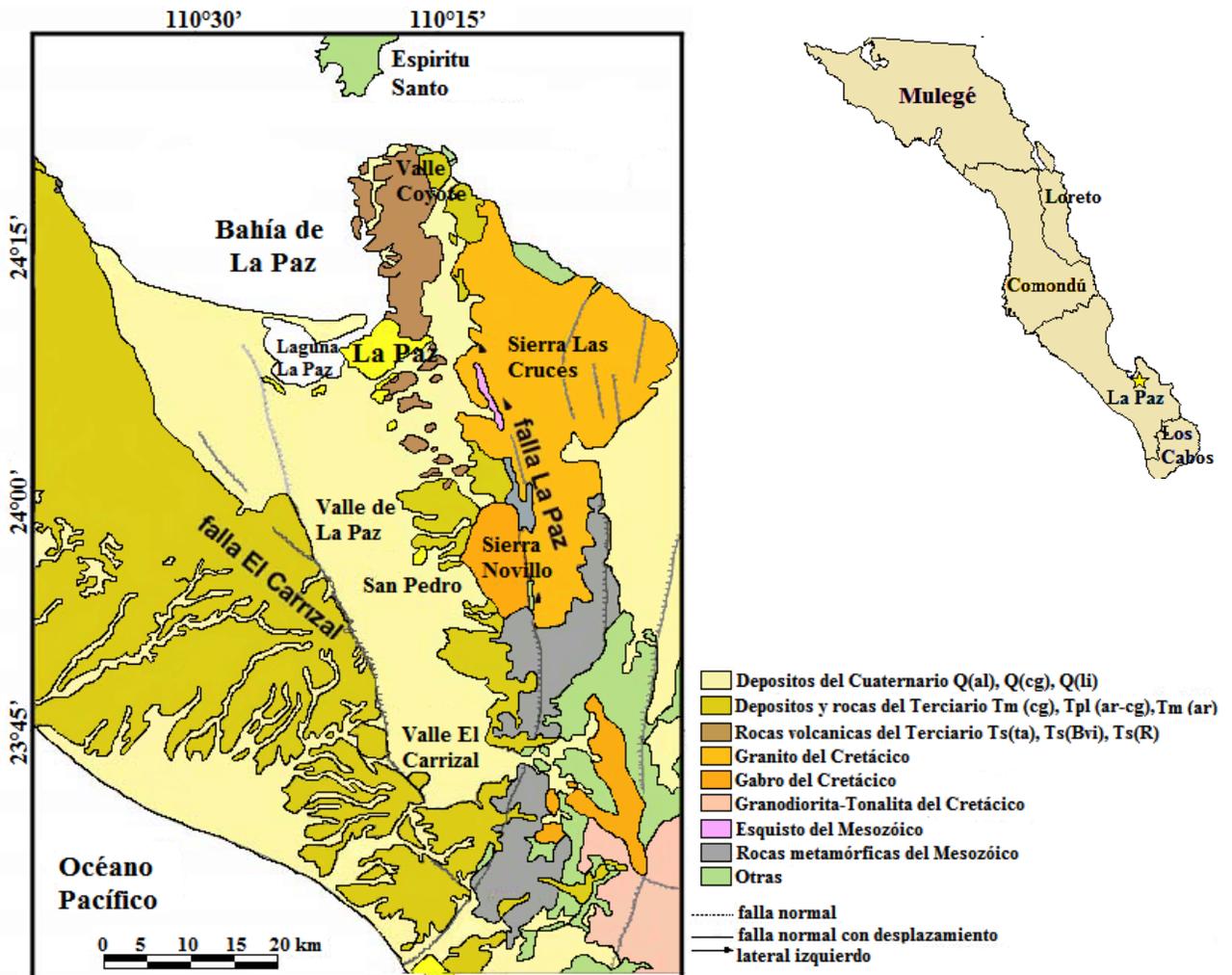


Figura 1. Mapa geológico estructural y trazo de fallas La Paz y Carrizal. Tomado y modificado de Álvarez et al. (1997) y Cruz Falcón (2007).

I.1.2 Geomorfología

El litoral de la Bahía de la Paz fue diferenciada por Velasco García (2009) en cinco regiones con base en los resultados de geomorfología costera, geología y batimetría. Las 5 zonas son: a) zona de costa rocosa de acantilados elevados, b) alternancia entre acantilados,

playas extensas y abanico delta, c) pequeños abanicos deltas y acantilados volcanoclásticos, d) playas extensas asociadas a dunas con una barrera arenosa y por ultimo e) extremo sureste de la bahía con ensenadas y caletas. La posición y variabilidad de estos ambientes costeros son el producto de la interacción entre procesos terrestres y marinos. En los últimos años el factor antropogénico (extracción de materiales o minería) ha desarrollado un papel importante, afectando la morfodinámica de las costas de la Bahía.

I.1.3 Estudios geofísicos

Desde 1968 la Secretaria de Recursos Hidráulicos realizó estudios sobre el balance geohidrológico en el Valle de La Paz utilizando, registros de pozos y geofísica, en algunos pozos cercanos a la costa. En 1997, la Comisión Nacional del Agua llevo a cabo trabajos geohidrológicos del acuífero La Paz y El Carrizal, y alertó que de continuar el ritmo de explotación de estos acuíferos, se pondría en riesgo el equilibrio del sistema, favoreciendo el avance de la interfase salina.

La CNA y Consultores en Ingeniería Geofísica (2001) desarrollaron secciones de resistividad del acuífero La Paz, con las cuales definieron las probables trayectorias que seguirían los flujos regionales que se encuentran gobernados por el patrón de fallas de la región y por los intervalos permeables dentro de las formaciones sedimentarias. Posteriormente, Cruz Falcón (2007) realizó la caracterización del acuífero La Paz mediante estudios geofísicos y geohidrológicos, construyendo un modelo de seis capas de la zona acuífera (Figura 2). Las tres capas superiores tienen una base de material volcánico, conformando un acuífero libre y las restantes un basamento cristalino formando un acuífero semiconfinado.

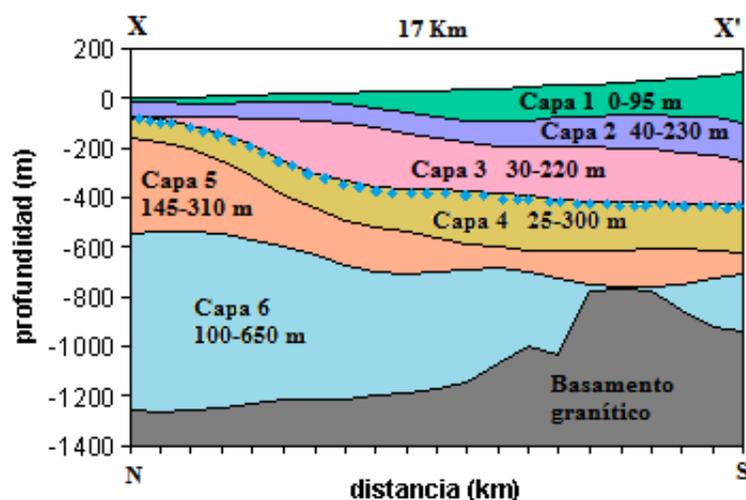


Figura 2. Modelo de capas del acuífero La Paz. Tomado y modificado de Cruz Falcón (2007). La sección se encuentra orientada A en el norte y A' en el sur.

Con base en la interpretación de anomalía magnética, Cruz Falcón (2007) propuso que la falla El Carrizal se prolonga hacia el sur hasta el océano Pacífico y la falla La Paz se trunca al SW del Triunfo acuniéndose con la falla El Carrizal formando un graben triangular. El análisis gravimétrico detalló la geometría del basamento del valle de La Paz, que está caracterizada por ser irregular con un basculamiento general hacia el WNW y hacia la Bahía de La Paz.

A través de un modelo de simulación de flujo y transporte de solutos en el cual se contemplaron seis escenarios distintos, Escolero y Torres-Onofre (2007) analizaron el efecto provocado por la explotación del agua subterránea en el acuífero La Paz. En este estudio se concluyó que la calidad del agua se podría ver afectada por incrementos de salinidad de hasta 300 ppm en sólidos totales disueltos (STD) y que los abatimientos aumentarían de 4 a 8 m para el año 2010.

Ese año, la CNA y el Instituto de Ingeniería de la UNAM publicaron una serie de estudios del acuífero La Paz, de los cuales destacan 3 levantamientos electromagnéticos en el

dominio del tiempo (TDEM), sondeos TDEM y tomografías eléctricas en el área del Valle de La Paz. Integrando toda la información fue posible el modelado del acuífero utilizando el *Finite Element Subsurface Flow & Transport Simulation System* del *Institute for Water Resources Planning and Systems Research*. Se simularon escenarios para determinar los efectos de una desaladora. Una vez realizadas todas las corridas y obtención de datos se ubicó la batería de pozos a partir de la línea de la costa, hacia el sur de la carretera Transpeninsular Cd. Constitución – La Paz. Con esto se propicia la inversión del gradiente hidráulico y la formación de una pantalla hidráulica que limite el paso del agua marina hacia el continente.

I.1.4 Geoquímica

Los estudios geoquímicos en BCS se enfocan en su mayoría a actividades mineras y sus efectos en el medio ambiente. Destacan los distritos mineros San Juan de la Costa, San Antonio, El Triunfo, Santa Rosalía, Vizcaíno y Punta Concepción (Figura 3).

A unos kilómetros al sureste de La Paz, en el distrito minero San Antonio – El Triunfo, de 1993 a 1997 se tomaron muestras de agua subterránea, para determinar el contenido de arsénico (As), contenido de metales y STD. Los resultados de Carrillo y Drever (2000) mostraron que los valores más elevados de STD y As se encuentran en la zona mineralizada y decrecen al incrementarse la distancia desde San Antonio-El Triunfo hacia la zona de La Paz y Los Planes.

Los programas MINTEQA2 y NETPATH2 se usaron por Carrillo y Drever (2000) para estimar los índices de saturación y el posible patrón de evolución geoquímica del agua subterránea. Con el modelo obtenido se comprobó que es posible tener disolución a lo largo del patrón de flujo del área entre el Tule y La Paz y la precipitación de calcita a lo largo de esta trayectoria. Se concluyó que las posibilidades de encontrar concentraciones elevadas de arsénico ($>0.05\text{mg/l}$) en el agua subterránea de la zona de La Paz y los Planes es muy baja debido a la adsorción y las grandes distancias que recorre el agua subterránea.

Con la finalidad de conocer las características geoquímicas y el grado de influencia antropogénica en el territorio minero de Santa Rosalía en el NE de B.C.S., Rodríguez Figueroa (2004) investigó la geoquímica de los oligoelementos, elementos mayores y elementos de las tierras raras en sedimentos marinos. La importancia de los oligoelementos (Sc, Cu, Co, Cd, Pb, Cr, Ni, Zn, As, Br, Se, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Th, U y Hg) radica en que se encuentran presentes en pequeñas cantidades de menos de 0,05% en los seres vivos, pero su ausencia o concentración por encima de su nivel característico, es perjudicial para el organismo.

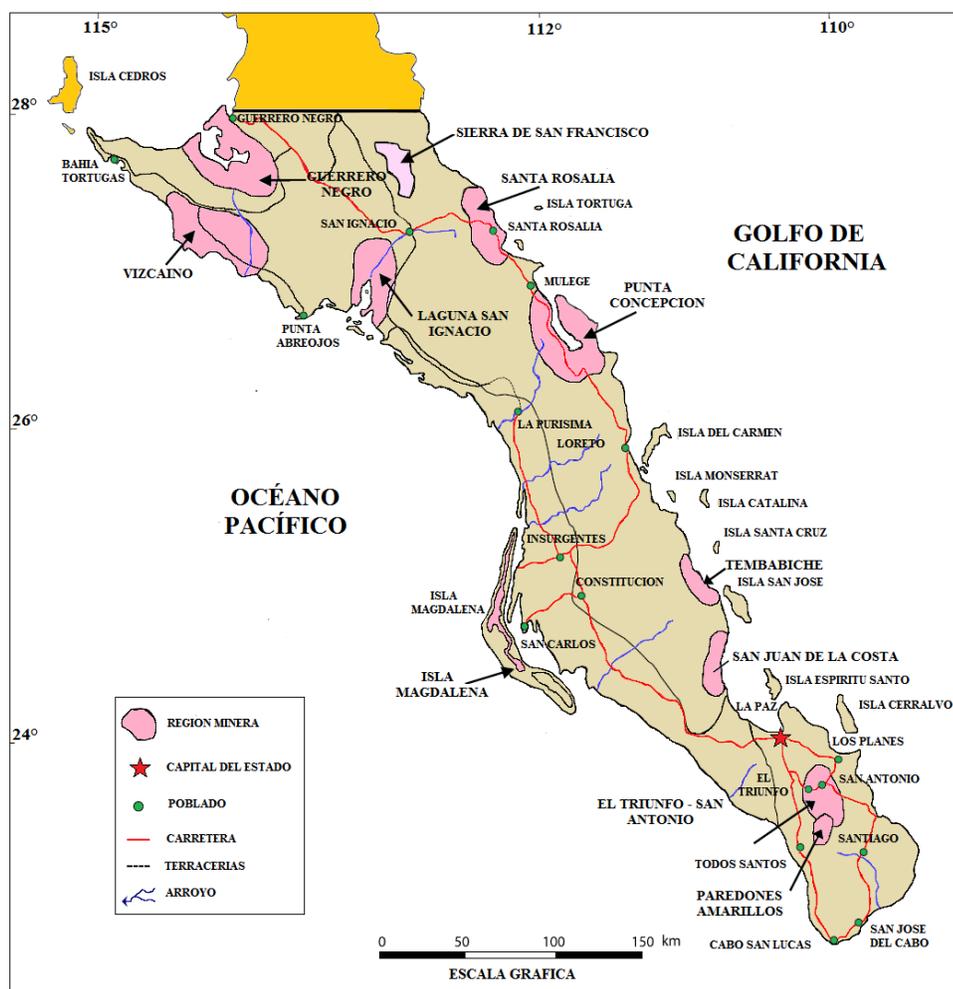


Figura 3. Principales distritos mineros de Baja California Sur. Tomado de Servicio Geológico Mexicano (2011)

Rodríguez Figueroa (2004) encontró enriquecimiento natural en Co, Ni, Zn, As, Se, Sb, Ba, U y Hg en los materiales de arroyo que corresponden a la composición litogenética y a los emplazamientos minerales de la región. En los ambientes restantes las concentraciones excedieron los niveles de referencia, generando anomalías de los oligoelementos mencionados y de Cu, Cr, Sr, Cd y Pb. Los sedimentos de los arroyos se observaron sin alteración antropogénica, los sedimentos de playa enriquecidos en oligoelementos y los desechos sólidos como altamente contaminados. El enriquecimiento de oligoelementos en Santa Rosalía se explicó por la presencia de los depósitos minerales y por las actividades de extracción y fundición del cobre, así como del manejo de los residuos mineros, además de la contaminación por efecto antropogénico.

Rodríguez Meza (2004) analizó los sedimentos superficiales de Bahía Concepción y del complejo lagunar Magdalena-Almejas, comparando la concentración de elementos mayores y traza en macroalgas de ambientes con escasa y alta actividad antropogénica. Señaló la presencia ciertos elementos de importancia ambiental como Se, As y Sb, cuyo origen se asocia al aporte continental. Comprobó que existe mayor concentración de componentes orgánicos (carbonatos 41% y carbono orgánico 2%) y elementos traza en los sedimentos de Bahía Concepción con respecto a los de Magdalena-Almejas. El principal aporte para los cuerpos de agua en la península se debe a la descarga de partículas terrígenas desde la cuenca de drenaje durante fenómenos meteorológicos.

Choumiline et al. (2009) elaboraron una serie de muestreos de sedimentos marinos y terrígenos para la Laguna de La Paz (Figura 1) a fin de identificar las principales fuentes de aporte de material hacia la laguna. Con base en los resultados, definieron cuatro provincias sedimentarias: la provincia este dominada por aporte fluvial de rocas volcanosedimentarias de la Formación Comondú, la provincia sureste que se distingue por sedimentos abundantes en hornblenda y minerales opacos procedentes del basamento cristalino, la provincia oeste controlada por depósitos de planicie mareal y que lleva minerales opacos y minerales del grupo de la epidota, y por último, la provincia norte que se distingue por

aporte eólico, fluvial y litoral de sedimentos abundantes en clinopiroxeno, ooides fosfáticos y otros minerales resistentes al transporte.

Finalmente, en 2010 la CNA, en conjunto con el Instituto de Ingeniería UNAM, presentaron un bosquejo acerca de la situación actual y los posibles escenarios de intrusión salina en el acuífero La Paz. Se colectaron muestras de agua en 77 pozos a lo largo del valle de La Paz, midiendo ciertos parámetros físicos y químicos como conductividad, pH y STD. De ese muestreo, se tomaron solo 12 muestras representativas para medir la concentración de elementos mayores y caracterizar la composición isotópica de δD y δO^{18} . A partir de los resultados de elementos mayores e interpretación de gráficos de Stiff y Piper, se identificaron 3 familias de agua: 1) agua de reciente infiltración, 2) agua con influencia marina y 3) agua con mayor influencia de agua meteórica

Estos estudios geoquímicos proporcionan un panorama químico de la zona de estudio, así como el aporte de minerales a la Laguna de La Paz. .

I.1.5 Isótopos en estudios ambientales

Los estudios isotópicos han demostrado ser una herramienta útil para el estudio de proveniencia de aguas. La precisión y exactitud de sus resultados, lo han impulsado como un método confiable durante los últimos años, ya que las firmas isotópicas se conservan a lo largo del patrón de flujo. De todas estas investigaciones, destacan las que utilizan isótopos estables como ^{18}O y 2H , cuyas variaciones se deben a efectos isotópicos en sistemas termodinámicos o la razón isotópica $^{87}Sr/^{86}Sr$.

Lyons et al. (2002) colectaron y analizaron muestras de agua de 3 lagos en el Valle Taylor en Antártica, con el objetivo de determinar la meteorización química en condiciones polares. Se observó que la complejidad del área, se debe a la diversidad litológica de los clastos presentes en el till glaciar del valle donde fluyen los arroyos. Los tres lagos poseen firmas isotópicas $^{87}Sr/^{86}Sr$ muy distintas y por ende diferentes fuentes. Las fuentes posibles para las variaciones isotópicas de Sr en esta área son: de escombros volcánicos del

cenozoico, rocas de mármol del basamento y/o agua de mar del Mioceno. Estos datos en combinación con resultados de otros estudios, sugieren que el incremento del flujo de agua en los arroyos secos del valle, se debe al derretimiento de los glaciares ocasionado por el calentamiento en esta región durante los últimos 1,000 años, el cual repercute de manera general en la química de los lagos del Valle Taylor.

El objetivo general de la investigación de Ojiamboa et al. (2003) fue utilizar elementos de tierras raras en conjunto con isótopos de estroncio como herramientas complementarias para investigar interacciones entre el agua subterránea y agua de los lagos, específicamente en el Lago Naivasha, Kenia. Los datos de los elementos de tierras raras sugieren que una cantidad significativa de agua subterránea del sur del lago Naivasha (50%-85%) proviene del lago el cual recarga al sistema del acuífero.

Las razones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ también brindó información sobre la evolución geoquímica en aguas de la cuenca del Lago Naivasha; indicó que la fuente inicial de Sr esta derivada principalmente de reacciones químicas de meteorización que involucran rocas basálticas en la zona de recarga a lo largo de la cuenca. Las composiciones isotópicas de estroncio del agua subterránea son mas radiogénicas, lo que refleja las interacciones agua-roca con rocas volcánicas riolíticas alcalinas. La combinación de estos datos confirmó que la caracterización única del agua del Lago Naivasha se debe a un tiempo de residencia relativamente corto dentro del lago mismo. Los valores de la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ proporcionaron información nueva acerca de la evolución química del agua subterránea y demostraron la importancia de la interacción agua roca.

En Skansehage, Dinamarca, Jørgensen y Engesgaard (2007) llevaron a cabo un experimento en un acuífero costero somero. Realizaron una descarga de agua salada a pequeña escala (100 m) en un sitio con condiciones iniciales definidas, cuantificando así la distribución de la mezcla en tiempo y espacio. Además midieron los isótopos estables de estroncio, así como concentraciones de Sr y Cl para delinear la mezcla entre agua de mar y el agua subterránea en un acuífero somero y poder estimar la contribución de diferentes

fuentes de agua a lo largo del flujo. Los isótopos estables de Sr reflejaron las condiciones de recarga y mezcla entre el agua subterránea y el agua de mar. Observaron que las razones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ están controladas por la química de la matriz del acuífero. El análisis de los múltiples enfoques isotópicos y mezclas ternarias, hicieron posible estimar la contribución relativa y mezcla de diferentes tipos de agua. Las firmas isotópicas de la parte profunda y somera del agua subterránea fueron idénticas y reflejaron el agua subterránea en Dinamarca.

En México, Perry et al. (2008) reportaron la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, concentraciones iónicas de SO_4 , Cl y Sr en la parte norte y centro de la península de Yucatán. Se observó una firma isotópica de estroncio distintiva y altos valores de la razón SO_4/Cl hacia el noroeste y centro de Yucatán. La química distintiva del agua subterránea que ha entrado en contacto con evaporitas, se usó para trazar las direcciones de flujo, confirmando la división del agua subterránea al norte de la península. Una característica de la calcita, dolomita, yeso y celestita es que todas contienen cantidades significativas de estroncio derivado del agua de mar en la que se formaron. Este estroncio contiene una firma isotópica que puede ser usada para estimar la edad de esos minerales. A pesar de que este estudio fue hecho en una región específica, demostró que la química de iones e isótopos es útil para el monitoreo del movimiento del agua subterránea del acuífero.

La GNIP (por sus siglas en inglés; *Global Network for Isotopes in Precipitation*) provee, provee un acervo de datos que proporcionan un vínculo entre la precipitación y los ambientes isotópicos a nivel global. En el caso de México, no se contaba con la cobertura espacial suficiente, por lo cual Wassenaar et al. (2009) muestrearon durante el 2007 agua subterránea de pozos a lo largo de todo el país. Utilizaron estas aguas como un integrador isotópico de largo plazo usado como factor de precipitación en el ambiente, obteniendo así una calibración espacial de isótopos de H y O. Los datos de Wassenaar y colaboradores revelaron que la infiltración subterránea somera en el país no está afectada por la evaporación y se detectaron señales isotópicas consistentes con aportes estacionales de las

lluvias. Concluyeron que los patrones isotópicos a gran escala del oxígeno y deuterio están principalmente relacionados con la elevación, la temperatura y la precipitación del país.

Durante la campaña de muestreos realizada por UNAM y CONAGUA (2009) en el acuífero de La Paz, se tomaron 12 muestras para el análisis de isótopos estables (δD y $\delta^{18}O$). Al graficar los datos de oxígeno vs hidrógeno (Figura 4) se apreció que estos se encuentran cercanos a la línea meteórica de agua, indicando que las muestras de los pozos son producto de la infiltración de agua de lluvia y en mayor o menor grado se han contaminado con el agua de mar.

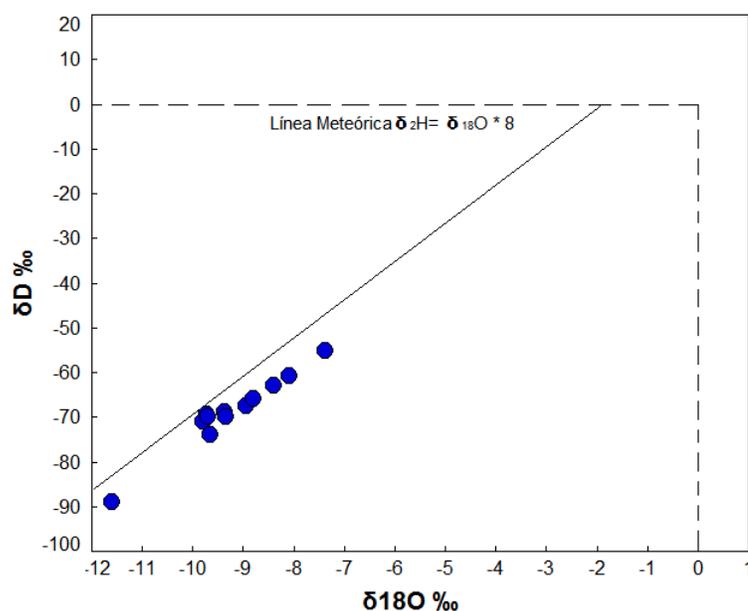


Figura 4. Resultados de isótopos de hidrógeno y oxígeno. Estudio CONAGUA-UNAM: Situación actual y posibles escenarios de intrusión salina en el acuífero La Paz, B.C.S

El primer trabajo en el cual se aplicó la metodología de isótopos de estroncio como trazador de la intrusión marina en Baja California, se presentó en 2011 por Lara - Valenzuela. Para esta investigación se colectaron muestras de agua de pozos y aportes naturales del acuífero de Manadero en Baja California durante un periodo de lluvias y temporada secas.

Los resultados arrojaron composiciones similares, tanto en los aportes naturales como en los pozos más salados ubicados en la cuenca del acuífero. Los resultados de los modelos de mezcla indicaron que la intrusión marina es un factor despreciable en el aumento de la salinidad del acuífero. Lara-Valenzuela (2011) sugirió diferentes factores que pueden explicar la alta salinidad. (1) Al tratarse de una zona agrícola, más del 70% del agua es utilizada para la irrigación, por lo que procesos como la evaporación y el reciclaje de sales afectan la calidad del agua. (2) La cuenca puede estar compuesta por uno o varios subacuíferos con diferentes salinidades y composiciones, pero no se cuenta con suficiente información acerca de la estratigrafía del área de Maneadero

I.2 Área de estudio

I.2.1 Ubicación

La región hidrológica Baja California sureste, denominada La Paz, está conformada por una serie de escurrimientos superficiales que cubren un área de aproximadamente 1,500 km², acotada entre 23° 45' a 24° 14' latitud norte y 110° 12' a 110° 35' longitud oeste.

El acuífero La Paz se encuentra constituido principalmente por sedimentos aluviales de alta permeabilidad que sobreyacen sedimentos arcillo arenosos, rocas volcánicas fracturadas y rocas piroclásticas. La base de estas unidades corresponde a un complejo ígneo metamórfico impermeable (CNA, 1997).

I.2.2 Marco geológico del Valle de La Paz

La geología del Valle de La Paz hacia El Carrizal (Figura 5) se caracteriza por depósitos de sedimentos marinos y abanicos aluviales recientes conformados por conglomerado, arenisca y lodolita. Hacia el nor-noroeste del valle afloran rocas sedimentarias y volcanosedimentarias del Terciario (Oligoceno-Mioceno) con edades del Terciario Medio de la formación San Gregorio (Oligoceno Superior – Mioceno Inferior); la formación San Isidro (inicios del Mioceno) y la formación Comondú del Mioceno Medio (Álvarez et al. 1997).

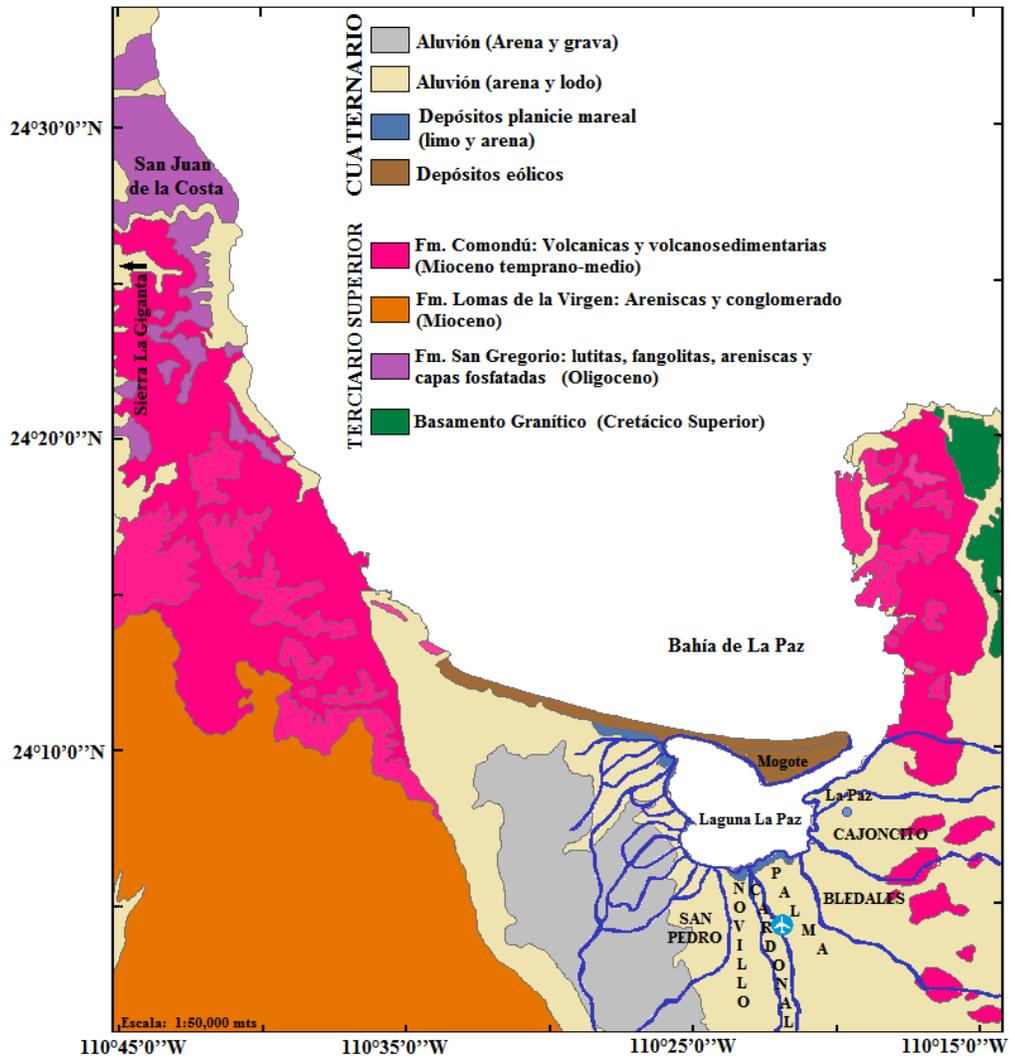


Figura 5. Mapa Geológico general del área de estudio con las cuencas del Valle La Paz y sus arroyos principales.

La litología de las principales unidades aflorantes en el área de estudio se describe a continuación.

Formación San Gregorio

La Formación San Gregorio (Figura 6) consiste en una alternancia de lutitas silicificadas, fangolitas, areniscas, capas fosfatadas y diatomitas intercaladas con delgados horizontes de tobas y se encuentra expuesta en San Juan de la Costa (SJC) (Figura 5).

Esta unidad representa la sedimentación sobre una plataforma marina estable unida al oeste de México, con una línea de costa como la actual del Golfo California. Sobre esta plataforma se depositó la formación San Gregorio, simultáneamente con el vulcanismo calco-alcalino de un arco volcánico en la Sierra Madre Occidental, lo que pudo haber generado los depósitos de cenizas a gran distancia en el mar (Hausback, 1984).

Dentro de la Formación San Gregorio, se ha definido la Capa Humboldt que consiste en una alternancia de lutita silíceas, arenisca tobáceas, coquina y estratos de fosforita. Esta capa se presenta como un estrato subhorizontal de 1.45 m de espesor promedio, y las fosforitas están formadas por 65% de granos de francolita (una variedad de apatito que contiene esencialmente F y OH), 20-25% de cementante, 10 – 15% de terrígenos y 5% en conjuntos de bioclastos. También incluye minerales diagenéticos del tamaño de arcillas, pirita y hematita.

Las fosforitas son clasificadas como rocas sedimentarias químicas con alto contenido de fosfato. Están compuestas por elementos aloquímicos y ortoquímicos. (1) Las partículas aloquímicas representan la estructura de la roca formada por sedimentos depositados mecánicamente. La fosforita de SJC incluye oolitos, peletes, intraclastos y fragmentos biogénicos. (2) Los componentes ortoquímicos formados por precipitación química o bioquímica, durante o después del depósito de la roca, comprenden sus cementantes, calcita, sílice, francolita y yeso (Carreon-Diazconti y Jacques-Ayala, 1989).

Formación San Isidro

La Formación San Isidro está compuesta por tobas verdosas, coquinas arenoconglomeráticas, areniscas bioturbadas, areniscas conglomeráticas y coquinoides, limolitas, fangolitas, areniscas con fosfato retrabajado y más escasamente lutitas y delgados horizontes de tobas (Figura 6). El conjunto sedimentológico y de fósiles sugiere ambientes

de depositación en aguas de profundidad nerítica. En la región de la Bahía de La Paz la edad de la Fm. San Isidro ha sido estimada entre 25.4 y 22 Ma (en base a K-Ar) y en el área de La Purísima abarca del Mioceno inferior al Mioceno medio (23.4 a 14.5 Ma.). La sedimentación es simultánea a la Formación Comondú y quizás su equivalente marina a poca profundidad (Hausback, 1984).

Formación Comondú

De manera general, la Formación Comondú (Figura 6) incluye los depósitos volcánicos y volcanosedimentarios producidos por la actividad de volcanes que se ubicaron en el margen este de la actual Península. Está compuesta de intercalaciones de capas de areniscas volcánicas y conglomerados, tobas riolíticas, lahares andesíticos y flujos de lava. La formación adquiere su mayor espesor superior a los 1200m en la sierra La Giganta (Figura 5) y hacia el oeste los depósitos de areniscas disminuyen su espesor a lo largo de la pendiente hacia el Pacífico, desapareciendo bajo el aluvión antes de alcanzar la costa. La Fm. Comondú carece de restos fósiles y se depositó probablemente como un conjunto de abanicos detríticos en el flanco occidental de una cadena de volcanes (Williams et al. 1982).

En resumen el vulcanismo calco-alcalino que dominó los eventos geológicos de Baja California Sur de los 24 a los 12 Ma originó las formaciones San Isidro y Comondú. A los 14 Ma la actividad volcánica empezó a decrecer y para los 12.5 Ma, junto con el término de la subducción en el margen Pacífico, ocurrieron los últimos eventos del arco volcánico en el área (Hausback, 1984, Mc-Lean et al. 1988).

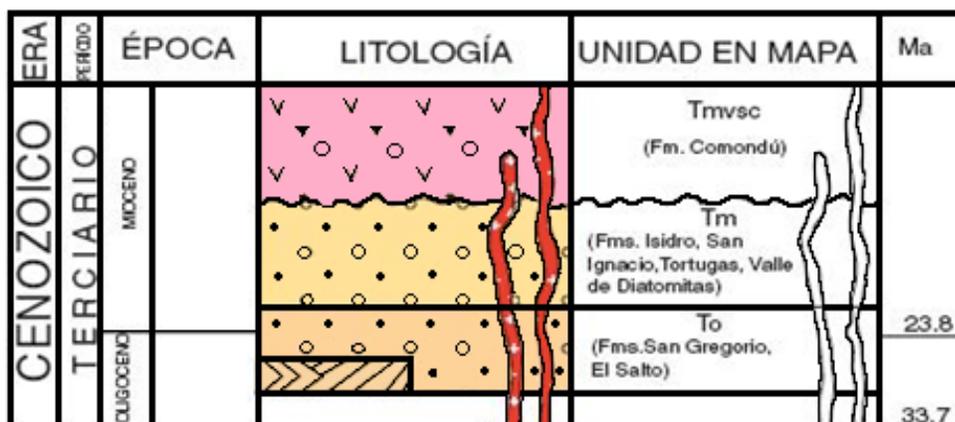


Figura 6. Columna geológica simplificada de Baja California Sur. Tomado y modificado de la Monografía Geológico – Minera del Estado Baja California Sur, Consejo de Recursos Minerales (1999)

I.2.3 Marco tectónico

Estructuralmente el valle de La Paz está formado por un graben con orientación norte-sur, limitado al este por la falla La Paz, ubicada en las faldas de la sierra Las Cruces (Figura 1), y al oeste por la falla El Carrizal que bordea el escarpe costero de la bahía.

La falla La Paz es un sistema de falla transpeninsular con orientación norte-sur cercano al bloque granítico Los Cabos y se encuentra inactiva desde el Pleistoceno Tardío. Al sur de la ciudad de La Paz, la zona de fallas tiene un ancho de 2 km y exhibe rocas graníticas milonitizadas (monzonita). Estas rocas forman el basamento cristalino y se deformaron a grandes profundidades, posteriormente debido a procesos de erosión y levantamiento estas litologías se encuentran en la superficie. En la Isla Espíritu Santo existe un abrupto escarpe o pendiente pronunciada hacia el este, evidencia del fallamiento normal posterior al depósito de la Formación Comondú. Al norte de La Paz la zona de falla se encuentra oculta bajo un valle relleno de aluvión no fallado del posiblemente del plioceno y cuaternario y gravas aluviales del Holoceno.

Hacia el este de La Paz los depósitos volcánicos sobre el basamento granítico son escasos, sugiriendo que la parte este de la falla de La Paz ha sido levantada después del Mioceno temprano - Medio cuando se depositó la Fm. Comondú, por esto su terminación abrupta enfrente del bloque granítico sugiere la existencia de un fallamiento lateral izquierdo, que la traslado hacia el norte (Isla Espíritu Santo). Después del depósito de la formación Comondú ocurrió la caída del bloque este y posiblemente se dio el movimiento lateral izquierdo (Hausback, 1984).

I.2.4 Clima

El clima de Baja California Sur de acuerdo a la clasificación de Köppen (CONABIO, 1998) cuenta con clima muy árido y desértico.

Los climas dominantes son de tipo: muy seco, con lluvias en verano e invierno en prácticamente todo el estado (Figura 7); secos de lluvia en verano y escasa a lo largo del año en las sierras de San Francisco, Guadalupe, La Giganta y Las Cruces. En la Sierra La hay un clima templado subhúmedo con lluvias en verano (Flores Wolfskill, 1998).

En el municipio de La Paz el clima es predominantemente seco con una temperatura media mensual entre los 20 y 26°C, alcanzando temperaturas máximas en los meses de julio, agosto y septiembre de hasta 45°C. (SEMARNAT, 2008).

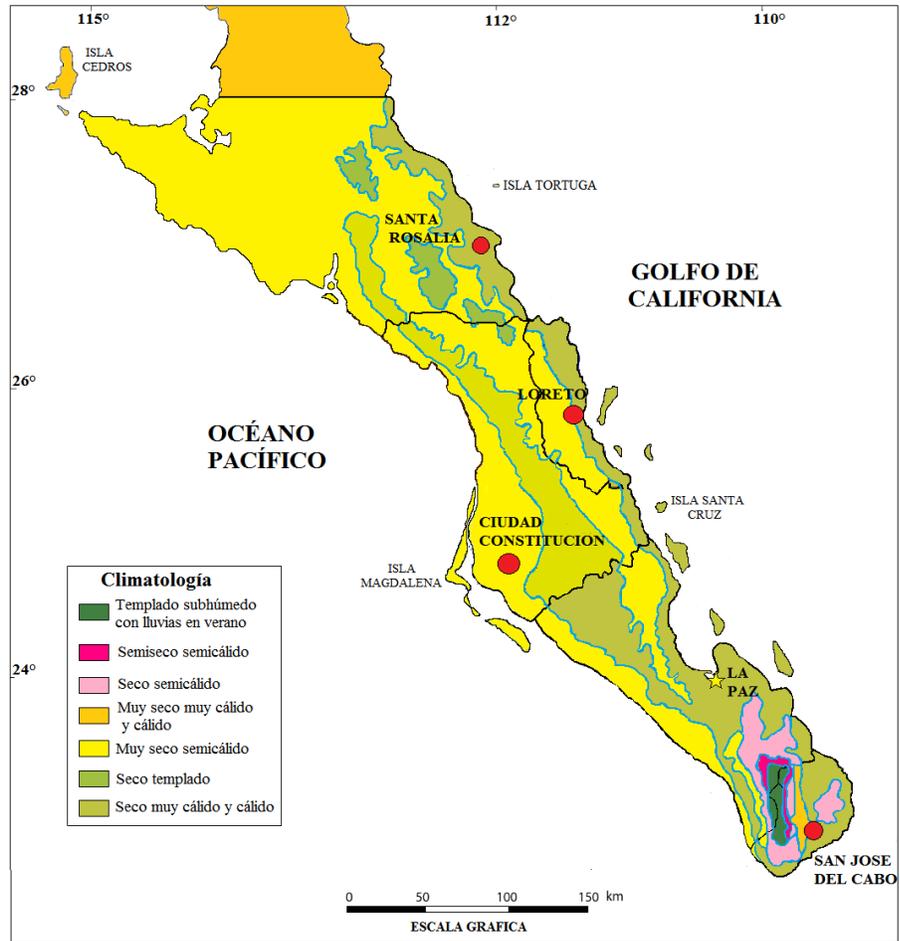


Figura 7. Clima del Estado de Baja California Sur. Tomado de Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2007)

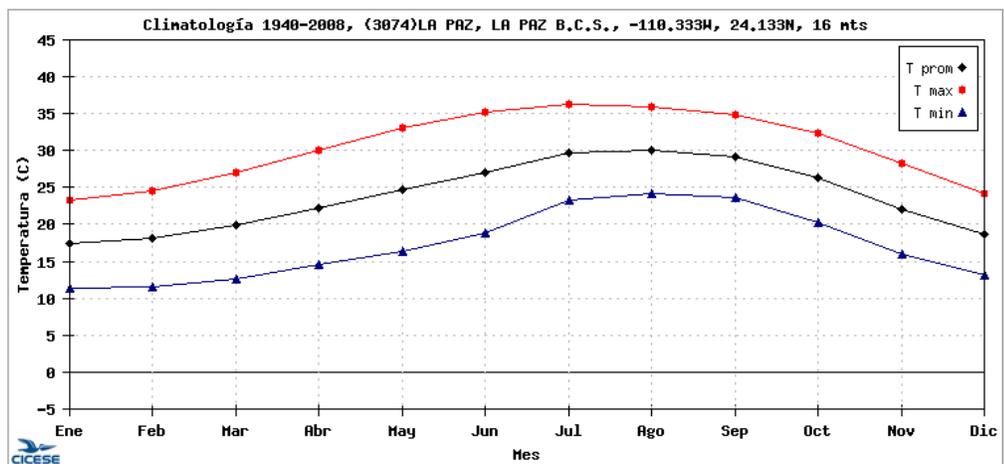


Figura 8. Grafica de temperatura de La Paz, B.C.S. Tomado de PEACCBC (Programa estatal de acción ante el cambio climático, 2010)

I.2.5 Precipitación en Baja California Sur

Existen tres provincias desérticas en Baja California Sur: la provincia Costa Central del Golfo, que recibe la mayor cantidad de lluvia, y las provincias de Magdalena y Vizcaíno que reciben una menor cantidad de lluvia. En invierno la precipitación depende del sistema sur de ciclones, en verano depende del borde oeste de los monzones originados en el Golfo de México, y en otoño, del complejo de tormentas tropicales y huracanes del Pacífico, así como del límite oeste de los vientos alisios. A causa de la diversidad de sistemas climáticos en el estado, en ciertos años los ciclones de invierno lleguen más hacia el sur, o en verano los monzones se extienden hacia el oeste, cambiando drásticamente el clima.

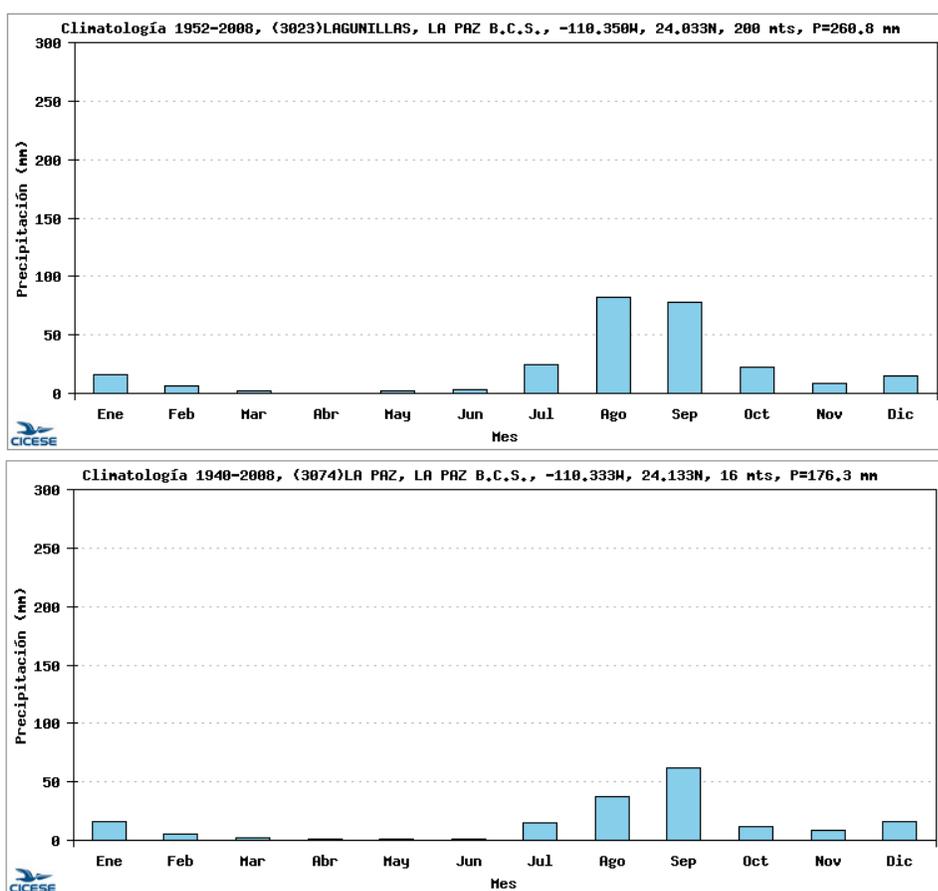


Figura 9. Grafica de datos de precipitación anual de La Paz, B.C.S. Tomado de PEACCBC (Programa estatal de acción ante el cambio climático, 2010)

Los vientos del noroeste indican la influencia del anticiclón del Pacífico sobre el estado y es así como Baja California Sur se ubica dentro de un área de baja presión, entre dos celdas de alta presión o anticiclones.

Las zonas más secas en la vertiente del Pacífico, tienen precipitaciones anuales de entre 50 y 100 mm. Al incrementarse la elevación hacia la Sierra de La Laguna, la precipitación media anual aumenta hasta los 1,000 mm. Las ciudades de La Paz y Todos Santos se localizan en áreas con menos de 200 mm de lluvia por año (SEMARNAT, 2008).

I.2.6 Hidrología

El territorio de Baja California Sur cuenta con dos grandes vertientes: el Golfo y el Pacífico. Debido a la posición de las cordilleras que conforman el estado, el agua corre longitudinalmente de noroeste a sureste. Lo anterior favorece que los escurrimientos de la vertiente del golfo sean menores que los del Pacífico, aunque sus pendientes abruptas propician una velocidad mayor del agua en sus arroyos, ocasionando avenidas torrenciales.

El estado cuenta con cuatro regiones hidrológicas (Figura 10); En el Pacífico se tienen: la Región 2 de Baja California Centro-Oeste (Vizcaíno) y la Región 3 de Baja California Suroeste (Magdalena), mientras que en el golfo se localizan la Región 5 de Baja California Centro-Este (Santa Rosalía) y la Región 6 de Baja California Sureste (La Paz). (INEGI,2007).

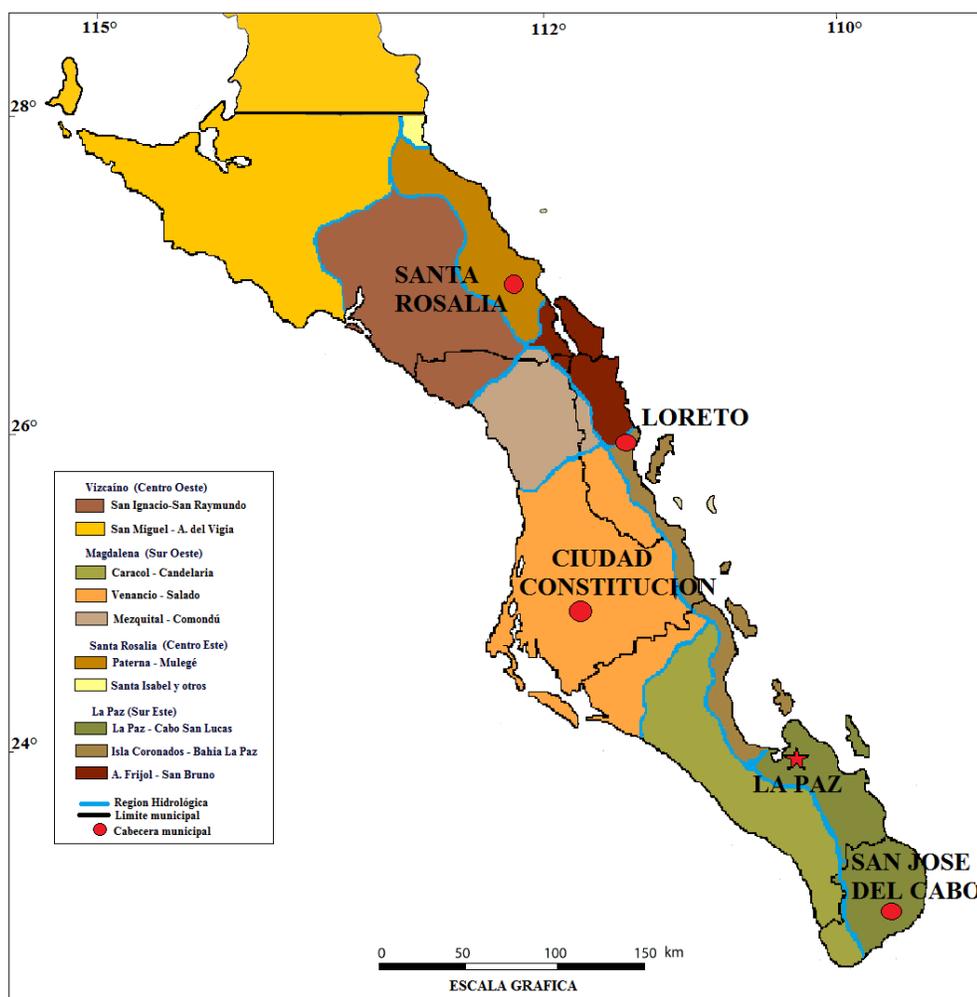


Figura 10. Regiones Hidrológicas del Estado de Baja California Sur. Tomado de Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2007)

I.2.7 Región hidrológica 6: La Paz

La Región Baja California Sureste comprende 11,623 km² de vertiente con drenaje hacia el Golfo, y va desde la cuenca de Mulegé hasta la cuenca en Cabo San Lucas. Se divide en cinco subcuencas (Figura 11) definidas por los arroyos El Cajoncito, La Huerta, La Ardilla, La Palma y El Novillo (INEGI, 2007).

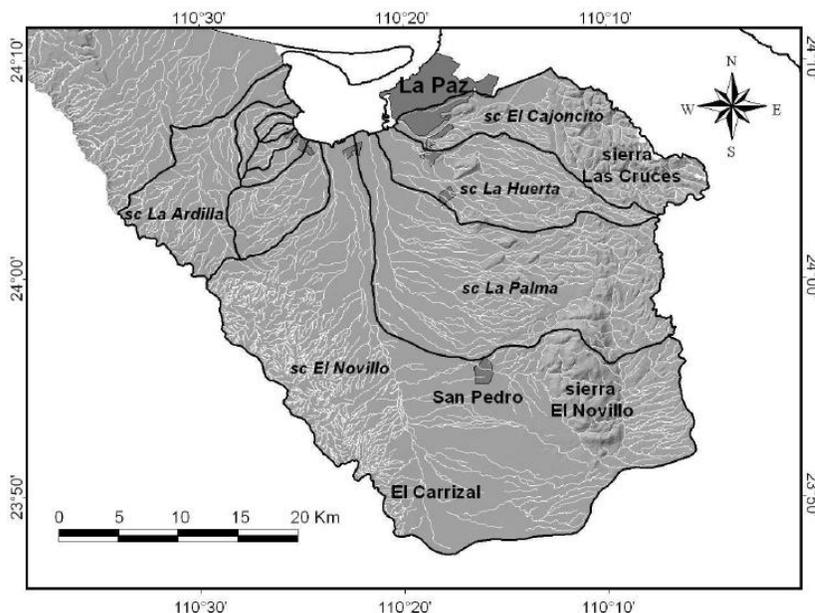


Figura 11. Cuencas y subcuencas hidrológicas del acuífero La Paz, B.C.S.

En la Sierra Las Cruces al este de La Paz, se generan varias cuencas pequeñas y el Arroyo el Cajoncito drena hacia y a través de La Paz. Sobre este arroyo se ubica la Presa La Buena Mujer, que controla parte de su cuenca y se localiza sobre rocas que muestran fallamiento. El Valle de La Paz, con superficie aproximada de 947 km², está asociado al graben de La Paz, por el cual circulan el Arroyo La Paz y La Palma. Sus afluentes descienden de las sierras localizadas al este, para después confluir en ángulo recto con las corrientes principales y desembocar en la Laguna La Paz (Flores Wolfskill, 1998).

I.2.8 Laguna La Paz

La laguna de La Paz cuenta con aproximadamente 45 km² de superficie y un volumen de 145x10⁶ m³ (Rodríguez Mesa, 1999). En su parte norte, se encuentra separada de la bahía por una barra arenosa denominada “El Mogote”. Los principales arroyos que desembocan en la laguna son: La Ardilla, San Pedro, El Novillo, El Cardonal, La Palma, Los Bledales y El Cajoncito (Figura 11 y Tabla I). Se le considera como una laguna costera cuya salinidad aumenta hacia el interior debido a que la evaporación supera el aporte de agua dulce y a la circulación y mezcla con el agua de la bahía de La Paz, especialmente en los meses más

calurosos. Por esta razón la salinidad es superior al promedio marino. La profundidad promedio de la laguna es de 7m y la porción interna de la laguna es la más somera, con profundidad de entre 2 y 6 metros (Espinoza, 1977).

Tabla I. Superficie y captación de agua de lluvia de las principales subcuencas de la cuenca de La Paz

Subcuencas	Superficie (km²)	Captación de precipitación (Mm³/año)	% del total
El Cajoncito	133.74	35.41	8.64
La Huerta	105.03	27.76	6.77
La Palma	277.38	90.55	22.09
El Novillo	589.24	218.18	53.21
La Ardilla	91.92	20.31	4.95
Otras pequeñas	77.70	17.79	4.34
Σ	1275	410	100

I.3 Justificación y objetivos

1.3.1 Justificación

Por tratarse de un acuífero libre costero, se considera que al ser mayor la extracción que la recarga se provoca la intrusión de agua de mar. Aunque existen diversos estudios del acuífero de La Paz donde se sugiere la evolución de la intrusión salina, no se cuenta con la evidencia suficiente para definir la fuente y/o causas que la provocan.

I.3.2 Objetivo General

Mediante la determinación de razones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isótopos estables, el desarrollo de modelos de mezcla y la comparación de índices hidrogeoquímicos, se pretende comprobar si la alta salinidad en el agua del acuífero costero de La Paz es el resultado de la intrusión de agua mar o si existe algún otro fenómeno de salinización del acuífero.

I.3.3 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar muestreos de agua subterráneas del acuífero de la Paz y de supuestas fuentes de recarga del acuífero.
- ✓ Muestreo de rocas que corresponden al material que forma la cuenca del acuífero .
- ✓ Preparación de muestras y de separación de Sr en agua y roca, con la resina Sr-spec®.
- ✓ Analisis de composiciones isotópicas de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ con espectrometría de masa para determinar la presencia de la posible intrusión marina.
- ✓ Determinar concentraciones de aniones y cationes en muestras de agua, para caracterizar la química del acuífero.
- ✓ Modelos geoquímicos e isotópicos ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{18}O , ^2H) para la cuantificación del posible aporte de agua de mar con modelos de mezcla.

Capítulo II

Marco Teórico

II.1 Hidrogeoquímica

La geoquímica del agua subterránea puede ayudar a identificar los orígenes y la historia del agua, ya que su composición química cambia a través de distintas reacciones con los minerales en la roca y los distintos ambientes con los cuales interactúa (Appelo & Postma, 1993). El agua subterránea se encuentra en la zona saturada y fluye hacia espacios con una presión mayor que la atmosférica. Esta agua se encuentra dentro de formaciones geológicas llamadas acuíferos, los cuales son lo suficientemente permeables para transmitir o permitir el paso de agua (Drever, 1997).

Los principales tipos de acuífero son los confinados y no confinados. El primero consta de una capa de agua que se encuentra entre dos capas de materiales impermeables, y el segundo no presenta una capa de confinamiento a nivel freático, es decir, donde la presión es igual a la presión atmosférica (Liu & Lipták, 2000). Los materiales más comunes de estos sistemas son arenas y gravas, que se encuentran en depósitos aluviales, dunas, planicies costeras y depósitos glaciales. También es posible encontrar areniscas gruesas no cementadas, lutita, caliza e inclusive rocas intrusivas como el granito (Drever, 1997).

Existen procesos naturales que controlan la calidad del agua subterránea. Sin embargo, el efecto de la contaminación antropogénica como fertilizantes o lluvia ácida han contribuido al deterioro del agua. Por lo tanto es importante entender los procesos que ocurren en el acuífero y así evaluar los efectos que causan las actividades humanas (Appelo y Postma, 1993).

II.1.1 El agua subterránea y su contaminación

Un contaminante se define como cualquier sustancia o material (físico, químico, biológico o radiactivo) ajeno al estado natural del agua subterránea. Pueden ser introducidos al medio por ocurrencia natural como por medio de la lixiviación de suelos o la mezcla con aguas de diferente composición química, o provenir de actividades humanas como la agricultura o descarga de desechos.

El uso de fertilizantes y pesticidas en la agricultura provocan la contaminación del agua. Los fertilizantes orgánicos e inorgánicos proveen ciertos nutrientes a la tierra como el nitrógeno, fósforo y potasio. Una porción de estos elementos lixivian a través del suelo, llegando hasta el nivel freático. En el caso del nitrógeno solo una porción es absorbida por el suelo y las plantas, y el resto se disuelve en el agua formando nitrato y amonio que son altamente solubles y provocan contaminación.

Las altas concentraciones de nitrógeno (N) y fósforo (P) en el agua afectan tanto a humanos como a animales. En los cuerpos de agua se presenta el fenómeno de eutrofización (aporte masivo de nutrientes inorgánicos en un ecosistema acuático), fomentando el crecimiento excesivo de algas y otras plantas acuáticas. En los humanos el exceso de nitrógeno en forma de nitratos en el agua ha sido ligado a casos de aborto y linfoma de Hodgkin's (Sparks, 2003)

Los principales componentes y bioproductos de pesticidas, herbicidas y fungicidas se degradan en el ambiente y persisten el tiempo suficiente para causar un impacto en el suelo y el agua subterránea (Atkinson et al. 1968). Los ejemplos más comunes de la contaminación antropogénica por descarga de desecho son: la lixiviación de tanques de confinamiento de productos derivados de petróleo y solventes; y la descarga de tanques sépticos.

Otros procesos que causan la contaminación del agua subterránea son: el intercambio entre acuíferos y la intrusión salina. En el primer proceso el factor principal es la conexión hidráulica entre dos acuíferos, donde los contaminantes son transferidos del acuífero contaminado al acuífero limpio. La intrusión salina sucede cuando el balance

hidrodinámico entre el agua dulce y el agua salada es alterado. También suele ocurrir intrusión marina cuando las barreras naturales que separan el agua dulce y salina son destruidas, ocasionando el avance de las mareas hacia el interior y su mezcla con agua dulce (Drever, 1997).

II.1.2 Diagramas de Piper

El diagrama de Piper es un gráfico compuesto por dos diagramas triangulares que describen las composiciones relativas de aniones y cationes (en porcentaje de mili equivalentes por litro) y un diagrama en forma de diamante que combina la información sobre la composición de cationes-aniones. Para cálculos electroquímicos las unidades utilizadas son equivalentes por litro (eq/L) o mili equivalentes por litro (meq/L). Un equivalente es esencialmente un mol de carga; estas unidades miden la concentración de las cargas asociadas con solutos iónicos y están relacionadas a la concentración molar (Fitts, 2002).

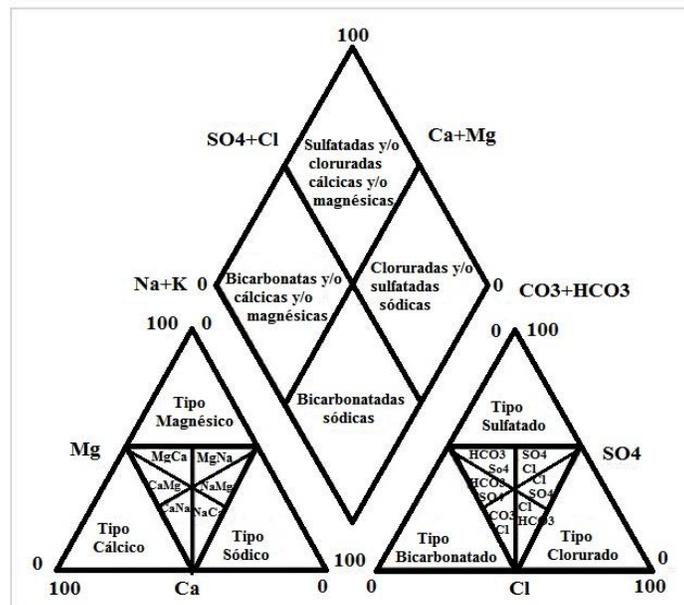


Figura 12. Diagrama de Piper y las principales facies hidrogeoquímicas

Para un muestra dada, primeramente se grafica la composición de cationes y aniones en el diagrama triangular. Después, los puntos de datos del catión y el anión que se encuentran en el triángulo, son proyectados a través de líneas paralelas hasta unirse en el diamante. En los vértices de los triángulos se definen aguas cálcicas, magnésicas, sódicas, cloruradas y se clasifica como agua mixta aquella que se grafica al centro del triángulo, ya que no existe un ion que predomine (Appelo y Postma, 1993).

II.1.3 Diagramas de Stiff

Los diagramas de Stiff son otra manera grafica de representar la química del agua (Figura 13). Se crea una figura poligonal de cuatro ejes paralelos horizontales que se extienden a lo largo de un eje vertical. Los cationes se grafican a la izquierda del eje vertical y los aniones del lado derecho.

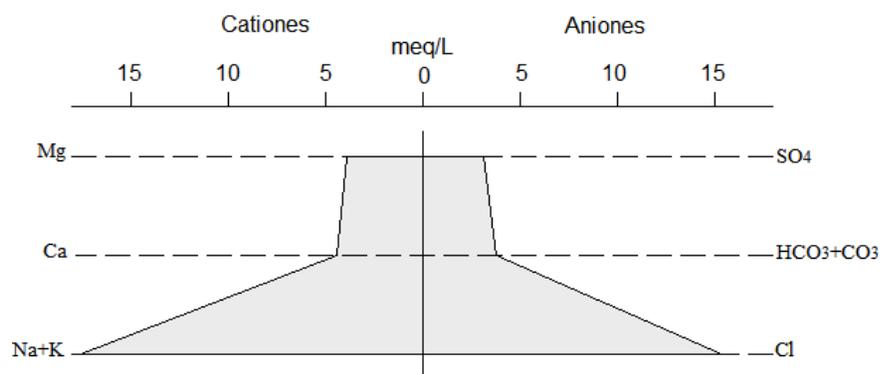


Figura 13. Diagrama de Stiff

Los diagramas son claramente distintivos al mostrar las diferencias o similitudes en la composición del agua analizada. El ancho de la figura del modelo da una aproximación de la fuerza iónica total (Hem, 1985). Una propiedad de estos gráficos es la tendencia para mantener su forma característica aunque la muestra se diluya, y así es posible rastrear cierto tipo de contaminación en el agua subterránea (Martínez et al. 2006)

II.1.4 Índices hidrogeoquímicos

Las aguas subterráneas salinas generalmente están dominadas por sales de cloruro, sulfatos y otros aniones como componentes menores. En estudios geoquímicos el cloro es considerado como un elemento conservativo y estable con estado de valencia -1 y no participa en ninguna reacción redox de importancia. Debido a que el cloruro no se elimina o se reemplaza significativamente por interacción con las rocas y no precipita en forma de sal hasta que alcanza concentraciones muy altas ($>16,000$ mg/l), su concentración en el agua es un indicador para el grado de evaporación.

Existen fuentes antropogénicas y naturales de cloro que afectan la salinidad del agua subterránea. Dentro de las primeras se tienen los desperdicios sépticos, plantas de tratamiento de agua, desechos industriales y fertilizantes, mientras que las fuentes naturales incluyen el Cl volcánogénico, la alteración o disolución de minerales que contengan cloro y la infiltración de agua de mar (Clark y Fritz, 1997).

La identificación de la fuente de salinidad por medio de la medición de la concentración de Cl⁻ no es certera. Sin embargo las relaciones Na/Cl, Ca/Cl y Br/Cl son muy útiles para diagnosticar las diferentes mezcla y procesos geoquímicos en la superficie. Por ejemplo, la relación Na/Cl se conserva durante la dilución de agua de mar, debido a la naturaleza conservativa de ambos iones en la mayoría de las aguas subterráneas. Similarmente el Br es un buen indicador de la salinidad del agua de mar ya que su relación iónica Br/Cl tiene un valor característico de 0.0034.

II.2 Isótopos radiogénicos

Los elementos son átomos del mismo número atómico y mismo número de protones. El número atómico corresponde al número de protones, que determina el comportamiento químico. La composición de un átomo o nucleído puede especificarse por medio su número de protones (Z) y neutrones (N), la suma de estos es igual al número de masa (A). Los isótopos son variedades de un mismo elemento con el mismo número de protones (Z) pero

diferente N (Bowen, 2005). Las variaciones de composición isotópica de ciertos elementos en materiales naturales, es el resultado de dos procesos diferentes:

Las variaciones de composición isotópica de ciertos elementos en materiales naturales, es el resultado de dos procesos diferentes:

1. Variación de isótopos radiogénicos: El decaimiento espontáneo de nucleídos radioactivos de ciertos elementos produce nucleídos estables (o radioactivos) de otros elementos. La acumulación de estos nucleídos radiogénicos a través del tiempo en los minerales, resulta en diferentes razones entre los isótopos radiogénicos y los no radiogénicos.

Muchos de estos nucleídos radioactivos ocurren en la naturaleza por diversas razones:

- No han decaído completamente, ya que sus tasas de decaimiento son muy lentas (^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{87}Rb , ^{40}K , etc).
- Por el decaimiento de padres longevos de ocurrencia natural (^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra , etc).
- Por reacciones nucleares ocurridas en la naturaleza (^{14}C , ^{10}Be , ^{32}Si , etc).

Las transformaciones espontáneas que ocurren en los núcleos dan lugar al fenómeno de radioactividad, estos decaen espontáneamente a través de diversos procesos como la emisión de partículas α - , β -, rayos γ - y captura de electrones. El decaimiento se detiene cuando los protones y neutrones remanentes forman un núcleo estable. Un cuarto grupo puede ser ahora encontrado en la naturaleza ya que han sido producidos artificialmente, como resultado de los reactores nucleares de fisión, pruebas de explosiones de fisión y dispositivos de fusión.

2. Variación en la abundancia relativa de isótopos estables no radiogénicos: (véase cap. II.3)

II.2.1 Sistema Rubidio-Estroncio

El rubidio (Rb) es un metal alcalino del grupo IA, que ocurre normalmente como Rb^+ , con un radio iónico de 1.48 Å similar al potasio (K^+) 1.33 Å. El Rb no forma minerales propios pero su abundancia es relativamente alta en minerales con potasio al cual sustituye. Algunos de estos minerales son las micas, feldspatos potásicos, minerales de arcilla y minerales ortoquímicos en evaporitas. El rubidio tiene dos isótopos de ocurrencia natural ^{85}Rb y ^{87}Rb con abundancias isotópicas de 72.1654% y 27.8346% respectivamente. De estos dos isótopos el rubidio- 87 es radioactivo y decae al estroncio-87 por emisión de una partícula β^- negativa, con una vida media de 48.8×10^9 años.

El estroncio (Sr) forma parte de los elementos alcalinotérreos del grupo IIA. Su radio iónico del Sr^{2+} (1.13 Å) es un poco más grande que el del calcio Ca^{2+} (0.99 Å), al cual puede reemplazar en minerales como la plagioclasa, apatito y aragonita. Este elemento tiene cuatro isótopos estables de ocurrencia natural ^{88}Sr , ^{87}Sr , ^{86}Sr y ^{84}Sr , con abundancias isotópicas aproximadas de 82.53, 7.04, 9.87 y 0.56%, respectivamente. En rocas carbonatadas forma minerales propios como la estroncianita (SrCO_3) y la celestita (SrSO_4) en ciertos depósitos hidrotermales. Las abundancias isotópicas del Sr son variable debido a la formación de ^{87}Sr por el decaimiento natural del ^{87}Rb . Por esta razón, la composición isotópica de Sr en una roca o mineral depende de la edad de Rb/Sr de esa roca o mineral.

Las razones Rb-Sr de las rocas ígneas más comunes son altamente variables y van desde 0.06 en rocas basálticas hasta 1.7 en granitos muy diferenciados con bajos contenidos de calcio. Aparentemente el Sr se concentra en plagioclasas cálcicas al inicio de la cristalización fraccionada, mientras que el Rb es remanente y se concentra en la fase líquida. Como resultado Rb/Sr del magma remanente gradualmente se incrementa durante el proceso de la cristalización fraccionada (Faure y Mensing, 2005)

II.2.2 Estroncio en los océanos

El estudio de la composición isotópica del estroncio en los océanos es indicativa de cómo los procesos geoquímicos en la superficie de la tierra afectan la distribución de Rb y Sr, que

entran en el sistema geoquímico de transporte cuando son liberados en la solución por meteorización química de los minerales en los que se encuentran.

La concentración de Sr se relaciona con la salinidad del agua de mar a profundidades mayores a 1500 m, por medio de la ecuación propuesta por Brass y Turekian (1972):

$$\text{Sr (ppm)} = 0.221 \pm 0.0010 \text{ salinidad (\text{‰})} - \text{Océano Atlántico}$$

$$\text{Sr (ppm)} = 0.220 \pm 0.0026 \text{ salinidad (\text{‰})} - \text{Océano Pacífico}$$

De acuerdo con estas ecuaciones, la concentración estándar de estroncio en el Océano Atlántico con una salinidad de 35‰ es de 7.74 ppm. La salinidad y la concentración de Sr en la superficie del agua de los océanos disminuye en respuesta a la dilución con agua meteórica o proveniente de ríos y glaciares.

La composición isotópica en el mar ha sido medida por varios investigadores (ej: Burke et al. 1982; DePaolo et al. 1985; Asmerom et al. 1991; Faure y Mensing, 2005); de todos estos estudios el promedio de la razón isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el mar y en carbonatos marinos en el presente es prácticamente constante:

$$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} (\text{océanos}) = 0.70918 \pm 0.00001$$

El tiempo de homogeneización del océano en comparación con el tiempo de residencia del Sr en el sistema es relativamente largo (5.0×10^6 años; Taylor y McLennan, 1985). La razón isotópica del agua de mar refleja una mezcla de Sr radiogénico derivado de los continentes (mas Sr radiogénico) y Sr no radiogénico proveniente del volcanismo basáltico en el piso oceánico (poco Sr radiogénico) El valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en el agua de mar ha variado en el pasado en escalas de tiempo geológicas, incrementándose de 0.7077 a principios del terciario hasta el valor actual (Drever, 1997).

La evolución en tiempo del Sr en los océanos es un registro de toda la actividad geológica de la tierra en escala global. Las fluctuaciones en la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en los océanos a lo largo

del tiempo fueron causadas por los cambios en los aportes de fuentes con diferentes composiciones isotópicas de Sr que entran en los océanos:

Para el Fanerozoico la composición isotópica de Sr del mar se puede interpretar como el resultado de una mezcla de 3 fuentes de Sr. Estas entran a los océanos principalmente por descarga de agua de ríos y flujos termales o por la interacción de agua de mar con rocas volcánicas. Su variación a lo largo del Fanerozoico pueden apreciarse en la Figura 14. El modelo propuesto por Faure (1977) sugiere que las principales fuentes son:

1. Rocas de composición silica en la corteza continental enriquecidas con ^{87}Sr radiogénico debido a su edad y su alta Rb/Sr
2. Rocas volcánicas derivadas del manto a lo largo de dorsales oceanicas, arcos de isla, islas y mesetas de lava en los continentes
3. Calizas marinas de edades del Paleozoico, Mesozoico y Cenozoico.

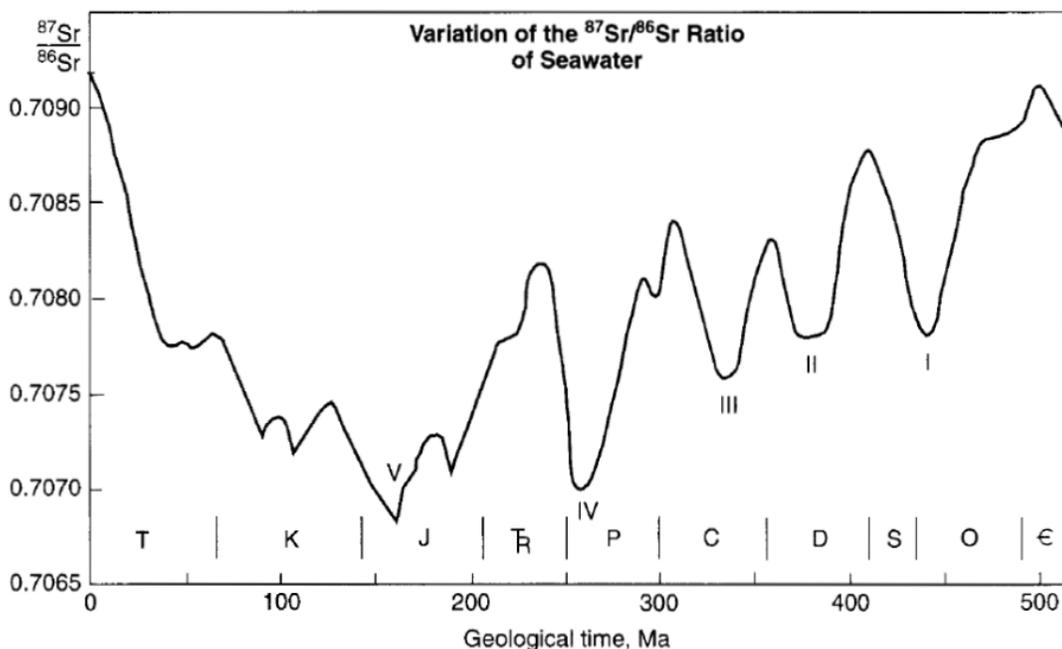


Figura 14. Curva de evolución isotópica de Sr en el océano (Faure y Mensing, 2005)

Por lo tanto, la razón isotópica en el agua de mar puede ser representada por la ecuación:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{sw} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_s s + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_v v + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_m m \quad (1)$$

En donde la fracción de Sr se deriva de: s= rocas de composición silica, v= rocas máficas volcánicas del Mesozoico y Cenozoico, m= disolución de rocas marinas carbonatadas, con razones isotópicas aproximadas (Faure y Mensing, 2005). Las relaciones isotópicas de los principales reservorios son:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_s = 0.720 \pm 0.005$$

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_v = 0.704 \pm 0.002$$

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_m = 0.708 \pm 0.001$$

II.3 Isótopos estables

Ciertos elementos tienen varios isótopos naturales estables. La diferencia en masa entre un isótopo y otro provoca efectos isotópicos ya que la energía de vibración y por ende la energía de disociación depende de la masa. Como consecuencia, reacciones químicas o procesos fisicoquímicos (e.g. evaporación, condensación, difusión) ocurren más lento con un isótopo pesado, provocando efectos isotópicos cinéticos, mismos que dependen de la temperatura de tal manera que entre a mayor temperatura menor efecto isotópico. Dichos efectos son mayores entre más grande sea la diferencia de la masa entre un isótopo y otro, por lo cual los isótopos estables de los elementos ligeros (como $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) son los más usados (Faure & Mensing, 2005). Para elementos pesados tal como Sr los efectos isotópicos en sistemas naturales son prácticamente despreciables ya que la diferencia entre ^{87}Sr y ^{86}Sr es mucho menor.

En estudios hidrogeológicos los isótopos estables (no radiogénicos) más usados son los de oxígeno ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) e hidrógeno (D/H).

II.3.1 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ y D/H

El oxígeno es el elemento más abundante en la corteza terrestre, cuenta con tres isótopos estables: $^{16}\text{O} = 99.763\%$, $^{17}\text{O} = 0.0375\%$ y $^{18}\text{O} = 0.1995\%$. Los más abundantes son ^{18}O y ^{16}O . El hidrógeno cuenta con dos isótopos estables de abundancia relativa $^1\text{H} = 99.9852\%$ y $^2\text{H} = 0.0148\%$; este último escrito comúnmente como ‘‘D’’ del nombre deuterio. Existe un átomo de deuterio por cada 6700 átomos de hidrógeno en la hidrosfera.

Se utiliza la notación ‘‘ δ ’’ ya que estas composiciones isotópicas expresan la diferencia entre un estándar establecido y las relaciones medidas en las muestras (Clark y Fritz, 1997). El estándar adoptado hasta 1976 fue SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) que representan un promedio del agua del océano. (Bowen, 1994). En septiembre de 1976, durante la reunión sobre las normas de isótopos estables y de intercalibración de la hidrología y geoquímica celebrada en Viena, se decide utilizar VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*). El estándar proviene de una mezcla de aguas oceánicas destiladas, colectadas en diferentes sitios alrededor del mundo, con razones isotópicas $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (2005.2 \pm 0.45) \times 10^{-6}$ y $^2\text{H}/^1\text{H} = (155.76 \pm 0.05) \times 10^{-6}$ (Clark y Fritz, 1997). Entonces el valor δ se define como:

$$\delta = \frac{(R_{\text{muestra}} - R_{\text{estandar}})}{R_{\text{estandar}}} 1000 \quad (2)$$

en donde R_{muestra} es la razón isotópica medida en la muestra y R_{estandar} es la razón isotópica del estándar. El valor δ generalmente está dado en ‰.

Las propiedades químicas de un elemento están determinadas por su número atómico, por lo que el comportamiento químico de los diferentes isótopos es casi idéntico. Sin embargo, existen pequeñas diferencias que se deben únicamente a las diferencias en masa, estas

diferencias son significativas sólo entre los isótopos de elementos ligeros, donde la diferencia de masa es una parte importante de la masa total del átomo.

El fraccionamiento isotópico es el proceso que provoca diferencias en las razones isotópicas a ciertas fases y puede ser causado por procesos químicos, como la reacción entre un sólido y la solución, o por procesos físicos como evaporación y difusión. El factor de fraccionamiento “ α ” se define como la relación entre las proporciones isotópicas de las diferentes fases o componentes (A y B) de un sistema, que está en equilibrio según.

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} = \frac{1 + \frac{\delta_A}{1000}}{1 + \frac{\delta_B}{1000}} \quad (3)$$

II.3 2 Efectos cinéticos

En los sistemas hidrológicos el proceso más importante es el fraccionamiento isotópico entre vapor y líquido durante la evaporación y la condensación. La presión del vapor es mayor para los isótopos más ligeros y menor para los isótopos más pesados en este caso, el deuterio (D) y ^{18}O . Cuando el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio, el vapor es isotópicamente más ligero con respecto a D/H y $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, por lo tanto el vapor de agua en la atmósfera es isotópicamente más ligero que el agua en el océano. Si la evaporación es rápida, el fraccionamiento entre el líquido y el vapor es mayor que el valor de equilibrio (Dansgaard, 1964).

II.3.3 Fraccionamiento Rayleigh

Para procesos como la evaporación y condensación se aplican los principios de fraccionamiento Rayleigh (Figura 15). Es un proceso en donde el material es retirado progresivamente de un sistema sin reequilibrio posterior. Por ejemplo, si la lluvia de $\delta^{18}\text{O} = -3\text{‰}$ forma vapor de $\delta^{18}\text{O} = -13\text{‰}$, el ^{18}O se elimina selectivamente de la fase de vapor.

Mientras la lluvia continúa cayendo, el $\delta^{18}\text{O}$ del vapor será cada vez más negativo. La diferencia entre el vapor y el líquido se mantendrá alrededor del 10‰, por lo que la lluvia será progresivamente más ligera en $\delta^{18}\text{O}$.

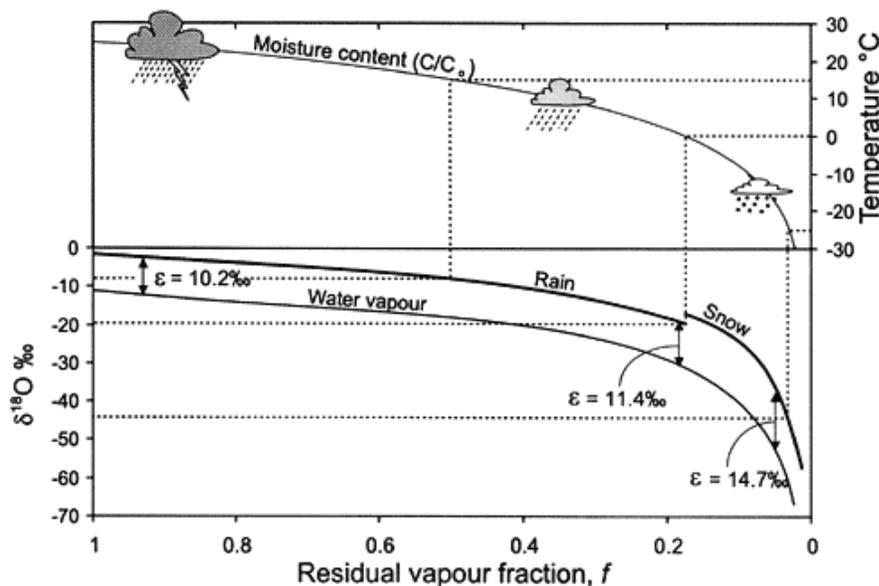


Figura 15. Cambios en el contenido ^{18}O de la lluvia de acuerdo al fenómeno de fraccionamiento Rayleigh. A una temperatura de 0°C , el fraccionamiento entre la nieve y el vapor de agua reemplaza el fraccionamiento lluvia-vapor. La línea punteada une la $\delta^{18}\text{O}$ de la precipitación con la temperatura de condensación (Clark y Fritz 1997).

II.4 Isótopos estables aplicados a procesos hidrogeológicos

Los isótopos ambientales contribuyen a diversas investigaciones relacionadas a la geoquímica y la hidrogeología. Además de proporcionar información sobre la procedencia y edad del agua, también puede ser indicativa de su calidad, la evolución geoquímica, procesos de recarga, interacción agua-roca, el origen de la salinidad y procesos contaminantes. La composición de isótopos estables del agua se ve modificada por procesos meteóricos; el agua de recarga tiene una firma isotópica característica que sirve como trazador natural para la procedencia del agua subterránea (por ejemplo: la altura, distancia al mar, etc.).

Los isótopos de H, C, N, O y S tienen aplicaciones en el estudio sistemas hidrológicos, geológicos y biológicos. Los isótopos estables de estos elementos sirven como trazadores de agua, carbono y el ciclo de nutrientes y solutos. Debido a que son elementos ligeros, la diferencia de masa relativa entre sus isótopos son grandes, lo cual conlleva a niveles altos de durante las reacciones químicas y físicas (Clark y Fritz, 1997).

II.5 Teoría de mezclas

En la superficie de la tierra una mezcla de dos o más componentes (end members) con diferente composición química o isotópica es el resultado de diferentes procesos geológicos naturales. Un ejemplo común se observa cuando dos masas de agua distintas entran en contacto en los estuarios, arroyos, lagos, etc. Las mezclas también suceden durante la interacción agua-roca, incluso en magmas o partículas de minerales detríticos depositados en una cuenca. En todos estos casos la composición química e isotópica de la mezcla se puede calcular de manera simple por medio de los modelos de mezcla.

II.5.1 Mezclas binarias

La concentración de cierto elemento conservativo (X) en una mezcla binaria de las componentes (A) y (B) depende de la concentración de ese elemento en cada componente y la cantidad de la componente respectiva (f). Por esto la concentración del elemento (X) en la mezcla (M) de las componentes (A) y (B) es calculada como:

$$X_M = X_A f_A + X_B (1 - f_A) \quad (4)$$

En casos donde el elemento (X) en las componentes (A) y (B) no solo tiene diferentes concentración, sino que también diferente composición isotópica y ambas deben de ser tomadas en cuenta en la mezcla (M). Para el caso en que las componentes contienen Sr con diferentes concentraciones y razones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ la ecuación se reescribe de la siguiente manera (Faure y Mensing, 2005):

$$\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}}_M = \left[\left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_A f_A \left(\frac{\text{Sr}_A}{\text{Sr}_M} \right) + \left(\frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_B \right] (1 - f_A) \left(\frac{\text{Sr}_B}{\text{Sr}_M} \right) \quad (5)$$

Esta ecuación contiene tres factores distintos: el primero (f_A) y $(1-f_A)$ que expresan las abundancias de las componentes (A) y (B), mientras que Sr_A/Sr_M y Sr_B/Sr_M son las fracciones de estroncio (Sr) en la mezcla contribuidas por las componentes (A) y (B) respectivamente y la razón ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$ de cada componente .

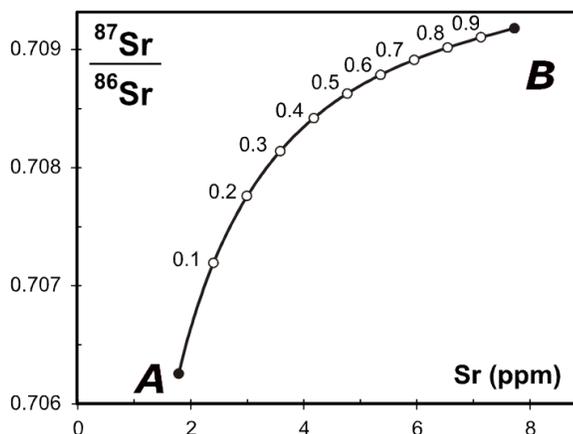


Figura 16. Hipérbola formada por la mezcla de dos componentes A y B con diferentes concentraciones de Sr y razones isotópicas ${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$

En estudios de masas agua, en un sistema fluvial los miembros finales generalmente son:

- i. Muestras de aguas río arriba con poca entrada de agua subterránea.
- ii. Agua subterránea.
- iii. Muestra de agua río abajo que es una mezcla de (i) y (ii) (Faye et al. 2005; Negrel et al. 2005).

La curva de mezcla teórica puede ser usada para modelar el cambio en la firma isotópica de Sr del agua subterránea, ya que va adquiriendo estroncio de los materiales del acuífero a lo largo del patrón de flujo. El modelo puede ser comparado con las razones isotópicas y

concentraciones observadas actualmente para evaluar si describe lo que actualmente ocurre en el acuífero. En el caso del estroncio (Sr) los miembros finales tienen diferente concentración de Sr y razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y se comportan de manera conservativa durante la mezcla y no son afectadas por procesos de precipitación y/o disolución (Flecker et al. 2002).

II.6 Salinidad en el agua

La salinidad se puede describir como la masa total en gramos por kilogramo de todas las sustancias disueltas en el agua. La salinidad está relacionada al mineral que la contiene o los sólidos disueltos que se encuentran en el agua.

Desde una perspectiva histórica, el agua salada en zonas costeras era identificada como la fuente inicial del incremento de la salinidad en sistemas de aguas subterráneas. Sin embargo, existen otras fuentes potenciales para la salinidad del agua (Atkinson et al. 1986). Por ejemplo, el uso del agua para irrigación resulta en una alta evaporación y en un aumento en la concentración de sodio, ya que el agua evapora rápidamente hacia la atmósfera causando deposición de sales en el suelo. Otros procesos que pueden incrementar el contenido de sales en el agua son los siguientes:

- Evaporación y concentración/precipitación de sales disueltas
- Disolución de sales
- Mezcla con agua de mar reciente
- Mezcla con agua connata
- Exhalaciones volcánicas
- Hiperfiltración

La evaporación del agua de mar ha sido ampliamente estudiada para entender el origen de los depósitos de sal antiguos, ya que se remueven moléculas de agua y se concentran los solutos. (Appelo y Postma, 1993). En el presente las salmueras resultantes de la evaporación directa del agua de mar son muy raras. El agua de mar en la superficie

(excepto en regiones polares) esta sobresaturada con respecto a calcita y aragonita; y el carbonato de calcio comienza a precipitar poco después que comienza la evaporación. La precipitación del carbonato de calcio elimina prácticamente toda la alcalinidad y el calcio se acumula en la solución residual, al final después de que el 80% del agua se ha eliminado por evaporación, el yeso empieza a precipitar (Drever, 1997).

II.6.1 Salmueras

El agua de poro de rocas sedimentarias profundas en general es salina y se conocen como salmuera. Hitchon et al. (1969) postuló que el agua inicial en las salmueras era agua de mar atrapada al momento de la depositación, pero la mayoría de esta ha sido reemplazada por agua meteórica, pero los solutos han sido retenidos por la membrana de filtración. Además de este proceso, existen otros que contribuyen a la salinidad de las salmueras:

1. Disolución de halita: El incremento en la proporción de Na^+ y Cl^- en relación al agua de mar se atribuye a la disolución de halita de evaporitas marinas.
2. Dolomitización: Concentraciones altas de Ca^{2+} y bajas de Mg^{2+} en relación al agua de mar son en general características de las aguas salinas.
3. Reducción sulfato bacteriana: Las bajas concentraciones de los sulfatos son generalmente atribuidas a la reducción del sulfato. Existe la posibilidad de que el sulfuro faltante podría estar presente como piritita en lugar de H_2S .
4. Precipitación de la anhidrita: La solubilidad de la anhidrita (CaSO_4) disminuye al aumentar la temperatura. La combinación de elevadas concentraciones de calcio y altas temperaturas dan como resultado la precipitación de la anhidrita.
5. Reacciones diagenéticas de los silicatos: La conversión de minerales arcillosos de la esmectita a ilita y la formación de clorito, afecta la composición del agua, y libera agua presente en capas intermedias de la esmectita.

6. Intercambio catiónico: Los cambios en la temperatura y la composición del fluido causan una redistribución de los iones de la solución e intercambia sus sitios en los minerales arcillosos y óxidos (Drever,1997)

II.6.2 Aguas no meteóricas

Existen otro tipo de aguas que no tienen un impacto en la química del agua en superficie, pero su efecto acumulativo en el transporte de solutos suele ser importante a través del tiempo geológico. Cuando el sedimento es depositado y después enterrado, el agua atrapada en los granos se llamara "connata". Generalmente es imposible determinar si el agua en los poros del sedimento antiguo es agua del momento de la deposición. Otro tipo de agua se observa cuando la roca se ve sometida a procesos de meteorización química que forman minerales arcillosos que contienen agua químicamente combinada con su estructura mineral. Estos sedimentos con minerales arcillosos se convierten en rocas sedimentarias cuando están expuestos a altas temperaturas y presión, transformándose en rocas metamórficas. Durante el metamorfismo, los minerales arcillosos se van deshidratando en diversas fases hasta que el agua queda expulsada de la roca y se le llama metamórfica. A medida que el agua migra hacia la superficie se mezcla con agua meteórica y es difícil su caracterización (Drever, 1997).

Capítulo III

Metodología

Para este estudio, se llevó a cabo un muestreo en el Valle de La Paz en el cual se recolectó 19 muestras de agua de pozos localizados en la ciudad de La Paz y en la cuenca sedimentaria. El muestreo se realizó del 21 al 26 de febrero de 2011 en temporada seca. Debido a las condiciones climáticas secas de la región, no fue posible tomar muestras de agua de aporte naturales.

Previo al muestreo se realizó la limpieza del material para química e isótopos en el laboratorio de Hidrogeoquímica y laboratorio de Ultralimpio de CICESE. Una vez obtenidas las muestras se filtraron y acidificaron para su análisis químico (Apéndice I).

III.1 Química

III.1.1 Cationes

Se midieron las concentraciones de elementos mayores en la muestra (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), así como elementos de interés para este estudio (Sr^{2+}) mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo, con el equipo ICP-AES Liberty 110, en el CICESE.

El ICP se basa en un plasma de alta temperatura (7000 K), el cual ioniza la muestra y se reduce el efecto de interferencias químicas debido a los enlaces moleculares que no se destruyen por otra fuente de calor. En un ICP-AES, el plasma excita a los iones, emitiendo radiaciones electromagnéticas con longitudes características, las cuales son dirigidas a un detector a través de difractores ópticos, y va midiendo la longitud de onda e intensidad, lo que permite conocer la identidad y la concentración de cada elemento (Nölte, 2003).

Se realizaron diluciones 1:20 a muestras con altas concentraciones de Na^+ y Ca^{2+} . La calibración del ICP-AES se llevó a cabo mediante estándares de laboratorio preparados con reactivos marca FISHER, con concentraciones del elemento de interés de $\sim 1000 \pm 3$ ppm.

Las soluciones estándar preparadas varían de acuerdo al catión a analizar: de 25, 50 y 100 ppm para Na y Ca, 1, 5, 10 ppm para Mg y K y 1, 2.5 y 5 ppm para Sr. El resultado de la calibración no se acepta, si está por debajo de 0.99 de la correlación entre los tres estándares de calibración. Como control de calidad, por cada cinco muestras se analizó un estándar.

III.1.2 Aniones

Las concentraciones de los aniones fueron determinados con el cromatógrafo de iones ICS-2000 DIONEX *Ion Chromatographer*, realizando mediciones de 11 minutos de integración y utilizando como fase móvil una solución de hidróxido de sodio 4mM (mili molar o mili moles/litro) . Se lograron detectar aniones mayores (Cl^- , SO_4^{2-}) y otros importantes para este estudio (HCO_3^- , CO_3^{2-} , Br^- , NO_2^-). Las muestras consideradas como muy saladas se diluyeron 1:20 para su análisis.

Para el análisis isotópico se realizó la limpieza del material y filtración de las muestras en el Laboratorio de Ultralimpio. También fueron procesadas dos muestras de roca para su análisis total (Apéndice I).

III.2 Composición isotópica de Sr y dilución isotópica

III.2.1 Pesado de la muestra y adición de spike

Ya que se tiene la muestra filtrada se procede a pesar la cantidad de muestra que se necesita y la adición del spike Combi C3, que contiene 2.25 ppm de Sr con 99.89% del isótopo ^{84}Sr ($^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 1697.793$). Los datos obtenidos se vacían en los formatos de laboratorio,

facilitando el proceso el proceso de pesado y a la obtención de los datos que se utilizarán en el cálculo de las concentraciones de Sr en las muestras. El pesado de las muestras se realiza en una balanza analítica Sartorius de ± 0.01 mg de precisión (5 dígitos), realizando el siguiente proceso:

1. Para determinar la cantidad de spike que se debe a agregar a cada muestra, de acuerdo con la concentración de Sr esperada, se procede de la siguiente manera:
 - a) Con base en análisis anteriores (Lara-Valenzuela, 2011) se asume como aproximación que para cada 1 mS de conductividad la muestra tenga ~ 0.3 ppm de Sr
 - b) Con las concentraciones aproximadas de Sr se calcula la cantidad total (μg) de Sr esperada en 10, 20 ó 50 ml, respectivamente.
 - c) La cantidad esperada de Sr se multiplica por los μg de ^{84}Sr y ^{86}Sr presentes en $1\mu\text{g}$ de Sr.
 - d) Como meta se quiere aumentar la razón $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de ~ 0.05 (razón natural) a ~ 0.08 , se multiplica el ^{86}Sr por 0.08 para encontrar la cantidad necesaria de ^{84}Sr .
 - e) A lo anterior se le resta la cantidad de ^{84}Sr original de la muestra, calculada en b); con este paso conocemos el ^{84}Sr a adicionar del spike.
 - f) Por último, para conocer los gramos de spike a agregar dividimos el ^{84}Sr a adicionar entre la concentración de ^{84}Sr en el spike.
2. Se pesa la botella de spike y se anota el peso en la libreta de registro de spikes; de esta forma puede apreciarse si han ocurrido pérdidas causadas por evaporación de la solución, la cual a su vez produce un aumento en la concentración de Sr en el spike.
3. Se tira la primera gota de spike para evitar contaminación.
4. Se seleccionan vasos de Teflón® con capacidad de 30 y 50 ml, dependiendo de la cantidad a pesar y, conforme se van utilizando, cada vaso se marca (tres veces) con el código de química correspondiente: dos veces en el vaso y una vez en la tapa de parafilm (encargada de proteger el vaso de la contaminación del exterior).
4. Se pesa el vaso con la tapa de parafilm.

5. Se agrega el spike con un gotero (1 gota ~ 0.04 g), se tapa el vaso y se pesa.
6. Se agrega la muestra, se tapa el vaso y se vuelve a pesar.
7. Se pesa nuevamente la botella de spike.
8. Para cada muestra se repiten los pasos 2 a 6.
9. Al terminar la sesión de pesado, se anota el peso de la botella de spike en la libreta de registro.

Junto a la balanza se encuentra un pequeño ventilador antiestático en donde se expone unos segundos el vaso de Teflón[®] a fin de eliminar la estática.

III.2.2 Cromatografía de extracción (EXC)

Es necesario realizar la separación de Sr previo a la medición por espectrometría de masas, ya que de los cuatro isótopos de Sr, el de masa 87 proviene del decaimiento del Rb⁸⁷, por lo que al medir puede provocarse interferencia isobárica. Para separar el Sr se realizó la cromatografía de extracción (EXC) que consta de tres etapas: preparación de la resina, preparación de muestras de agua y preparación de columnas de intercambio catiónico.

La EXC se lleva a cabo en columnas de teflón con capacidad de ~ 3 ml. Esta técnica combina el uso de una columna cromatográfica con la selectividad de la extracción líquido-líquido; la parte inferior de las columnas está rellena de la resina Sr-Spec[®] encargada del intercambio catiónico. La cualidad de esta resina es su preferencia de Sr sobre los demás cationes, en especial sobre el Rb, que produce interferencias isobáricas en las mediciones.



Figura 17. Columnas Sr-Spec®

La resina Sr-Spec® retiene los cationes de la muestra hasta que la fase móvil de HNO_3 los remueve selectivamente, a medida que disminuye la concentración del ácido los cationes van saliendo paulatinamente. Finalmente solo queda el Sr y sale de la columna utilizando agua MQ.

III.2.3 Dilución isotópica

La dilución isotópica es un método para determinar la concentración de un elemento dado con un espectrómetro de masas. El enfoque es determinar la composición isotópica de cierto elemento en una mezcla de una cantidad conocida de un trazador isotópico (de preferencia monoisotópico) o "spike" con una cantidad desconocida del elemento en cuestión. El "spike" es una sustancia artificialmente enriquecida con unos de los isótopos de ocurrencia natural del elemento de interés.

Por lo tanto, cuando una cantidad conocida de la muestra es mezclada con una cantidad conocida de spike, la composición isotópica de la mezcla puede ser utilizada para calcular la concentración del elemento en la muestra. El análisis de dilución isotópica es aplicable a todos los elementos que tienen dos o más isótopos de ocurrencia natural.

La mezcla del elemento con composición isotópica natural y el spike es analizada en un espectrómetro de masas para determinar su composición isotópica y en particular la relación entre spike y natural . El resultado se expresa en términos de relaciones entre abundancias de dos isótopos y se emplean para calcular la concentración del elemento en cuestión. Si R es la relación de las abundancias de dos isótopos A y B de un elemento y N y S los números de átomos del elemento natural y el spike respectivamente en una mezcla, entonces se tiene:

$$R_m = \frac{Ab_N^A N + Ab_S^A S}{Ab_N^B N + Ab_S^B S} \quad (6)$$

En donde Ab_N^A es la abundancia del isótopo A en el elemento natural, y R_m es la razón de los isótopos A y B en la mezcla. Dado que R_m es medida, solo queda la variable N como desconocida, por lo que la ecuación se reescribe así:

$$N = S \frac{Ab_S^A - R_m Ab_S^B}{R_m Ab_N^B - Ab_N^A} \quad (7)$$

La conversión de N y S a pesos se obtiene dividiendo entre el numero de Avogrado, N_A y multiplicando por sus respectivos pesos atómicos, W_N y W_S ; entonces N_w y S_w son los pesos del elemento natural y el spike, respectivamente. Sustituyendo las variables en la ecuación anterior, se tiene:

$$N_w = \frac{S_w W_N}{W_S} \left[\frac{Ab_S^A - R_m Ab_S^B}{R_m Ab_N^B - Ab_N^A} \right] \quad (8)$$

En donde N_w y S_w son los pesos del elemento normal y el spike en la mezcla en sus respectivas unidades. La concentración del elemento normal en la solución es obtenida al dividir N_w entre el peso o el volumen de la solución de la muestra.

La masa atómica natural de la muestra (WN) se calcula normalizando los isótopos naturales a ^{88}Sr al multiplicar la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (obtenida por TIMS) y la razón natural $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.0565) por la razón constante $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (0.1194), sumando las razones normalizadas ($^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} + ^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} + ^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} + ^{88}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$) que equivalen al 100% de los isótopos presentes en la muestra, con lo que se calculan las abundancias de cada isótopo y se hace una sumatoria de la multiplicación de cada una de las abundancias por la masa atómica del isótopo correspondiente.

La masa atómica del spike (WS), equivale a la sumatoria de las abundancias de cada isótopo en el spike, multiplicadas por sus respectivos pesos atómicos. La masa de Sr en spike (SW) se obtiene multiplicando la concentración del spike ($\mu\text{g/g}$) por su peso (g), ambos conocidos. (Dickin, 2005).

III.2.4 Preparación de resina

1. Se vierte con cuidado suficiente resina para cubrir el fondo de una piseta de Teflón® (PFA) de 125 ml.
2. Se lava la resina, llenando la mitad de la piseta con ácido HNO_3 ~8N y después de una hora se decanta la mayor cantidad de ácido una vez que la resina precipitó.
3. Se repite la operación anterior una vez más.
4. Ahora se procede a llenar la piseta con MQ esperando a que la resina se asiente, para después decantar. Se repite este paso 5 veces más.
5. Finalmente se agrega MQ (hasta un cuarto del volumen de la piseta) y la resina queda lista para su uso.

III.2.5 Preparación de Muestras de Agua (con Spike)

1. Evaporar en su totalidad las muestras sobre una placa caliente (90 °C)
2. Añadir a las muestras suficiente cantidad de HNO_3 ~0.3 N para cubrir el fondo del vaso y enseguida, dependiendo de la procedencia de la muestra (si al filtrar presento residuos

orgánicos), agregar de 5 a 10 gotas de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) concentrado, agitando un poco.

3. Evaporar nuevamente en su totalidad; si alguna muestra burbujea se repite la adición de HNO_3 ~0.3N y peróxido
4. Agregar HNO_3 concentrado doble destilado, cubriendo el fondo del vaso
5. Limpiar los tubos de centrifugado con HNO_3 ~3N.
6. Calentar muestras hasta evaporación total.
7. Agregar a cada muestra 1 ml de HNO_3 ~8N, doble destilado, agitar un poco y colocarlas sobre la placa caliente hasta que estén disueltas completamente.
8. Después de desechar el ácido para limpieza de los tubos de centrifugado, se enjuagan dos veces con MQ y se transfieren las muestras correspondientes de los vasos de Teflón®.
9. Centrifugar durante 30 minutos a 10,000 revoluciones.

III.2.6 Preparación de Columnas de Resina Sr-Spec®

1. Preparar el soporte para colocar las columnas, sacar las columnas del ácido HNO_3 , enjuagar las columnas con agua MQ.
2. Tomar las columnas por su extremo más delgado con pinzas de plástico y forzar agua MQ a través de la frita de Teflón®
3. Cuando el nivel del agua de la columna haya bajado hasta cerca de la base de la columna superior, agregar un pequeño chorro de resina Sr-Spec de la piseta previamente agitada.
4. Agregar suficiente solución de Sr-Spec para llenar la columna inferior hasta una altura de ~23 mm (el exceso de resina se retira con MQ y una pipeta Pasteur limpia).
5. Permitir que drene y observar que drene libremente; si no dreña libremente, revisar la presencia de burbujas en la columna inferior (las burbujas se deben eliminar con una pipeta Pasteur ya que obstruyen el funcionamiento de la columna).

6. Colocar cuidadosamente las columnas en su soporte y no tocar la punta de la columna; colocar vasos de precipitado de vidrio bajo las columnas para recibir el efluente.
7. Llenar la columna con agua MQ (~3 ml) para enjuagar y dejar asentar la resina. Y se repite este paso una vez más.
9. Llenar $\frac{1}{2}$ parte de la columna (~1.5 ml) con HNO_3 3N para lavar la resina.
10. Enjuagar con agua MQ (~3 ml).
11. Acondicionar la columna agregando aproximadamente $\frac{1}{2}$ parte de volumen (~1.5 ml) de HNO_3 ~8N (todo este efluente se desecha, para cargar la muestra).
12. Con una pipeta limpia, cargar la muestra previamente disuelta en 1ml de HNO_3 ~8N sin tocar los bordes de la columna directamente al centro.
13. Agregar un poco de HNO_3 concentrado a los recipientes de Teflón® de 3 ml y llevarlos a la parrilla caliente de 10-20 minutos para limpiarlos antes de recibir en ellos el estroncio.
14. Eluir con 0.6 ml de HNO_3 ~8N
15. Eluir con 2.5 ml de HNO_3 ~3N
16. Eluir con 0.3 ml de HNO_3 ~0.3N
17. Se enjuagan los recipientes de teflón de 3 ml con agua MQ, colocándolos debajo de las columnas, con su número de química correspondiente
18. Colectar el Sr con 3ml de agua MQ
19. Evaporar la muestra en su totalidad hasta que esta se concentra en forma de sal (SrNO_3). Tapar los vasos con parafilm y marcar el parafilm con el número de química.
20. Quitar la resina Sr-Spec usada de las columnas forzándola hacia afuera con agua MQ a chorro directo, dirigiendo el agua por la parte más angosta de la columna hacia la parte más ancha; enjuagar la columna por dentro y fuera con agua MQ.

21. Se dejan las columnas en baño de ácido HNO_3 ~8N hasta su próxima utilización.
Limpieza de material en laboratorio Ultralimpio

III.3 Espectrometría de masas

La espectrometría de masas se fundamenta en la separación de partículas moleculares o atómicas por su diferente masa. En las ciencias de la tierra su aplicación facilita la medición e interpretación de las variaciones en la composición isotópica de ciertos elementos. El proceso de espectrometría de masas se resume en 4 pasos principales:

- Ionización de la muestra.
- Aceleración de los iones por un campo eléctrico.
- Separación de los iones según su masa.
- Detección de los iones según su masa y producción de la correspondiente señal eléctrica.

La determinación de las razones isotópicas de Sr de las muestras se efectuó con espectrometría de masas de ionización térmica (TIMS, por sus siglas en inglés) el laboratorio LUGIS (Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica), de la UNAM, en la ciudad de México con un espectrómetro modelo Finnigan MAT 262.

El equipo cuenta con nueve colectores Faraday para la medición simultánea de diferentes masas en forma estática; tiene capacidad de analizar 12 muestras y 1 estándar por magazín. El Sr se mide con doble filamento de Re, uno de evaporación donde se carga la muestra y otro posicionado enfrente para la ionización de la muestra.

III.3.1 Preparación de muestras y carga para TIMS

Primeramente se realiza la desgasificación de los filamentos, ya que estos se reutilizan hasta 10 veces por lo tanto es necesario eliminar cualquier tipo de contaminación. A continuación se describe paso a paso el tratamiento que se da a la muestra para análisis de TIMS:

1. Se realiza cálculo para dilución de Sr de la siguiente manera:

- a) Se multiplica la concentración esperada de $\mu\text{g/g}$ de Sr (lo asumimos por la conductividad, ver pg.71) por la cantidad en gramos de muestra; con esto se obtiene la cantidad esperada de μg de Sr.
- b) Como se espera perder un 40% de la muestra a causa del proceso de separación, se recalcula la cantidad de Sr a 60% de la cantidad esperada calculada en el inciso a)
- c) Para conocer los microlitros (μl) de HCl 2N necesarios para diluir la muestra de forma que en $1\mu\text{l}$ de la muestra diluida hayan 150ng de Sr, se convierte el Sr esperado (calculado en el paso 2) de μg a ng y se divide entre 150.
- d) Los pasos anteriores sólo aplican para muestras; para blancos simplemente se agregan 5 μl de HCl 2N, y los estándares no se diluyen

2. Se prende extractor de la campana de flujo laminar

- a. Se seleccionan dos pipetas, una de volumen móvil (10-100 μl) y otra de volumen fijo (1 μl) que se usarán para preparar todas las muestras.
- b. Se diluyen las muestras (como se explicó en 1), ocupando 1 punta de pipeta para todas las muestras: La punta de pipeta se limpia dos veces con 100 μl de HCl 2N; después se agrega a las muestras la cantidad de HCl 2N anteriormente calculada para cada muestra.
- c. Se colocan los filamentos de evaporación en una fuente de corriente, se calientan con una corriente de 1 A (los filamentos de Re vienen empotrados en un portamuestras, pero para usos prácticos nos referiremos a todo el conjunto como filamentos)
- d. Carga: Se utiliza una punta de pipeta para cada muestra; se limpia dos veces (HCl 2N, 10 μl) y luego se carga la muestra con pipeta 1 μl , se expulsa toda la muestra arriba del filamento de Re calentado a 1 A.

- e. Se eleva el amperaje lentamente hasta 1.5 A y se mantiene durante ~60 segundos, después se eleva lentamente hasta 2 A y se mantiene aproximadamente 30 segundos, observando la evaporación de la muestra.
- f. Subir lentamente el amperaje, al observar enrojecimiento del filamento, inmediatamente bajar la corriente a 0 A. Finalmente se anota la mancha en la hoja de cargas.
- g. Con unas pinzas limpias y con cuidado de no tocar los filamentos, estos son montados y atornillados en un soporte especial, llamado magazín.
- h. Se montan los filamentos de ionización en el magazín frente a los filamentos de evaporación; los filamentos no deben tocarse, y ambos filamentos deben estar alineados.
- i. Se colocan placas de ranura arriba de cada par de filamentos.
- j. Cada portamuestras tiene dos contactos opuestos a la posición del filamento; se revisa con un multímetro que ninguno de los portamuestras y filamentos de ionización se toquen o hagan contacto con las placas de ranura y/o cuerpo del magazín.
- k. Se ventila la fuente de ionización de espectrómetro apagando las bombas de vacío y se abre la puerta de acceso.
- l. Después de remover los 4 tornillos que sujetan el magazín en la fuente, se retira el magazín anterior del espectrómetro utilizando un dispositivo especial; se coloca el magazín nuevo en la misma posición que el anterior.
- m. Se da una vuelta completa al magazín en las dos direcciones para asegurar que ninguno de los contactos se quede atorado.
- n. Prender las bombas de vacío (para obtener el vacío necesario esperar mínimo 5 horas).



Figura 18. Espectrómetro de Masas Finnigan MAT 262

III.4 Medición de razones isotópicas con TIMS

Para el experimento de Sr se registran simultáneamente las masas 84, 85, 86, 87 y 88, de las cuales la masa 85 se usa como monitor de Rb con el fin de corregir en su caso el aporte del Rb a la masa 87. Generalmente se “quema” todo el Rb antes de iniciar la medición del Sr a corrientes más elevadas. Para cada muestra se midieron 6 bloques de 10 mediciones por bloque, con 16 segundos por medición.

III.5 Correcciones

III.5.1 Corrección por interferencia (IC = interference correction) con Rb

En la muestra a analizar es posible encontrar Rb remanente, aun después de haber realizado la separación con EXC y de quemar todo el Rb restante previo a la medición, por lo tanto se tiene que realizar la corrección del Rb ya que su isótopo ^{87}Rb interfiere con la medición del ^{87}Sr . Utilizando como variables: la medición simultánea del ^{85}Rb , la $^{85}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ y la razón natural isotópica del $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ constante de 2.5927, se obtiene la siguiente relación:

$$\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{IC} = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{Medida} - \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}} \times \frac{85}{87} \text{MS} \times \frac{87}{86} \text{MS}\right) = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{Medida} - \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{85}\text{Rb}} \times \frac{^{85}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}\right) \quad (9)$$

III.5.2 Corrección por fraccionamiento isotópico (MB = mass bias)

El fraccionamiento isotópico que ocurre en el espectrómetro de masas en donde las masas ligeras se evaporan más rápido que las masas pesadas. Esto provoca que las razones isotópicas de Sr difieran de su valor real. Debido a que el Sr tiene diferentes isótopos con relaciones constantes, se utiliza la razón natural constante entre ^{86}Sr y ^{88}Sr de 0.1194 y las masas ^{88}Sr y ^{86}Sr son 87.905618 y 85.090266 uma, respectivamente (Faure y Mensing, 2005) calculando primeramente el factor de fraccionamiento β :

$$\beta = \left(\frac{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{Natural}}{\frac{^{88}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{Medida}}\right) / \ln\left(\frac{Masa\ ^{88}\text{Sr}}{Masa\ ^{86}\text{Sr}}\right) \quad (10)$$

Una vez obtenido el factor β , se corrige la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corregida por interferencia:

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{IC+MB}} = \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{IC}} \times \left(\frac{Masa\ ^{87}\text{Sr}}{Masa\ ^{86}\text{Sr}}\right) \wedge \beta \quad (11)$$

Corrigiendo el fraccionamiento isotópico para la razón $^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, con masa $^{84}\text{Sr} = 83.913429$ uma (Faure y Mensing, 2005).

$$\frac{^{84}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{MB}} = \frac{^{84}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{Medido}} \times \left(\frac{Masa\ ^{84}\text{Sr}}{Masa\ ^{86}\text{Sr}}\right) \wedge \beta \quad (12)$$

Entonces se calcula la razón $^{84}\text{Sr}_{\text{Spike}}/^{86}\text{Sr}_{\text{Natural}}$:

$$\frac{^{84}\text{Sr}_{\text{Spike}}}{^{86}\text{Sr}_{\text{Natural}}} = \frac{\frac{^{84}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{MB}}} - \frac{^{84}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{Natural}}}}{1 - \frac{\frac{^{84}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{MB}}}}{\frac{^{84}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}_{\text{Spike}}}}} \quad (13)$$

Ahora se obtiene la media o valor promedio (\bar{x}) para las razones $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{IC+MB}}$, $(^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{MB}}$ y $(^{84}\text{Sr}_{\text{Spike}}/^{86}\text{Sr}_{\text{Natural}})$, donde x es la razón isotópica medida y n el total de mediciones.

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{n} \quad (14)$$

A continuación, se calcula la desviación estándar σ para cada razón isotópica y posteriormente, el error estándar medio ($2\sigma_m$):

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (15)$$

$$2\sigma_m = 2 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

III.5.3 Corrección por errores sistemáticos

Este tipo de errores se puede evitar realizando la calibración entre los colectores Faraday. Posteriormente se miden estándares con composiciones isotópicas certificadas, por lo que en cada magazín se carga y se mide dos veces uno de los siguientes estándares:

1. Carbonato de Sr de Eimer y Amend (EyA), número de lote 292327, con $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.70800, después de la corrección por fraccionamiento en el MS de $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$
2. Carbonato de Sr NBS 987, distribuido por el Buró Nacional de Estándares de Estados Unidos de América, con $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.71025.

Una vez que las muestras han sido corregidas por interferencia y fraccionamiento se corrigen factor sistemático que se calcula según la diferencia promedio entre los estándares medidos y los valores certificados.

III.5.4 Corrección por errores analíticos

El error de laboratorio se determina mediante las pruebas de reproducibilidad externa, donde se repite el procedimiento de separación y espectrometría de masas en muestras aleatorias. La concentración calculada de la primera muestra (Sr_1) y su repetición (Sr_2) se introducen en la siguiente fórmula:

$$\varepsilon = \frac{(Sr_1 - Sr_2)}{(Sr_1 + Sr_2)} \times 100 \quad (17)$$

donde ε es un porcentaje de error que representa la precisión con que el resultado puede repetirse. En esta misma fórmula se pueden sustituir los valores de Sr por las razones isotópicas:

$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_1 - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_2}{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_1 + \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_2} \times 100 \quad (18)$$

donde $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_1$ se refiere a la razón isotópica medida de una muestra y $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_2$ a su repetición.

III.5.5 Blancos de control

Desde el momento de la recolección hasta la medición por espectrometría de masas, y a pesar del cuidado y limpieza en los análisis isotópicos, las muestras están constantemente expuestas a contaminación, la cual debe ser estimada para evaluar la confiabilidad de los resultados. Para estimar dicha contaminación, se analizan blancos junto con el resto de las muestras.

Tabla II. Composiciones y razón isotópica de Sr en blanco

Pozo	Peso muestra	Peso spike	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corr- 0.00085%	$\pm 1\sigma$	Std. err \pm 2 σ m	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{84}\text{SrS}/^{86}\text{SrN}$	Sr ppm
Blanco	1	0.058120	0.703025	0.003242	0.002161	3.019422	2.9681	0.047

Capítulo IV

Resultados

IV.1 Química de aguas

IV.1.1 Muestreo y análisis in situ

Los resultados del análisis de muestras de agua de 19 pozos tomados en el acuífero La Paz a finales del mes de febrero de 2011, constituyen la contribución principal de este trabajo (Figura 19).

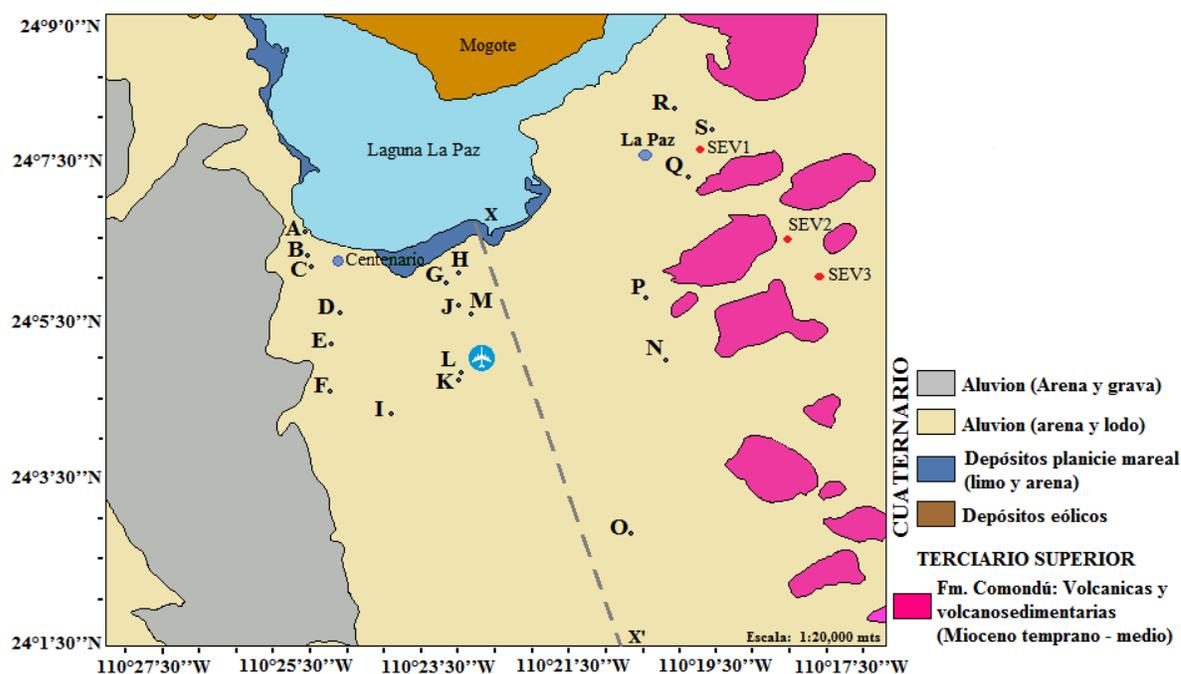


Figura 19. Mapa geológico simplificado del área de estudio con sus principales depósitos sedimentarios y volcánicos. Las letras identifican a los pozos muestreados en este estudio. Se agregó la sección X-X' y 3 sondeos eléctricos verticales.

La conductividad eléctrica en el pozo C fue la más alta (11.02mS) y el pozo O tuvo el valor más bajo (0.73mS). Es importante mencionar que el pozo más cercano a la costa (pozo A) es el que muestra los valores más elevados de pH, mientras que el pozo más alejado a la costa (pozo O) es el que tuvo menor conductividad eléctrica. En la tabla II se muestran las coordenadas de los pozos, así como los valores de conductividad eléctrica y pH medidos en campo.

Tabla III. Datos Generales de Pozos

Pozo	Nombre	Latitud	Longitud	CE/ms	pH
A	Punto 1	24° 6'32.68"N	110°25'8.94"W	5.09	8.18
B	Pozo 368	24° 6'7.56"N	110°25'6.38"W	4.85	7.08
C	Pozo 379	24° 5'56.71"N	110°25'1.61"W	11.02	6.94
D	Pozo 385	24° 5'8.37"N	110°24'29.50"W	4.99	6.98
E	R. 2 Marías	24° 4'35.80"N	110°24'39.20"W	4.4	6.91
F	R. Pelón	24° 3'46.90"N	110°24'40.50"W	2.09	7.31
G	R. Barajas	24° 5'38.33"N	110°22'29.81"W	3.98	6.77
H	R. Samuel	24° 5'49.00"N	110°22'15.10"W	5.65	7.11
I	R. Bola Fuego	24° 3'23.90"N	110°23'31.76"W	1.77	7.26
J	R. Alacrán	24° 5'15.20"N	110°22'16.10"W	5.52	7.03
K	Hac. Cent	24° 3'58.20"N	110°22'16.30"W	6.82	6.74
L	R. Palmas	24° 4'6.30"N	110°22'14.00"W	4.21	6.75
M	Pozo 122-R	24° 5'6.84"N	110°22'1.43"W	5.81	6.85
N	Pozo 8	24° 4'17.16"N	110°18'24.59"W	1.43	7.57
O	Pozo 21	24° 1'17.88"N	110°19'2.41"W	0.73	7.29
P	Pozo 129	24° 5'19.95"N	110°18'45.96"W	3.55	7.18
Q	Pozo 416-R	24° 7'21.24"N	110°18'0.58"W	0.95	7.4
R	SAPA 2	24° 8'35.35"N	110°18'9.56"W	0.93	7.45
S	SAPA 7	24° 8'19.29"N	110°17'41.09"W	0.86	7.22

IV.1.2 Aniones

Para cada muestra de agua se midieron los principales aniones en unidades meq/l para una mejor interpretación. La conversión de los miligramos a mili equivalentes se realiza utilizando el peso atómico y la valencia del elemento en cuestión, mediante la siguiente fórmula:

$$\text{miliequivalente} = \left(\frac{\text{miligramos}}{\text{peso atómico}} \right) (\text{Valencia}) \quad (19)$$

Previo a las mediciones se realizó la calibración del equipo, utilizando distintas fases móviles de concentración conocida de NaOH (4,5,7 y 15 mM (mili molar o mili moles/litro)) a fin de obtener la mejor calidad en la medición. Después de realizar una comparación entre mediciones, el control interno del equipo mostro el mejor ajuste para la curva con la concentración de 4mM NaOH.

En la tabla III se muestran las concentraciones de: cloruro, bicarbonato, carbonato, sulfato, bromuro, nitrato y sólidos totales disueltos.

Tabla IV. Concentraciones de aniones en muestras de agua de pozos determinados mediante cromatografía de iones ICS-2000 DIONEX *Ion Chromatographer*.

Pozo	Cl meq/L	HCO₃⁻ meq/L	CO₃⁻ meq/L	SO₄²⁻ meq/L	Br meq/L	NO₃⁻ meq/L	TDS ppm
A	24	9	1	7	0.04	1	2428
B	27	1	0	3	0.09	9	2319
C	71	4	1	21	0.06	12	5684
D	21	8	1	9	0.08	1	2295
E	16	4	1	6	0.05	4	1885
F	6	3	0	1	0.01	3	935
G	47	4	1	14	0.06	8	4223
H	28	1	0	1	0.05	12	2714
I	7	2	0	1	0.03	1	758
J	21	9	1	7	0.16	3	2546
K	33	2	0	2	0.20	13	3133
L	29	2	0	4	0.15	6	2326
M	35	2	0	4	0.45	4	2764
N	4	3	0	1	0.01	0	619
O	1	3	0	0	0.01	0	364
P	15	4	1	6	0.40	2	1667
Q	2	2	0	1	0.03	0	393
R	2	3	0	1	0.10	1	476
S	2	2	0	1	0.11	0	360

IV.1.3 Cationes

Los cationes de interés analizados por ICP-AES fueron: sodio, potasio, calcio, magnesio, boro, silicio y arsénico. El pozo C ubicado cerca de la costa, tuvo una concentración de Na de 44 meq/l mientras que el pozo ‘O’ ubicado hacia el interior de la cuenca presenta la concentración más baja con 2 meq/l (Tabla IV).

Tabla V. Concentraciones de Cationes en muestras de agua de pozos, determinados mediante espectrometría de emisión atómica por plasma de acoplamiento inductivo ICP-AES Liberty 110 .

Pozo	Na meq/L	K meq/L	Ca meq/L	Mg meq/L	B meq/L	Si meq/L	As meq/L
A	30	2	2	2	0.25	8	0.002
B	14	5	8	5	0.24	6	0.004
C	44	8	14	10	0.92	6	0.002
D	20	3	5	4	0.50	7	0.003
E	13	4	7	5	0.32	6	0.003
F	7	2	4	3	0.06	5	0.003
G	14	16	16	14	0.40	5	0.004
H	7	10	10	11	0.03	5	0.000
I	5	2	3	3	0.07	6	0.002
J	22	4	4	6	0.26	6	0.002
K	7	8	18	10	0.06	5	0.001
L	11	5	13	6	0.17	5	0.002
M	13	10	11	12	0.21	5	0.000
N	5	0	2	2	0.05	7	0.003
O	2	1	2	1	0.02	5	0.007
P	15	3	4	4	0.30	6	0.004
Q	4	0	1	1	0.04	5	0.000
R	2	1	2	2	0.03	5	0.001
S	2	0	2	1	0.03	4	0.001

IV.1.4 Diagrama de Piper

Las concentraciones de aniones y cationes se graficaron en el diagrama de Piper, lo que permitió observar la distribución entre distintos grupos de muestras para definir el tipo de agua de cada pozo.

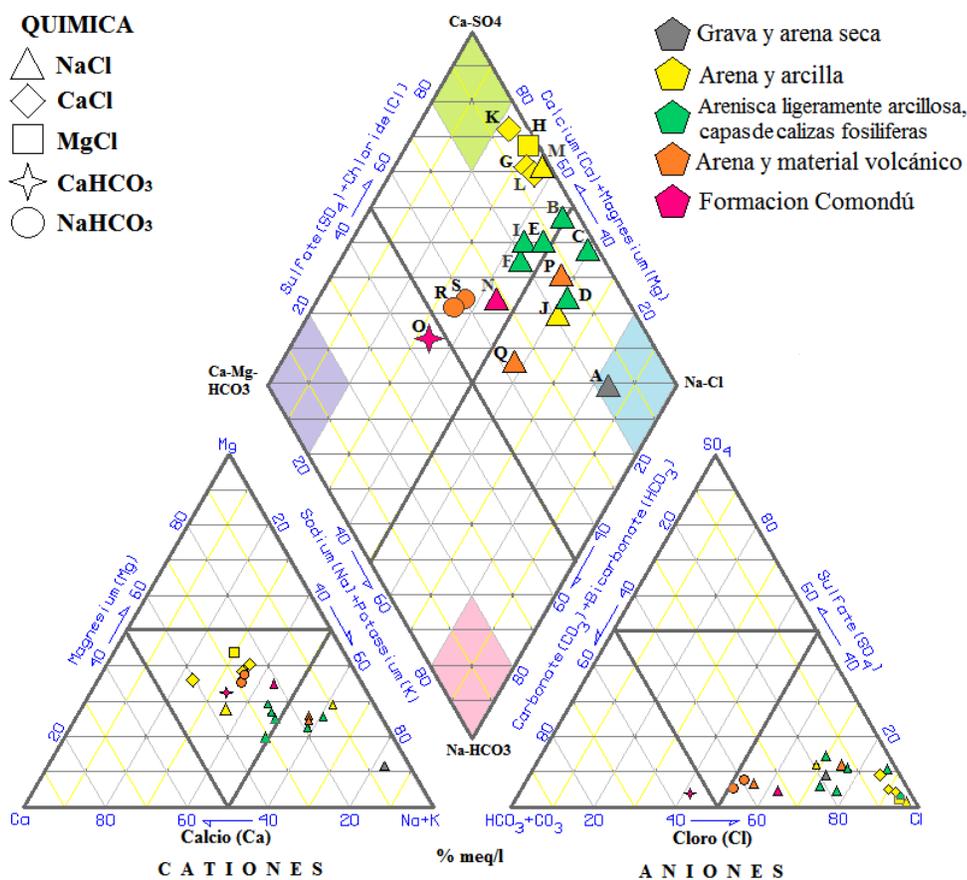


Figura 20. Diagrama de Piper de las muestras del acuífero de La Paz. Los diferentes colores representan el tipo de material geológico característico para cada muestra de agua de pozo.

En el esquema se reportan 6 muestras de tipo NaCl las cuales se encuentran principalmente hacia el oeste de la región; tres de CaCl y una de MgCl localizadas al centro de la cuenca donde se ubica la zona de mayor influencia agrícola; la más alejada de la costa es una muestra de composición tipo CaHCO₃ y por último dos muestras caracterizadas por NaHCO₃ cercanas a la ciudad de La Paz.

IV. 2 Caracterización geológica del acuífero La Paz

Para interpretar y caracterizar la composición química del agua en el acuífero La Paz, se realizó la determinación de los materiales integrando la información de tres sondeos eléctricos verticales realizados al este de la ciudad de La Paz (Cruz Falcón, 2007) y un perfil de la disposición de las capas del área acuífera (Figura 2 y Figura 19).

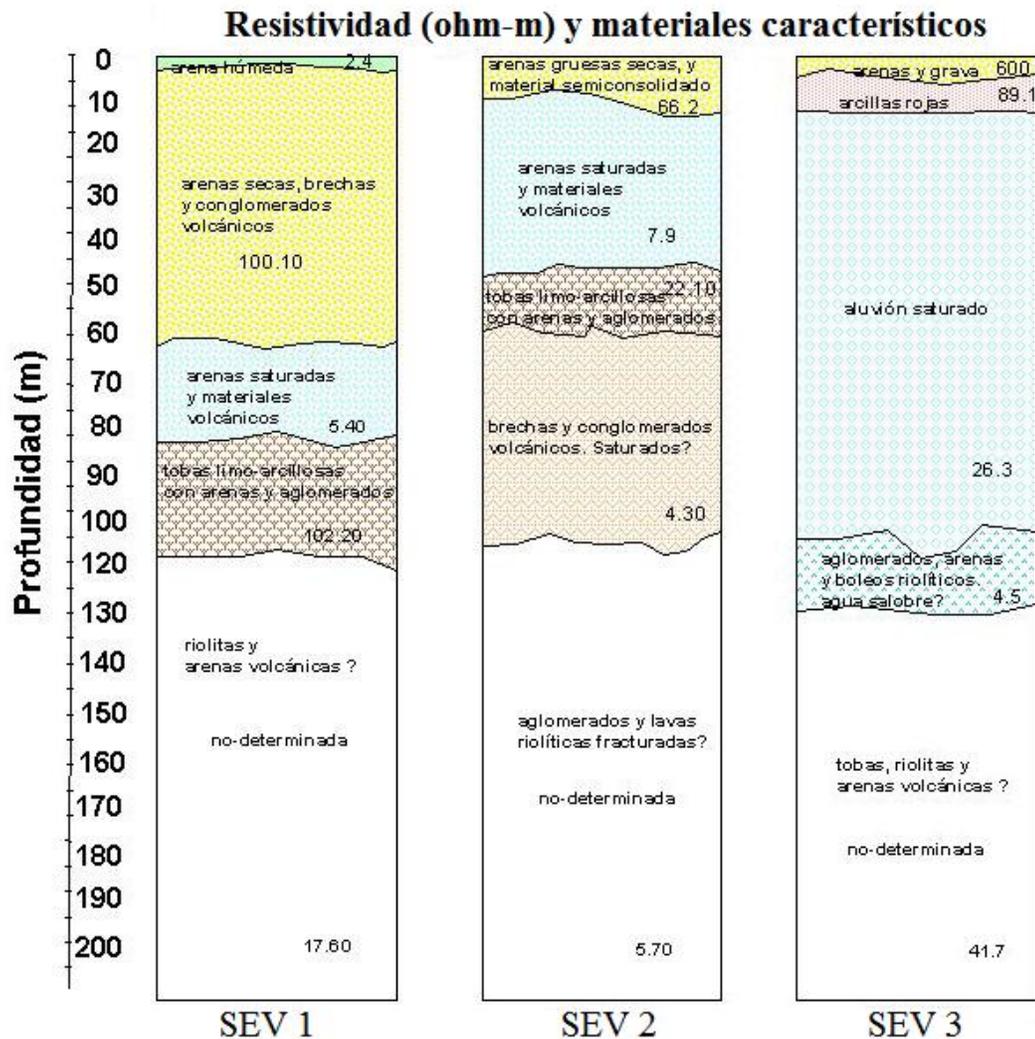


Figura 21. Columna litológica para cada sondeo eléctrico vertical, mostrando espesores y resistividades de las capas. La ubicación de los sondeos se muestra en la figura 21. (Tomado de Cruz Falcón, 2007).

Con la información química obtenida en este trabajo se definieron 5 familias distintas de química de aguas con características químicas distintivas lo que permitió clasificar los pozos (Figura 22).

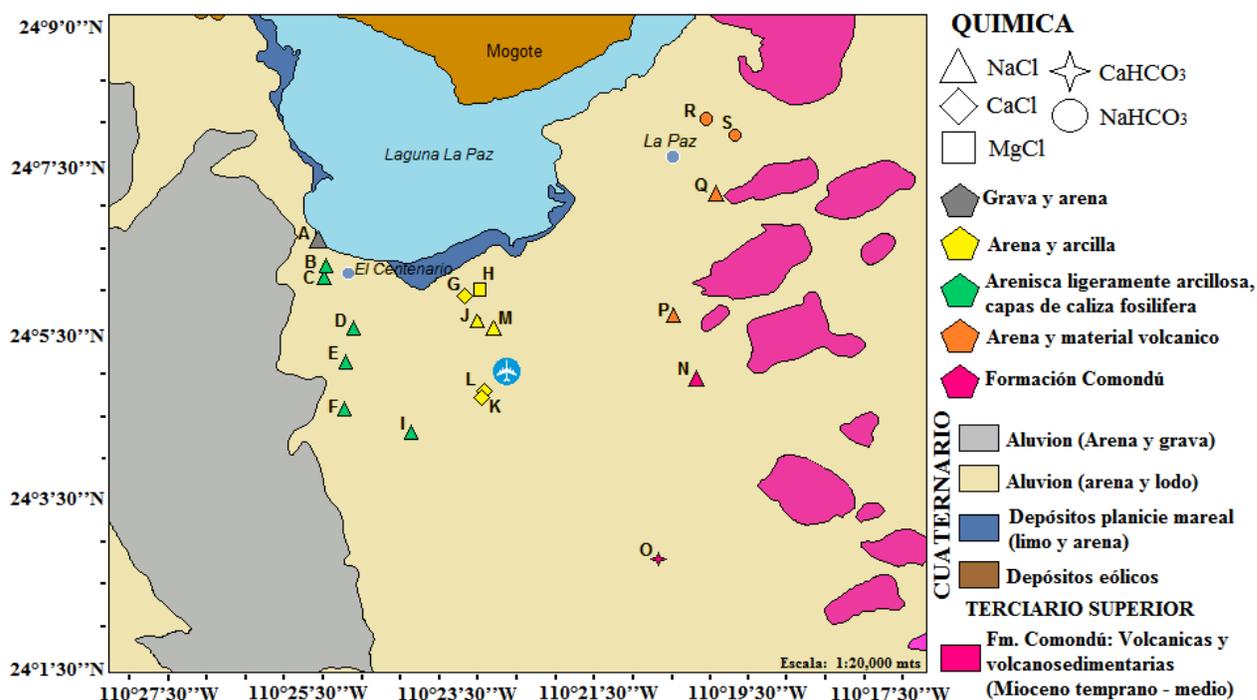


Figura 22. Mapa geológico simplificado de la zona de estudio geológicos y las muestras del acuífero caracterizadas por el tipo de material geológico, así como la química del agua.

IV.2.1 Caracterización química del agua de pozos

La descripción de los pozos se divide con base en la familia química a la cual pertenecen. En este estudio, se reportan doce muestras de agua tipo sódica clorurada (NaCl), tres cálcica clorurada (CaCl), dos sódica bicarbonatada (NaHCO₃), una magnésica clorurada (MgCl) y una cálcica bicarbonatada (CaHCO₃).

Agua sódica clorurada (NaCl)

Las muestras de agua pertenecientes a la familia química NaCl se colectaron en los pozos: A, B, C, D, E, F, I, J, M, N, P y Q. Se caracterizan por temperaturas que van desde los 23C° hasta los 34C° y pH promedio de 7.22, mientras que la conductividad eléctrica (CE) en campo reportó valores entre 0.95 mS y 11.02 mS, en general se localizan en toda la cuenca sedimentaria.

El grupo de pozos con agua tipo NaCl presentan cinco tipos de materiales. Primeramente, el pozo A localizado a ~ 0.43 km del mar, tiene una profundidad de solo 6 m, está perforado en gravas y arenas secas. Dentro de los parámetros medidos, este pozo registró la temperatura (T) más baja de todo el muestreo y el pH más alto con valores de 23 C° y 8.8, respectivamente, mientras que la conductividad eléctrica presentó un valor de 5.09 mS.

Los pozos B, C, D, E, F e I litológicamente presentan areniscas ligeramente arcillosas y capas de calizas fosilíferas entre los 14 y 80 metros de profundidad. Estos pozos se localizan a una distancia promedio del mar de 3.13 km. En campo se midieron conductividades variables que van desde los 1.77 mS hasta 11.02 mS, un valor medio de pH de 7.08 y temperatura promedio de 28 C°.

Hacia el centro del valle La Paz se ubican los pozos J y M los cuales presentan una temperatura entre 28 y 29 C°. Las unidades litológicas cortadas están compuestas de arenas y arcillas a 14 y 50 metros de profundidad, respectivamente y se localizan a una distancia a la costa de aproximadamente 3 km. Los valores de pH y CE medidos en estas muestras son de 7.03 y 5.52 mS para el pozo J y para el pozo M 6.85 y 5.81 mS.

Los pozos P y Q están ubicados hacia el sureste de la Ciudad de la Paz a 4.9 km de la costa. Están cercanos a los afloramientos de la Fm. Comondú y se caracterizan por contener material volcánico y arenas. La profundidad y elevación de estos pozos es de 52 metros y 30 msnm para el pozo P y 60 metros y 58 msnm para el pozo Q. Ambos tuvieron una temperatura de 29 C°, un pH promedio de 7.2 y CE de 3.55 mS para la muestra P y 0.95 mS para Q.

Dentro de la familia de agua NaCl se encuentra el pozo N, localizado a 6.7 km de la línea de costa y a 63 msnm. Alcanzó una profundidad de 300 metros por lo que su material proviene de la Formación Comondú, corroborando esta información con datos de la SRH al utilizar este pozo como testigo en el análisis de sondeos eléctricos verticales. Se midió una T en campo de 34 C° siendo la más alta de todas las muestras, también se obtuvo un valor de 1.43 mS de CE y 7.5 de pH.

Agua cálcica clorurada (CaCl)

En esta clasificación de agua se encuentran los pozos G, K localizados dentro de la zona de mayor influencia agrícola, dentro de la cuenca sedimentaria, por lo que cortan depósitos pocos consolidados de arenas y arcillas.

El pozo G está localizado a 1.9 km de la laguna de La Paz a solo 6 msnm. Tiene 9 metros de profundidad y su agua presentó una T de 28 C°, pH de 6.77 y 3.99 mS de CE. Hacia el sur del pozo G. y a ~5 km al mar, se encuentran los pozos K y L con profundidades de 25 y 30 metros, respectivamente. La temperatura en el pozo K fue de 27 C° y 28 C° para el pozo J. Los valores de pH fueron muy similares (6.74 y 6.75 para el pozo K y J, respectivamente. Para la conductividad eléctrica se observó una diferencia sustancial ya que la muestra K cuenta con 6.82 mS mientras que L tiene 4.21 mS.

Agua magnésica clorurada (MgCl)

La muestra del pozo H pertenece a este tipo de agua y se ubica alrededor de los 1.8 km de la costa y cuenta con 5 msnm. Su material representativo son arenas y arcillas ya que se encuentra sobre la cuenca sedimentaria, hacia el interior y centro de esta, donde se llevan a cabo la mayoría de la actividades agrícola de la zona. Hubo una temperatura de 28 C° con pH de 7.11 y 3.98 mS de CE.

Agua cálcica bicarbonatada (CaHCO_3)

El pozo O está a casi 11.4 km de distancia de la costa y es el más alejado. También tiene la mayor elevación (80 msnm) y corto 150 metros de rocas de la Formación Comondú. La T del agua es la segunda más alta con 31 C°, pero tiene el valor más bajo de conductividad eléctrica con 0.73 mS. El pH se mantuvo relativamente neutro con un valor de 7.2.

Agua sódica bicarbonatada (NaHCO_3)

Los pozos R y S, que contenían agua dentro de la clasificación NaHCO_3 , se ubican hacia el este de la Ciudad de La Paz, dentro de la mancha urbana y a ~3 km de la costa. Estos pozos cortaron arena seca y material volcánico subyacente. Ambos cuentan con 50 metros de profundidad y elevación promedio de 50 msnm. Pertenecen a la batería de pozos del Sistema de Agua Potable, Alcantarillado y Saneamiento de La Paz (SAPA) que abastece de agua potable a la ciudad. Las temperaturas en ambos pozos fueron semejantes de 28 C° - 29 C° y pH de 7.45 y 7.22. La CE medida para el pozo R es de 0.93 mS y para el pozo S de 0.86 mS.

IV.2.2 Diagramas de Stiff

Los diagramas Stiff permiten distinguir visualmente las familias hidrogeoquímicas que componen el acuífero de La Paz. Sobrepuestos al mapa geológico simplificado también permiten relacionar la composición geoquímica del agua y la litología de los pozos

En el contorno de los diagramas se denotan 4 grupos y el pozo O. Las muestras de agua con menor concentraciones de iones se encuentran cerca a la ciudad de La Paz y alejadas de la costa.

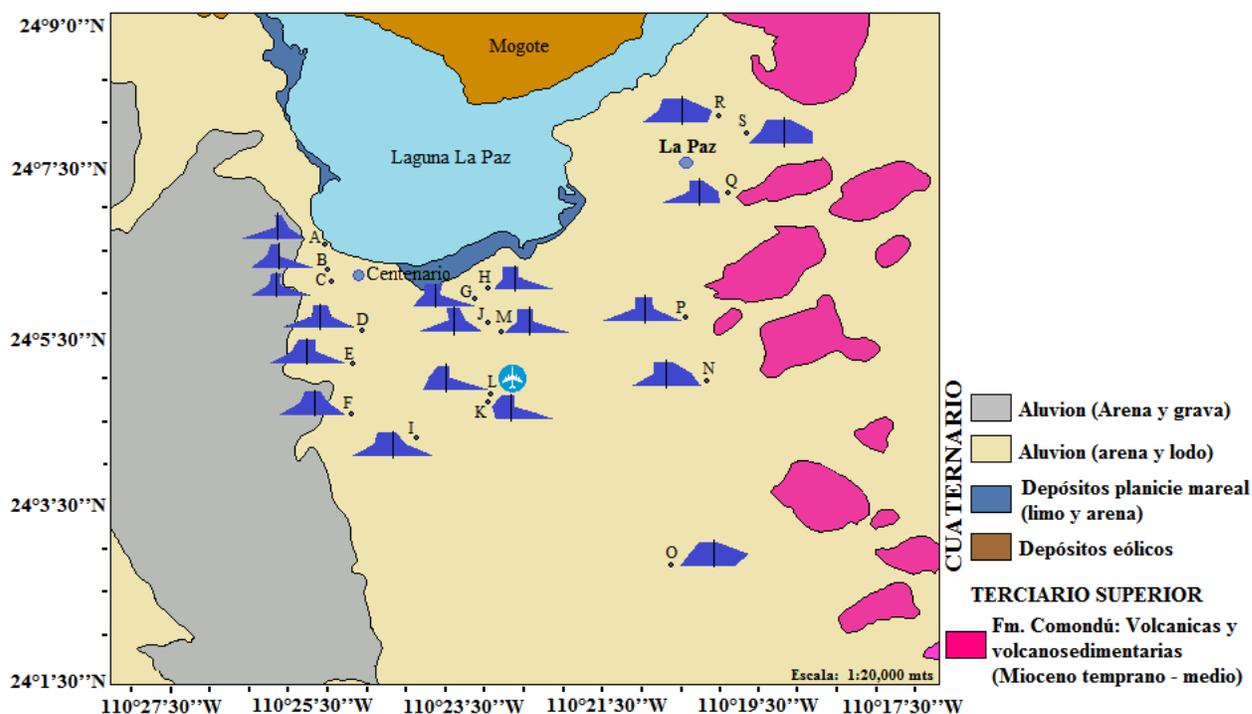


Figura 23. Mapa de la zona de estudio con sus principales depósitos geológicos. Se agregaron los gráficos de Diagrama de Stiff

IV.2.3 Sólidos totales disueltos

Los sólidos totales disueltos (STD) se refieren a la materia suspendida o disuelta en el agua, que afecta su calidad. El STD se basa en la suma total de cationes y aniones en meq/l, mientras que la diferencia entre estos debe ser menor a 10 meq/l, de lo contrario se deben de comprobar los análisis realizados

En la Figura 24 se aprecia que las zonas con mayor contenido de STD se presentan hacia la porción oeste cerca de la costa. La cuenca presenta valores de STD desde los 360 a 5684 mg/l. Los valores más bajos (360 a 619 mg/l) se observan hacia lado oeste de la cuenca, a excepción de un pozo con un valor de 1667 mg/l. Los niveles más elevados varían entre 5684 a 3133 mg/l. Un grupo más con valores entre 2764 a 1885 mg/l se encuentran distribuidos a lo largo de la cuenca pero dentro de la zona de mayor actividad agrícola.

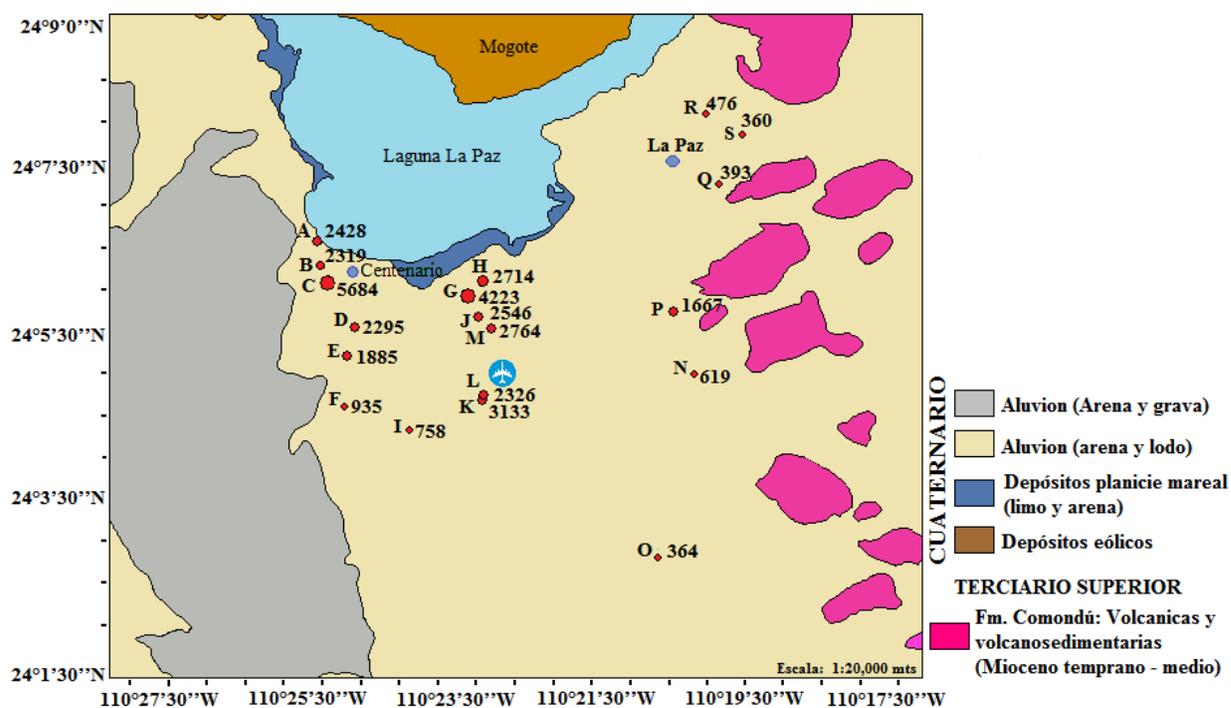


Figura 24. Mapa de la zona de estudio con sus principales depósitos geológicos y concentraciones de sólidos totales disueltos (STD)

IV.3 Isótopos de estroncio

Se calcularon las razones isotópicas y la concentración de estroncio de cada muestra de agua, así como de dos muestras geológicas: una de fosforita de la Formación San Gregorio y otra muestra de toba de la Fm. Comondú. Se encontró que las muestras de agua se encuentran en un rango de razones $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.705492 y 0.706646, pero ninguna se acerca al valor característico de la razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ del agua de mar, que es 0.70918 ± 0.00001 (Tabla VI).

Tabla VI. Pesos de muestras y spike, concentraciones y composiciones isotópicas de Sr de muestras del agua del acuífero La Paz.

Pozo	Peso muestra	Peso spike (C3)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ corr-0.00085%	$\pm 1\sigma$	Std. err $\pm 2\sigma$	$^{84}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{84}\text{SrS}/^{86}\text{SrN}$	Sr ppm
A	19.8158	0.16191	0.706646	0.000042	0.000011	0.08768	0.0311	0.63
B	11.6086	0.17009	0.706187	0.000043	0.000011	0.06673	0.0101	3.44
C	12.1037	0.33169	0.706193	0.000036	0.000010	0.06800	0.0114	5.71
D	7.93976	0.16348	0.706131	0.000036	0.000010	0.07675	0.0202	2.43
E	13.6544	0.11270	0.706254	0.000052	0.000014	0.06250	0.0059	3.32
F	21.5352	0.11958	0.706103	0.000036	0.000009	0.06618	0.0096	1.38
G	11.8228	0.06304	0.705866	0.000038	0.000010	0.05758	0.0010	12.8
H	10.1346	0.17249	0.705869	0.000031	0.000008	0.06228	0.0057	7.11
I	19.0472	0.10002	0.706222	0.000101	0.000027	0.06525	0.0087	1.44
J	12.1171	0.15890	0.705806	0.000072	0.000027	0.06809	0.0115	2.71
K	9.00738	0.15375	0.705690	0.000118	0.000031	0.06509	0.0085	4.78
L	9.7933	0.10436	0.705706	0.000053	0.000014	0.06267	0.0061	4.17
M	10.1176	0.16871	0.705787	0.000039	0.000010	0.06317	0.0066	6.02
N	22.7614	0.07356	0.706028	0.000037	0.000010	0.07232	0.0157	0.49
O	20.8484	0.02902	0.705814	0.000066	0.000017	0.06646	0.0099	0.34
P	9.43849	0.09334	0.705983	0.000037	0.000010	0.08154	0.0250	0.94
Q	21.3247	0.06654	0.706045	0.000050	0.000013	0.07364	0.0171	0.44
R	20.9657	0.08609	0.705492	0.000037	0.000010	0.07381	0.0172	0.57
S	23.5781	0.07143	0.705902	0.000031	0.000008	0.06712	0.0105	0.68
Fosforita	0.15987	0.05388 (IGL)	0.70738	0.000029	0.000008	0.06262	0.0060	862
Fm. Comondú	0.11983	0.06767 (IGL)	0.70542	0.000030	0.000008	0.09555	0.0390	224

IV.4 Isótopos estables

Se seleccionaron 16 muestras de agua de pozo para los análisis de δD y $\delta^{18}O$. En la tabla IV se muestran los datos; se observó que los valores de $\delta D\text{‰}$ variaron entre -39 y -84‰ y los valores de $\delta^{18}O\text{‰}$ se encontraron en un rango de -4.5‰ y -11.6‰.

Tabla VII. Razones isotópicas de hidrógeno y oxígeno ($\delta^{18}O$ y δD)

Pozo	$\delta^{18}O$ ‰	δD ‰
A	-4.5	-39
B	-7.6	-55
D	-8.3	-63
F	-8.1	-58
G	-8.3	-62
H	-8.5	-61
I	-8.6	-61
J	-8.9	-65
K	-9.3	-67
M	-9.0	-65
N	-9.9	-71
O	-9.8	-69
P	-9.8	-71
Q	-11.6	-84
R	-9.4	-67
S	-11.4	-82

IV.5 Índices de saturación (SI)

A partir de la información química de aniones y cationes se determinaron para cada muestra los índices de saturación de algunos minerales cuando se produce disolución usando el programa AqQa de RockWare, Inc. (Golden, CO, USA). Este cálculo se basa en la fórmula de :

$$SI = \log 10 \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (20)$$

En donde SI se refiere al índice de saturación, IAP es el producto de la actividad iónica y K_{sp} es la constante de solubilidad de cada mineral. Cuando el SI es menor a cero, el mineral se encuentra saturado con respecto a la solución y mineral podría disolverse muy lentamente dependiendo de la reacción. Un valor de SI mayor a cero indica la precipitación del mineral pero no su disolución (Alley, 1993).

Tabla VIII. Principales Índices de Saturación de las muestras del acuífero La Paz

POZO	Anhidrita	Aragonito	Calcita	Celestita	Cuarzo	Dolomita	Estroncianita	Halita	Yeso
A	-2.311	0.8036	0.766	-2.25	0.908	2.798	-0.504	-4.903	-2.022
B	-2.052	-0.4479	-0.374	-1.936	0.767	0.152	-1.588	-5.171	-1.763
C	-1.203	-0.0903	-0.028	-1.128	0.763	0.907	-1.283	-4.332	-0.915
D	-1.742	-0.04283	0.019	-1.581	0.818	1.097	-1.15	-5.118	-1.453
E	-1.695	-0.2286	-0.319	-1.571	0.778	0.638	-1.346	-5.414	-1.405
F	-2.253	-0.145	0.164	-2.511	0.732	1.245	-1.424	-6.112	-1.964
G	-1.273	-0.148	-0.048	-0.906	0.727	0.974	-1.01	-4.986	-0.985
H	-2.515	-0.391	-0.323	-2.215	0.674	0.487	-1.353	-5.464	-2.226
I	-2.662	-0.302	-0.236	-2.502	0.785	0.547	-1.446	-6.156	-2.332
J	-1.965	-0.0224	0.033	-1.65	0.778	1.356	-0.982	-5.094	-1.676
K	-1.925	-0.4152	-0.283	-2.036	0.725	0.299	-1.724	-5.413	-1.636
L	-1.701	-0.4285	-0.298	-1.721	0.687	0.206	-1.648	-5.252	-1.412
M	-1.833	-0.4391	-0.337	-1.632	0.736	0.464	-1.466	-5.136	-1.544
N	-2.779	0.0408	0.071	-2.957	0.813	1.256	-1.437	-6.326	-2.489
O	-3.124	-0.3823	-0.321	-3.396	0.719	0.249	-1.923	-7.276	-2.834
P	-1.87	-0.1012	-0.055	-2.067	0.744	0.946	-1.582	-5.381	-1.58
Q	-3.187	-0.6722	-0.618	-3.067	0.694	-0.174	-1.828	-6.796	-2.987
R	-2.918	-0.2025	-0.518	-2.988	0.694	0.706	-1.558	-6.996	-2.629
S	-2.842	-0.202	-0.516	-2.777	0.566	-0.05	-1.781	-6.98	-2.552

Capítulo V

Discusión

En general las muestras del Valle de La Paz presentan alta salinidad con composiciones químicas dominadas principalmente por el ion cloro (Cl) y bicarbonato (HCO_3^-). Las razones isotópicas características del muestreo se encuentran entre ~ 0.7066 y ~ 0.7055 , observando que estas difieren significativamente del valor característico en el agua de mar ~ 0.70918 . Estos resultados demuestran la nula o poca influencia de intrusión marina en el acuífero.

En este estudio se proponen diversas causas de salinización diferentes a la intrusión de agua de mar, fenómenos como el reciclaje de sales, intercambio catiónico y salinización de suelos, son los posibles responsables del aumento en la salinidad del agua en el acuífero La Paz.

VI. Química del agua

La calidad del agua del acuífero La Paz se determinó por medio de la comparación de los resultados químicos obtenidos durante este estudio con la Modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. Para los elementos Ca y Mg el análisis se basa en las recomendaciones del Kožíšek (2005) del Instituto Nacional de la Salud Pública, República Checa, que establece que el agua se considera potable si contiene de 40 a 80 mg/l de calcio y de 20 a 30 mg/l de magnesio sin ocasionar problemas de salud a la población.

Tabla IX. Valores de los principales elementos mayores en mg/l. Las concentraciones subrayadas exceden el valor máximo que no causa daños para la salud de la NOM-127-SSA1-1994 y de Kožíšek (2005).

	As mg/l	Cl mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	pH	Na mg/l	STD mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Ca mg/l	Mg mg/l
NOM									
127	<u>0.025</u>	<u>250</u>	<u>10</u>	6.5-8.5	<u>200</u>	<u>1000</u>	<u>400</u>	<u>40-80*</u>	<u>20-30*</u>
A	<u>0.061</u>	<u>842</u>	<u>43</u>	8.2	<u>694</u>	<u>2428</u>	175	33	28
B	<u>0.092</u>	<u>943</u>	<u>548</u>	7.1	<u>328</u>	<u>2319</u>	64	<u>155</u>	<u>57</u>
C	<u>0.039</u>	<u>2503</u>	<u>715</u>	6.9	<u>1009</u>	<u>5684</u>	<u>504</u>	<u>280</u>	<u>118</u>
D	<u>0.071</u>	<u>755</u>	<u>60</u>	7.0	<u>471</u>	<u>2295</u>	219	<u>99</u>	<u>53</u>
E	<u>0.069</u>	<u>584</u>	<u>222</u>	6.9	<u>299</u>	<u>1885</u>	149	<u>148</u>	<u>57</u>
F	<u>0.067</u>	219	<u>186</u>	7.3	150	935	33	75	<u>32</u>
G	<u>0.103</u>	<u>1681</u>	<u>523</u>	6.8	<u>318</u>	<u>4223</u>	330	<u>320</u>	<u>172</u>
H	0.007	<u>989</u>	<u>716</u>	7.1	164	<u>2714</u>	20	<u>208</u>	<u>129</u>
I	<u>0.051</u>	245	<u>49</u>	7.3	116	758	24	65	<u>32</u>
J	<u>0.042</u>	<u>729</u>	<u>208</u>	7.0	<u>517</u>	<u>2546</u>	174	77	<u>70</u>
K	0.015	<u>1165</u>	<u>834</u>	6.7	161	<u>3133</u>	52	<u>359</u>	<u>120</u>
L	<u>0.048</u>	<u>1045</u>	<u>342</u>	6.7	<u>253</u>	<u>2326</u>	103	<u>256</u>	<u>75</u>
M	0.011	<u>1230</u>	<u>256</u>	6.8	<u>289</u>	<u>2764</u>	102	<u>221</u>	<u>139</u>
N	<u>0.078</u>	159	<u>29</u>	7.6	118	619	22	44	27
O	<u>0.184</u>	50	9	7.3	40	364	9	38	14
P	<u>0.096</u>	<u>545</u>	<u>119</u>	7.2	<u>340</u>	<u>1667</u>	151	<u>88</u>	<u>47</u>
Q	0.006	70	<u>22</u>	7.4	86	393	14	20	11
R	<u>0.030</u>	76	<u>57</u>	7.4	51	476	15	40	20
S	0.022	71	<u>16</u>	7.2	56	360	19	35	16

En el caso del As, el cual en 14 de los 19 pozos muestreados tuvo valores altos y el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (modificada en 2000) para la concentración de arsénico es de 0.025 mg/l. Las muestras de los pozos O, G y P tuvieron valores de 0.18 y 0.10 mg/l respectivamente, presentan el mayor contenido de As, mientras que los pozos H, M y Q se encuentran por debajo del límite.

El valor aceptado de la concentración de cloruro en el agua es de 250 mg/l; este valor se excedió en 12 de las muestras analizadas. Los casos más extremos se observaron en los pozos C, G, M, K y L con valores por encima de los 1000 mg/l. Fetter (2001) menciona que

el cloro es un elemento poco común en las rocas de los acuíferos. Debido a la alta solubilidad de las sales, los patrones de flujo y tiempos de residencia, rápidamente pasan a la fase acuosa pudiendo alcanzar concentraciones muy altas.

En aguas subterráneas, la forma más usual y estable de encontrar el nitrógeno es como nitrato. En las muestras se observó que la concentración de NO_3^- solo estuvo por debajo de lo establecido en la norma (10 mg/l) para el pozo O con 9 mg/l; el resto de las muestras presentan valores de hasta 834 mg/l. Estos resultados pueden ser causados por la disolución de ciertas rocas y/o la oxidación bacteriana de materia orgánica, pero en el caso del agua subterránea la presencia de este elemento se relaciona con actividades urbanas, industriales y ganaderas (Fitts, 2002).

En general los valores de pH para todas las muestras del acuífero se encuentran dentro del rango establecido oscilando entre 6.8 a 8.5. El pH participa en procesos químicos y biológicos del agua subterránea (procesos redox, equilibrio carbonatado) y aumenta hasta en un 8 % cuando existe aumento de temperatura en la muestra (Appelo y Postma, 1996).

La concentración de sodio en diez de las muestras del acuífero muestran valores por encima de 200 mg/l. Los pozos con la mayor concentración de Na fueron el pozo C con una cantidad de hasta 1009 mg/l, seguido por el pozo A con 694 mg/l y por último J con 517 mg/l. En regiones costeras los posibles aportes de Na se deben a fenómenos de intrusión marina y/o infiltración del agua de lluvia. Al no presentarse reacciones de precipitación en las sales de sodio estas tienden a permanecer en solución (Fetter, 1999).

La concentración de STD depende de las características geológicas de un acuífero y su contacto con el agua. En la tabla IX se observa un alto contenido de STD en 12 pozos con valores de hasta 5684 mg/l para el pozo C o 4223 mg/l del pozo G. De manera general el material de los pozos que exceden la norma en STD se componen de arenas y arcillas y cuentan con profundidades entre los 6 y 300 m.

El sulfato puede provenir de terrenos formados en ambientes marinos, de la oxidación de los sulfuros en rocas ígneas y sedimentarias y de la descomposición de sustancias

orgánicas. Sin embargo en aguas subterráneas la disolución de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y anhídrita (CaSO_4) y otros tipos de sulfatos dispersos en el terreno representa frecuentemente el mayor aporte de este ion (Holland, 2011). Los resultados de las muestras del acuífero La Paz indican que la concentración del sulfato en los pozos estuvo por debajo de la norma para casi todos los pozos, con excepción del pozo C el cual tiene 504 mg/l de SO_4^{2-} .

El contenido de Ca en 10 de los pozos se encuentra por encima de los valores recomendados por Kožíšek (2005), y los más altos corresponden a los pozos G, K y C. El calcio en rocas sedimentarias aparece como carbonato: CaCO_3 (calcita y aragonito), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (dolomita). En el agua subterránea el intercambio iónico entre el Ca^{2+} y otros cationes (principalmente Na) retenidos en la superficie de minerales con los que entra en contacto el agua, se potencia notablemente en terrenos arcillosos de baja permeabilidad (Drever, 1997). En el caso de las rocas de origen volcánico del Valle de La Paz la fuente de calcio se genera a partir de la alteración de plagioclasa o vidrio volcánico.

El magnesio en el agua procede de la disolución de rocas carbonatadas, evaporitas y de la alteración de silicatos ferromagnesianos, así como de agua marina. En aguas subterráneas los procesos de intercambio iónico influyen en las concentraciones de Mg que es retenido, seguido del Ca en suelos y rocas (Appelo y Postma, 1993). La concentración de magnesio excedió los límites en 11 de los 19 pozos con valores máximos de hasta 172, 139 y 129 mg/l para los pozos G, M y H, respectivamente.

V.2 Parámetros físicos

Comparando los resultados de este estudio elaborado en 2011 con la información publicada de CONAGUA en 2010, se observa un aumento en los parámetros de conductividad eléctrica y sólidos totales disueltos, presentando el mayor incremento los pozos C, D y M, los cuales sobrepasan el límite permitido para el contenido de STD de acuerdo a lo establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994.

Tabla X. Datos generales de pozos muestreados en 2011 durante este estudio y datos publicados por CONAGUA en 2010.

POZO	USO	CE/mS	STD ppm	Temp. C°	pH	ESTUDIO - CONAGUA			
						CE/mS	STD ppm	Temp. C°	pH
C	Agrícola - agropecuario	8.57	4400	29	6.9	11.02	5684	30	6.9
D	Pecuario - domestico	3.87	2000	27	6.9	4.99	2295	27	7.0
I	Agrícola	1.61	700	29	6.9	1.77	758	28	7.3
M	Domestico - riego	4.81	2300	30	6.8	5.81	2764	29	6.8
N	Potable	1.34	600	34	7.1	1.43	619	34	7.6
Q	Industrial	0.59	300	29	7.2	0.95	393	29	7.4
O	Potable	0.64	300	31	7.2	0.73	364	31	7.3
R	Potable - SAPA	0.62	300	28	7.1	0.93	476	28	7.4
S	Potable - SAPA	0.73	300	28	7.2	0.86	360	29	7.2

Examinando los valores de pH se encuentran cierta relación entre los resultados de la tabla IX para casi todas las muestras, a excepción de los pozos: I, N, Q y R donde disminuyó más de dos valores. En general el pH en ambos muestreos se encuentra dentro de los márgenes permitidos de la NOM-127-SSA1-1994. En cuanto a la temperatura de las muestras de agua, fue muy similar, variando un máximo 2 °C.

V.3 Caracterización química

La evolución química del agua subterránea depende de los minerales con los que entra en contacto y del tiempo de residencia, así como de la velocidad de flujo (Appelo y Postma, 1993). Se pudo inferir la posible evolución química del agua subterránea incorporando las concentraciones e aniones y cationes en el diagrama de Piper y tomando en consideración la situación geográfica del Valle.

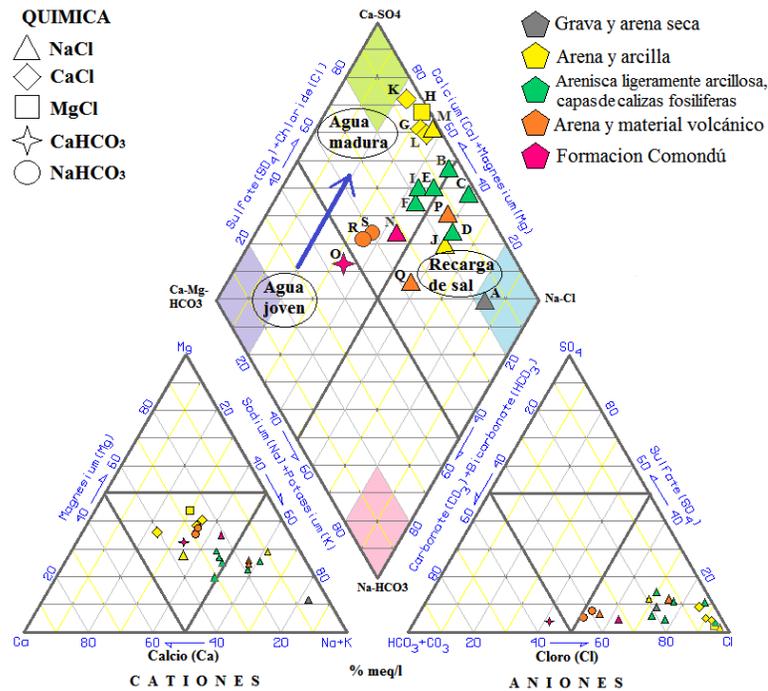


Figura 25. Diagrama de Piper y evolución del agua subterránea del acuífero La Paz.

Dentro del acuífero existen diversas reacciones o procesos químicos variados, pero en general el comportamiento del agua sigue cierta evolución química establecida por Chevotareb (1955), en la cual el agua con menor tiempo de residencia en el subsuelo tiende a ser bicarbonatada, después evoluciona y predomina el sulfato, hasta que finalmente se satura de cloruros.

Las muestras bicarbonatadas de los pozos O, R y S tienen composiciones químicas compuestas por Na, Ca y HCO_3^- principalmente. Se encuentran localizadas hacia el este del valle, en donde el pozo O cuenta con 80 msnm y se sitúa en la zona de recarga, mientras que los pozos R y S de 40 y 60 msnm, respectivamente, se ubican dentro de la ciudad de La Paz.

Hacia el interior de la cuenca se localizan las muestras G, H, K, L y M las cuales se localizan en la zona de mayor actividad agrícola, en donde el uso de ciertos fertilizantes y/o abonos puede explicar su alto contenido de NO_3^- y K. El nitrógeno normalmente permite diferenciar la salinización derivada de las prácticas agrícolas de la producida por otras fuentes. Las concentraciones de NO_3^- generalmente permiten diferenciar procesos de salinización inducida por prácticas agrícolas, de aquellos de salinización por inducción, de aguas salinas, cuyos valores de NO_3^- son mucho menores.

Las muestras que presentan altos niveles de Cl sin un incremento paralelo de NO_3^- , tienen poca influencia de los retornos de riego, a diferencia de las que muestran una relación directa. Una condición similar también se presenta cuando se relaciona el SO_4^{2-} con el NO_3^- (Cardona et al. 2004).

Las condiciones antes mencionadas se aprecian en las Figura 26 "a" y "b", donde las muestras de los pozos C y G muestran una fuerte tendencia lineal. Mientras que un grupo de muestras principalmente compuestas por material volcánico y arenas se mantiene con valores sumamente bajo para ambos casos. Las muestras sódicas cloruradas (B, C, D, E, I, F, J, M, N, P y Q) caracterizadas por su alto contenido de cloruros, indican un gran tiempo de residencia en la componente salina en el subsuelo y por lo tanto una importante interacción con los minerales del acuífero (Cardona et al. 2004).

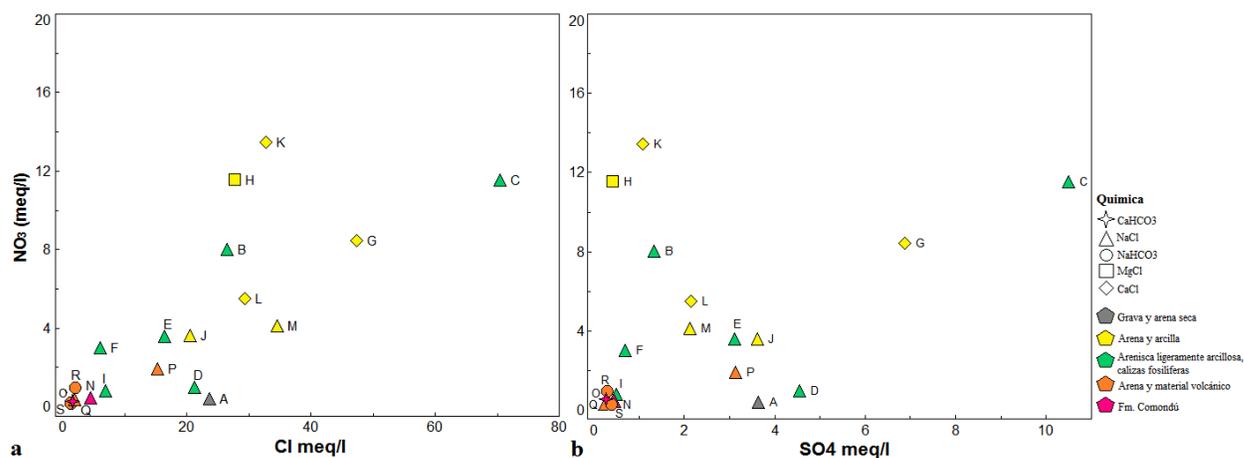


Figura 26. Comparación de concentración de nitrato (NO_3^-) vs concentración de cloro (Cl) y sulfato (SO_4^{2-}).

Debido a las propiedades conservativas del ion cloruro, se realizó una comparación con ciertas especies iónicas como Ca, Mg, Na, K, SO_4 y los STD con el fin de identificar fuentes de salinización en el acuífero.

En la Figura 27 se observan las relaciones catión/cloruro, además de la línea de mezcla teórica entre dos miembros finales: (a) agua del pozo O y (b) agua de mar de una muestra colectada por CONAGUA.

La relación entre STD y concentración de cloruro (Figura 27a) presenta una tendencia lineal que coincide con la línea de mezcla teórica. A pesar de la correlación las muestras no caen sobre la línea hipotética de mezcla de agua del pozo O y agua del mar. Ghiglieri et al. (2012) reportan que las desviaciones observadas en las muestras indican otros procesos como la interacción agua roca. En la Figura 27b se observan todas las muestras por debajo de la línea hipotética de la mezcla simple de agua dulce y agua de mar, lo cual sugiere una remoción significativa de SO_4 dentro del sistema de agua subterránea (Wang et al. 2012).

La Figura 27c muestra una amplia dispersión entre las concentraciones de Ca y Cl, observando que la muestra del pozo C, además de ser la más salina, también presenta un alto contenido de calcio, de la misma manera esta muestra también cae por debajo de la línea de mezcla para la relación entre Mg y Cl (Figura 27d) la cual presenta cierto grado de correlación pero todas las muestras por debajo de la mezcla teórica.

En la relación Na/Cl (Figura 27e) la distribución de valores no es consistente con la predicción de la línea de mezcla, ya que se observa como la mayoría de las muestras consideradas sódicas cloruradas se encuentran por encima de la línea de mezcla.

Estos resultados indican que la distribución de los iones mayoritarios (Ca, Na y Cl) en los diferentes pozos no son consistentes con una simple mezcla entre agua dulce y agua de mar. La mineralización en estas aguas subterráneas parece ser causada por diversos factores, particularmente la interacción agua con ciertas rocas carbonatadas o materiales arcillosos presentes en el acuífero (Ghiglieri et al. 2012).

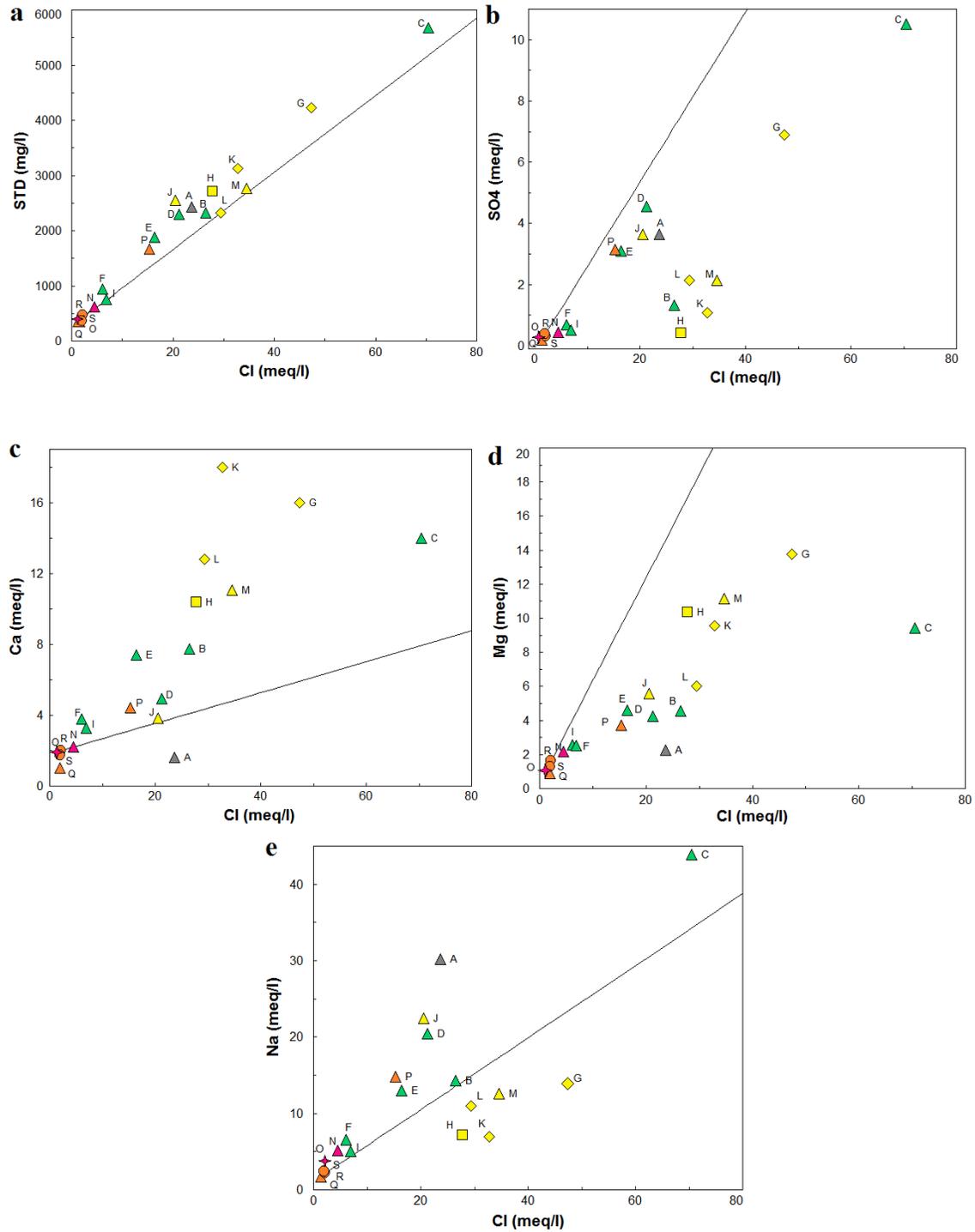


Figura 27. Relación entre la concentración de Cl con: (a) STD, (b) SO₄²⁻, (c) Ca, (d) Mg y (e) Na; con la línea hipotética de mezcla entre el agua del pozo O y muestra de agua de mar tomada por CONAGUA.

V.4 Índices hidrogeoquímicos

La modelación de los datos hidroquímicos contribuye a establecer la evolución del agua subterránea a través del tiempo. Se realizó la comparación gráfica de ciertos índices hidrogeoquímicos reportados por Vengosh (2004) para las muestras del acuífero con las del agua de mar.

En la Figura 28a se observa la relación Na/Cl, la cual refleja valores para el agua subterránea de 0.86 – 1.0. En general las muestras del acuífero se encuentran dentro de este intervalo de valores, a excepción de los pozos A, F, J, N, O, Q, R y S que presentan valores mayores a 1.0. Vengosh et al. (1994) sugieren que ciertas reacciones entre agua de lluvia y arcillas que producen intercambio de Na por Ca y/o Mg que conlleva a un enriquecimiento o empobrecimiento en el contenido de Na que se refleja en la razón Na/Cl.

Starinsky (1974) propone que durante los procesos diagenéticos, en salmueras el sulfato se reduce y se observa la dolomitización de los carbonatos. Por lo tanto, la salmuera residual esta enriquecida en Ca y Mg pero empobrecida en SO_4 , lo que resulta en valores altos para la relación $\text{Ca}/(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$. Estas salmueras se caracterizan por presentar valores mayores a 1 por lo que se definen como salmueras de tipo Ca-cloruradas. Estas propiedades se presentaron en las muestras de los pozos H, K, L y M (Figura 28b) caracterizadas por materiales como arenas y arcillas.

El ion bromuro se comporta de modo similar al Cl pero es mucho menos abundante, en el mar presenta una relación Cl/Br de 655 ± 4 (Davis et al. 1998; Custodio, 2000). En la Figura 29 se observa como el pozo C se encuentra cercano al valor característico Cl/Br, seguido del pozo G y H los cuales posiblemente deban su contenido de Br al uso de ciertos pesticidas basados en bromuro de metilo. La muestra de agua de la Laguna de La Paz se encuentra muy por encima del valor Cl/Br, esto debido a la condición hipersalina que presenta.

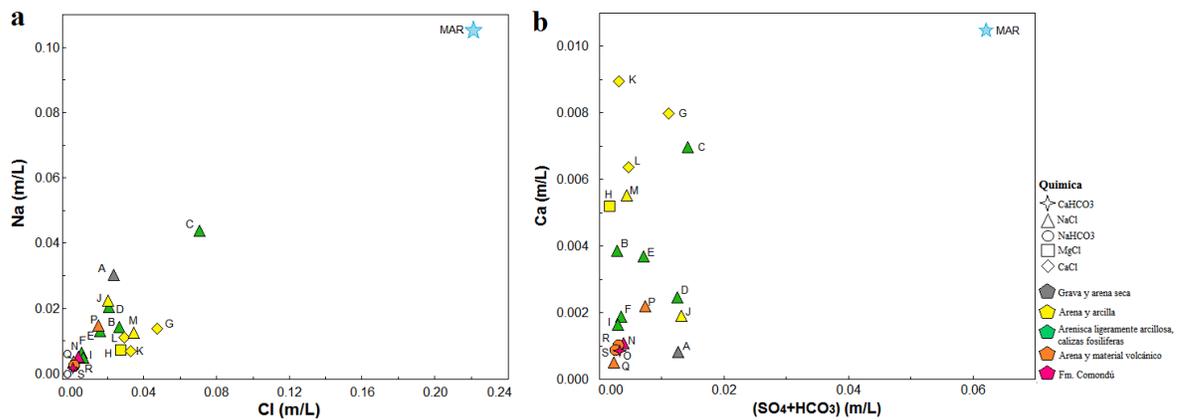


Figura 28. Índices hidrogeoquímicos de concentración de: a) sodio (Na) vs cloro (Cl) y b) sulfato (SO₄²⁻) + bicarbonato (HCO₃⁻) vs calcio (Ca). Concentraciones expresadas en moles/litro.

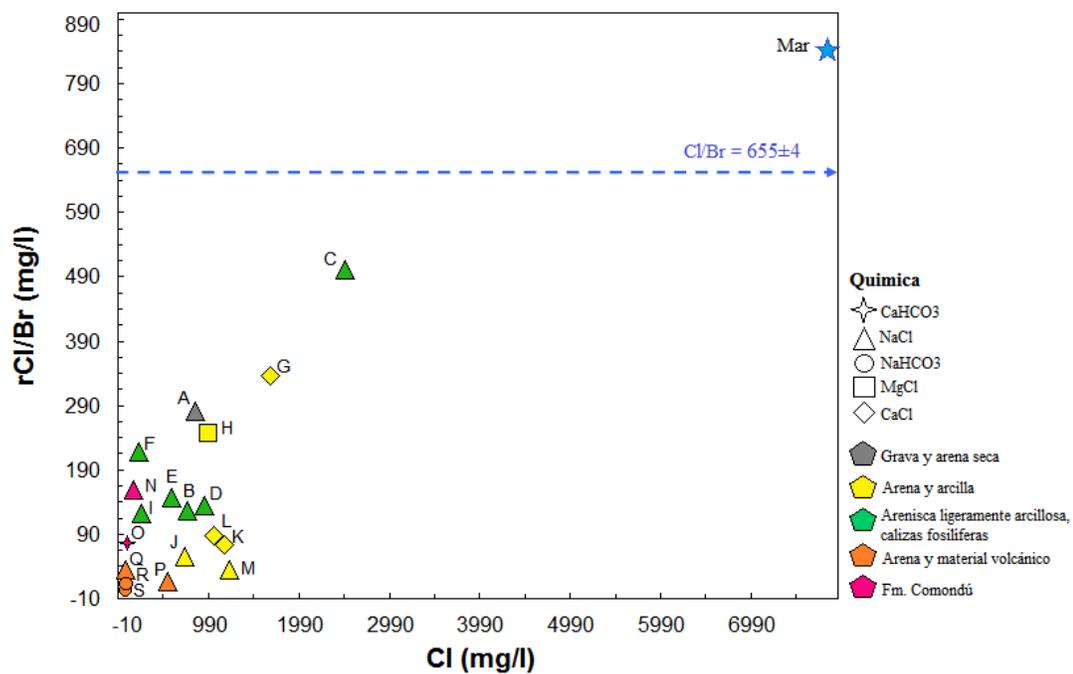


Figura 29. Relación Cl/Br de las muestras del acuífero y agua de mar de La Paz. La línea punteada muestra el valor característico Cl/Br de 655±4.

V.5 Índices de saturación

Se realizó la comparación de los minerales teóricamente sobresaturados o próximos a la saturación con el cloro (Cl) y sulfato (SO_4^{2-}). Así mismo se comparó la relación (Na-Cl) con la relación $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) - (\text{Ca} + \text{Mg})$.

Los índices de saturación de la calcita predichos para minerales saturados o cercanos a la saturación exhiben valores entre 0.8 a -0.6, y se considera que muestras con valores mayores a 0 indican sobresaturación (Parkhurst y Appelo, 1999). Solo la muestra del pozo A presentó un valor mayor al del agua de mar (0.58 estimado por Parkhurst y Appelo, 1999). Los índices del yeso varían de -2.3 a -0.9, mostrando una tendencia hacia la sobresaturación a medida que la concentración del sulfato incrementa.

Los índices de saturación de halita mostraron valores de saturación de -7.3 hasta -4.3, y todos estaban por debajo del valor característico de agua de mar (-2.5 estimado por Parkhurst y Appelo, 1999). La evolución del índice de saturación de la halita mostró una tendencia similar a la que se observó para el cloro y el sulfato (Figura 30 'c' y 'd').

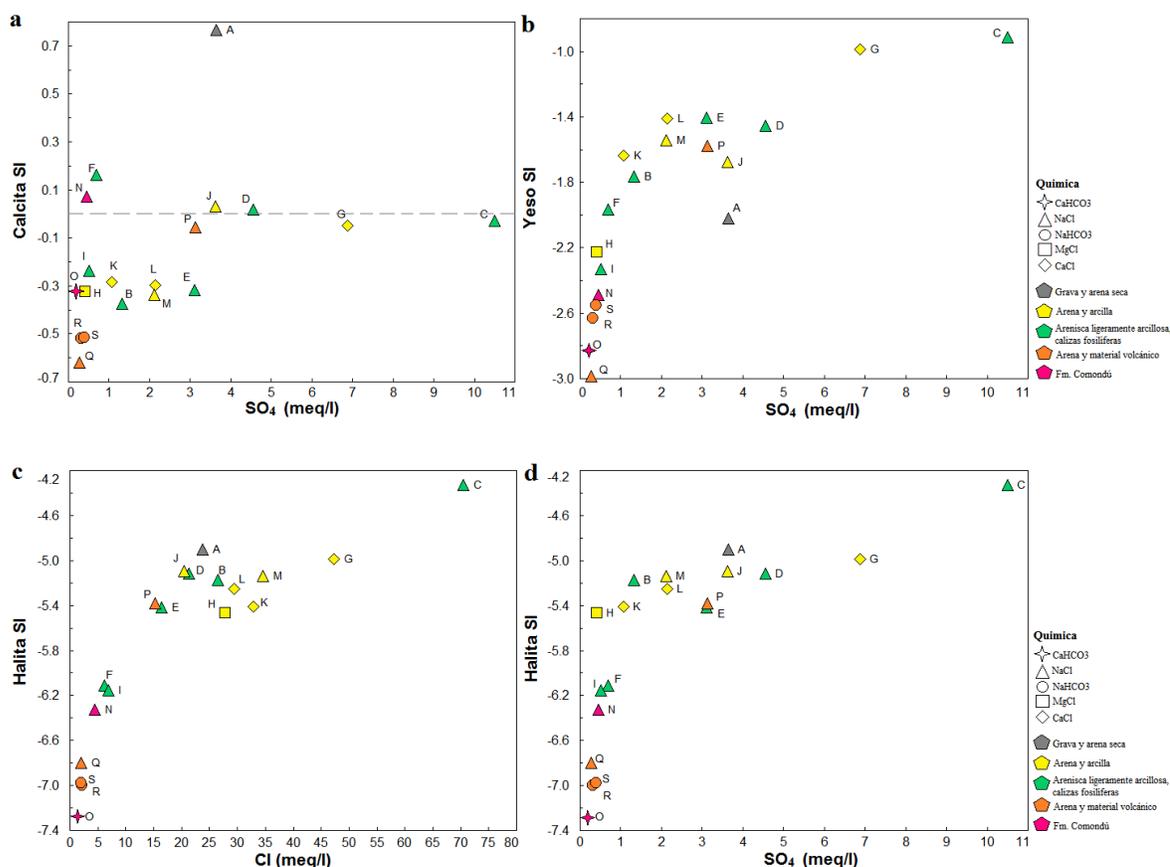


Figura 30. Índices de saturación vs muestras de agua y su relación con ciertos aniones: Cl, SO₄²⁻

La saturación de ambos minerales depende de las características hidrodinámicas de los depósitos, en particular del tiempo de residencia relativamente largo debido a la baja conductividad hidráulica y el gradiente hidráulico de los depósitos subyacentes a la planicie costera (Carol et al. 2009). Los valores de $(Na-Cl) > 0$ y de $(HCO_3^- + SO_4^{2-}) - (Ca+Mg) > 0$, indican un proceso de intercambio eficiente entre sodio y calcio (Figura 31) y aquellos pozos que tuvieron valores negativos en ambos índices se atribuyen al efecto de balance del magnesio en la composición química del agua. El agua salada influenciada por la halita, se caracteriza por la pérdida de sodio, pero se enriquece con potasio, magnesio y calcio debido a los procesos de interacción agua-roca (Kharaka y Hanor, 2004).

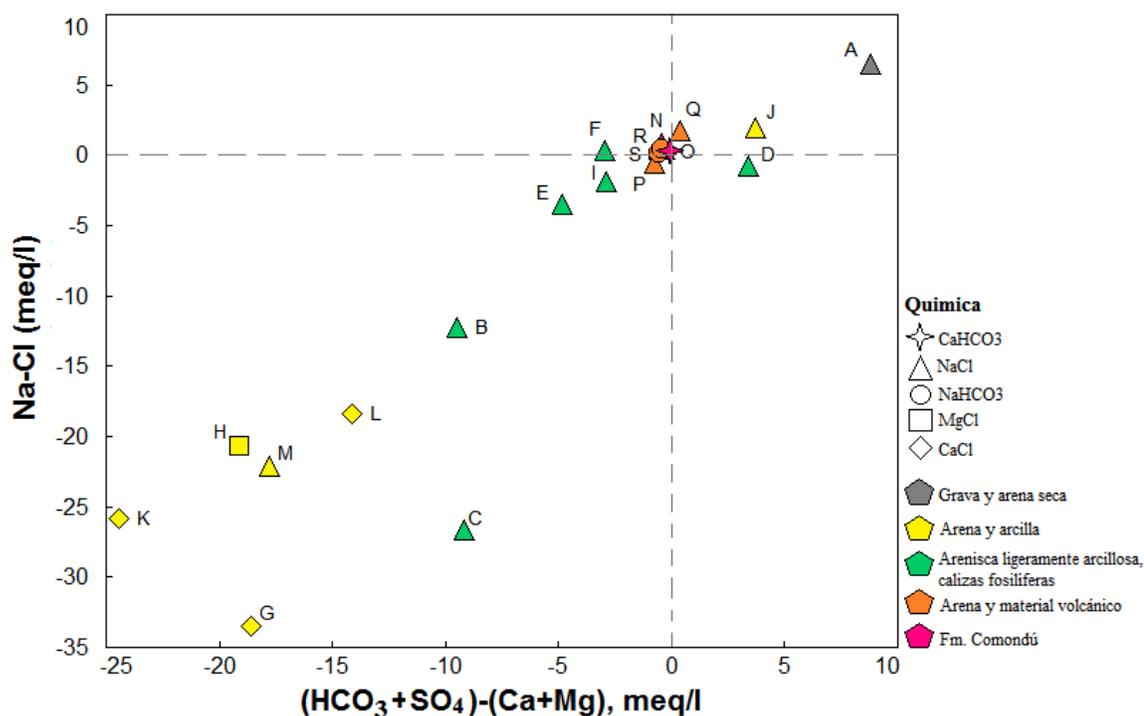


Figura 31. Relación entre (Na-Cl) vs $(\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}) - (\text{Ca} + \text{Mg})$

V.6 Conductividad eléctrica

En el agua subterránea, la conductividad está relacionada con la concentración de iones en solución, la cual aumenta o disminuye proporcionalmente de acuerdo con la actividad de la solución (Fetter, 2001). El pozo C presenta la mayor concentración de Cl con 70.5 meq/l y de Na con 43.9 meq/l; y un valor de 11 ms para conductividad. En los datos se observa (Figura 32) como la conductividad eléctrica de las muestras está influenciada por ciertos iones, con tendencia a formar sales como Cl, Na, Mg y K.

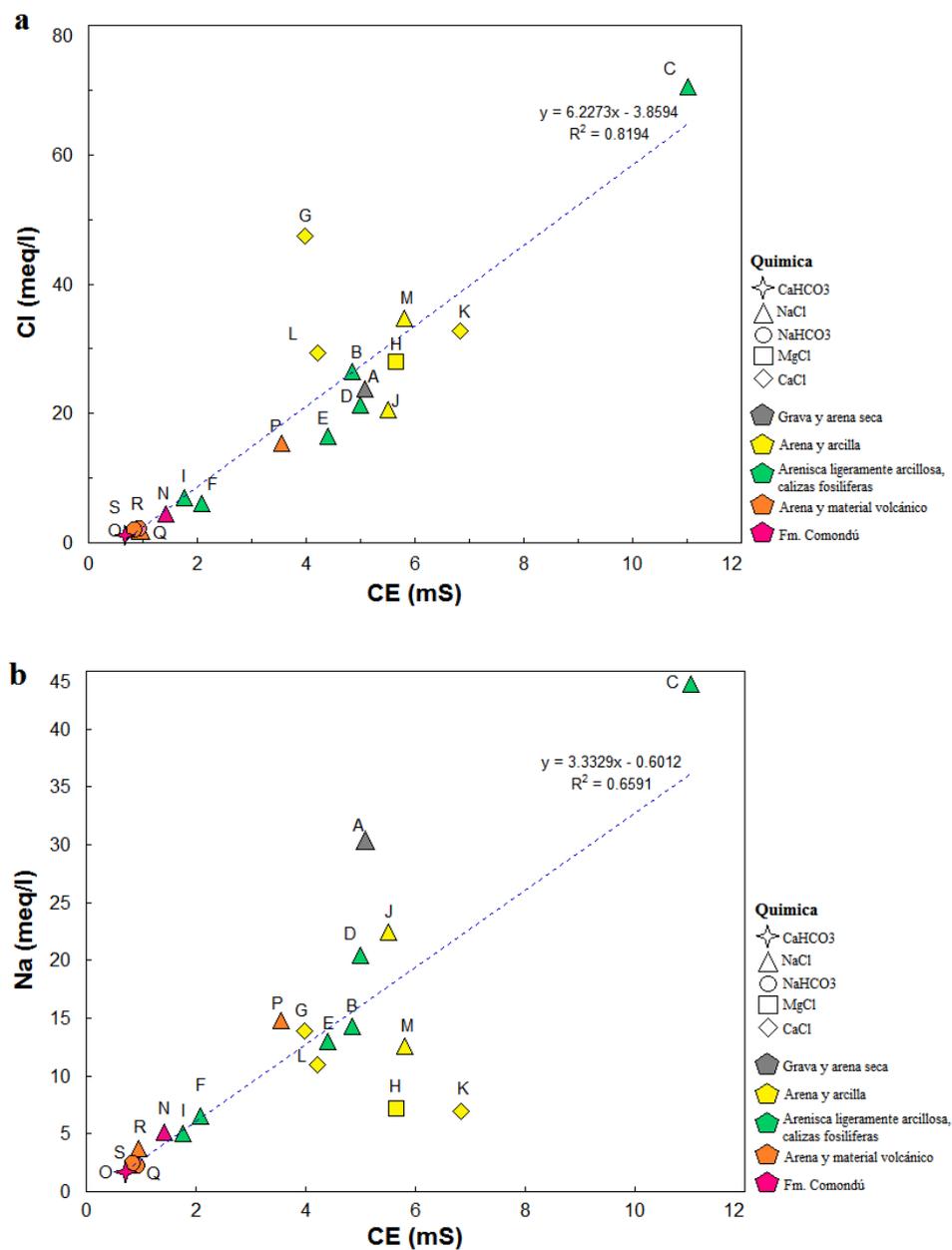


Figura 32. Relación de conductividad eléctrica vs contenido de cloro (Cl) y sodio (Na)

V.7 Razones isotópicas de estroncio

Las razones isotópicas de estroncio variaron entre 0.706646 y 0.705492, y la concentración de estroncio tuvo un rango de valores de 6.0 y 0.3 mg/L. Al realizar la comparación de la cantidad de estroncio contra su razón isotópica (Figura 33) se esperaría que a mayor razón $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ sea mayor la concentración de estroncio, pero esto no se observó para las muestras de los pozos G y A. La muestra del pozo A es la más cercana a la costa y por lo tanto posee la razón isotópica más alta, pero aun así se encuentra alejada del valor del agua de mar (0.70918 ± 0.00001). En cuanto a la muestra G se concluye que tiene una fuente de estroncio distinto al agua de mar.

Observando la Figura 33, se aprecia como las muestras se encuentran agrupadas de acuerdo al material geológico; las muestras con materiales de arenas y arcillas presentan $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0.70569 a 0.705869 y concentraciones de estroncio entre 2.71 y 12.8 mg/l. En el caso de las muestras compuestas por materiales de areniscas ligeramente arcillosas y calizas fosilíferas se midieron razones desde 0.706103 hasta 0.706254 y concentraciones de Sr de 1.38 y 5.71 mg/l. Para el resto de las muestras de los pozos que corresponden a la Formación Comondú y a las que tienen arenas con material volcánico, las razones isotópicas variaron entre 0.705492 y 0.706045 y concentraciones de estroncio de 0.34 y 0.94 mg/L, los más bajos registrados en este estudio

De acuerdo a Jørgensen et al. (2004) las concentraciones altas de estroncio se encuentran en los pozos cercanos a la costa, por lo que se infieren que lo que se observó es el resultado de la intrusión marina. Al realizar el análisis de las muestras del acuífero La Paz, se encuentra cierta relación entre la distancia a la costa y la concentración de estroncio, en especial para las muestras más alejadas del mar (I, N y O), pero se descarta el fenómeno de intrusión marina, dado que las muestras tienen razones isotópicas de estroncio alejadas del valor característico del mar.

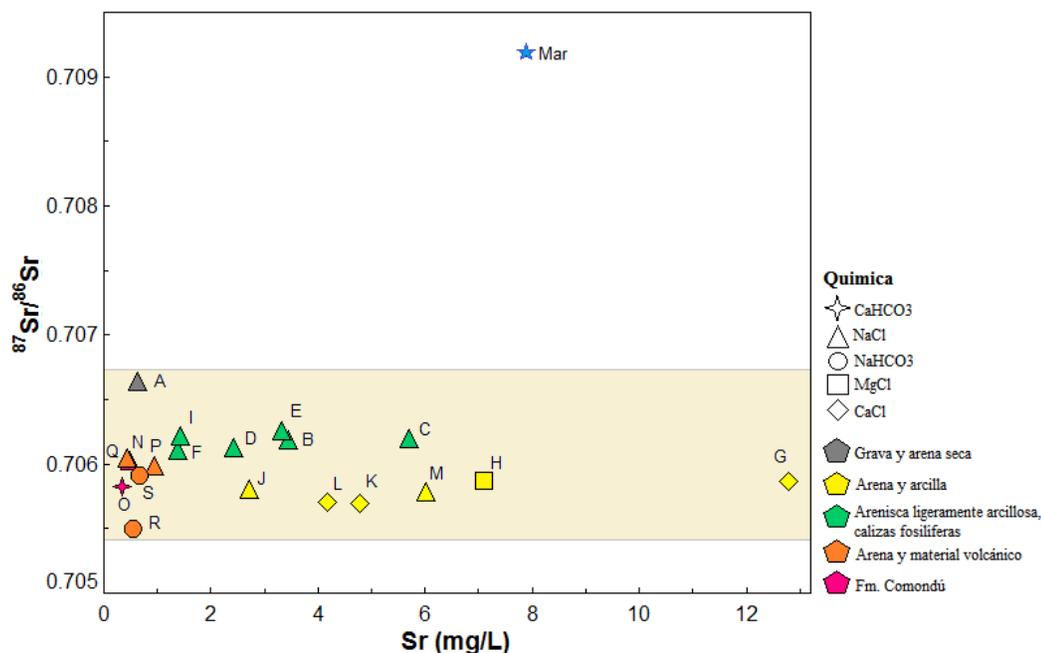


Figura 33. Comparación entre la razón isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y el contenido de estroncio (Sr) de las muestras del acuífero y del valor característico del agua marina. Concentraciones expresadas en mg/L.

Las muestras de agua que se tomaron en los pozos al centro del Valle de La Paz y que tienen elevaciones menores a 14 msnm, se localizan dentro de las cuencas hidrológicas: ‘‘El novillo’’, ‘‘El cardonal’’ y ‘‘La Palma’’ (Figura 11) las cuales principalmente presentan aporte fluvial por la erosión de rocas de la Formación Comondú y basamento granítico.

Comparando las relaciones Ca/Na vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Figura 34) se observa que en general los valores son consistentes con su relación litológica. La mayoría de las muestras presentaron valores de Ca/Na < a 2, con excepción de las muestras Q y L, con 6.4 y 7.1 meq/l, respectivamente. De acuerdo con Lyons (2002), valores altos en la relación Ca/Na y firmas isotópicas ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) más bajas son características de aguas que han estado sujetas a disolución de CaCO_3 , mientras que razones isotópicas de Sr más radiogénicas y menores

valores de Ca/Na indican aguas dominadas por minerales silicatados producto de la meteorización.

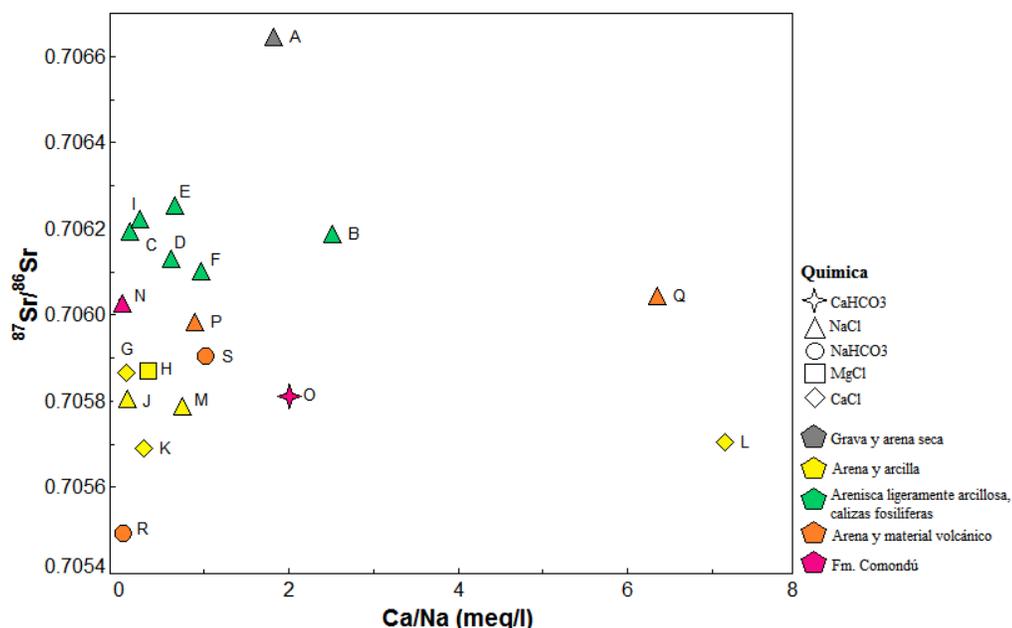


Figura 34. Comparación de la relación Ca/Na contra la razón isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Nisi et al. (2008) menciona que la razón isotópica de estroncio no es sensible a ningún proceso antropogénico y se encuentra controlada por las características litológicas de la zona, mientras que la composición química del agua si puede ser modificada por actividades humanas.

La concentración de estroncio contra CE tuvo una correlación en la mayoría de las muestras (Figura 35a). Los valores de CE fueron de 0.7 a 6.8 mS, con excepción del pozo C y su 11 mS. La concentración de Sr en la mayoría de las muestras del acuífero La Paz se encuentra entre 0.3 a 7.1 mg/l, salvo el pozo G con una concentración de Sr de 12.8 mg/l a pesar de su valor CE intermedio de 4 mS.

La concentración de estroncio y otros iones minoritarios dan un indicio del tiempo de residencia del agua en el acuífero, incluso pueden ser detectadas intrusiones salinas

antiguas (Kehew, 2001). En este estudio, el estroncio presenta una tendencia lineal con respecto a Cl (Figura 35b, similar a la relación Cl vs CE Figura 32a) lo cual sugiere que la concentración de Sr refleja efectivamente la distribución de las sales y sólidos disueltos en el acuífero.

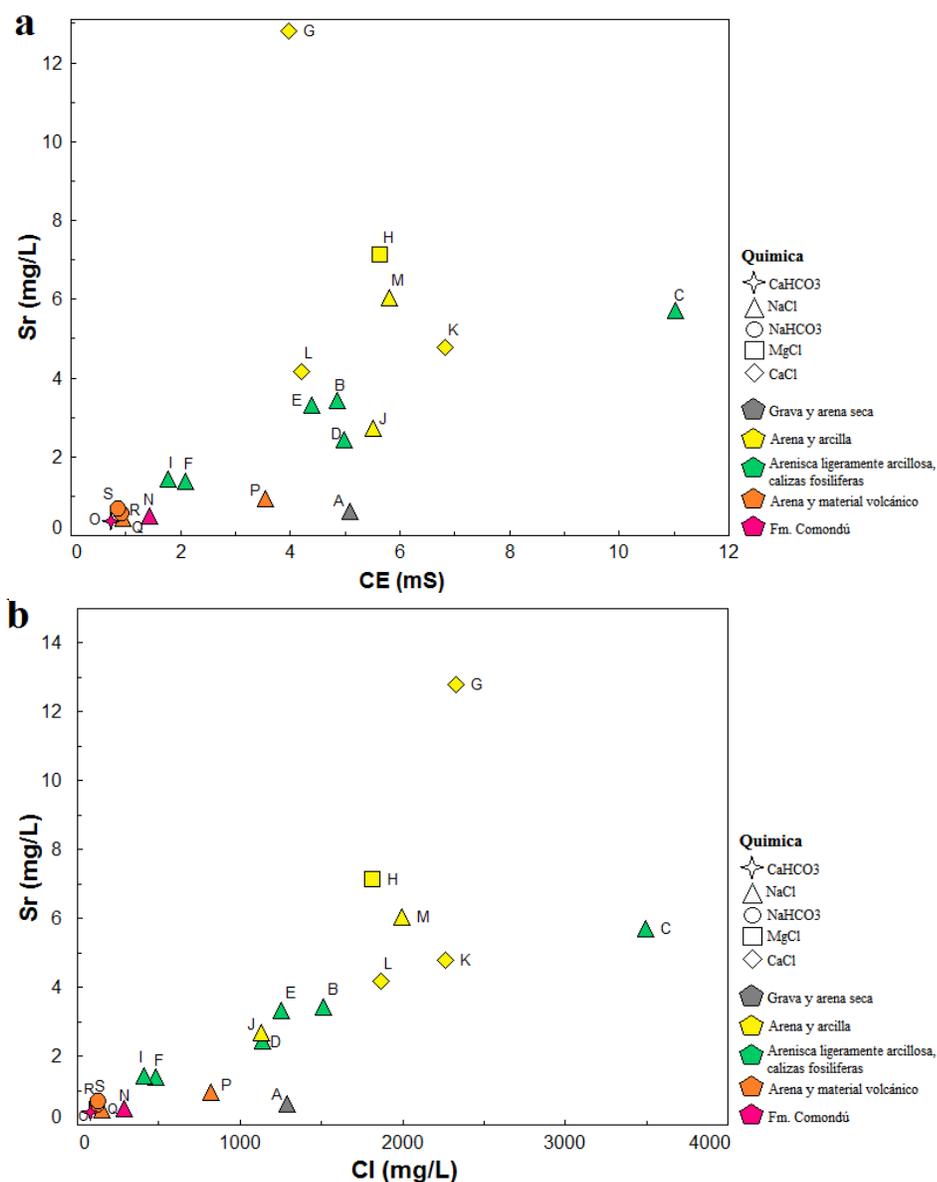


Figura 35. Comparación de concentración de estroncio vs conductividad eléctrica(mS) y contenido de Cl (mg/L)

V.8 Isótopos estables

El uso de los isótopos estables de oxígeno e hidrogeno en este trabajo, aportó información adicional sobre el posible origen del agua subterránea, los diferentes procesos del mecanismo de recarga y las posibles mezclas entre diferentes fuentes (Clark y Fritz, 1999). La composición isotópica del agua subterránea del acuífero La Paz muestra un comportamiento variable. A manera de comparación se incluyen en la Figura 36, los datos isotópicos del estudio publicado por Wassenaar et al. (2007) y de la CONAGUA (2009).

El rango de valores de las composiciones isotópicas de aguas de pozo en México reportadas por Wassenaar et al. (2007) va desde -51‰ a -76‰ para el δD y de -6.9‰ a -10.6‰ para los valores de $\delta^{18}O$. La CONAGUA reporto valores de -55‰ a -74‰ para el δD y 7.4‰ a -9.7‰ para $\delta^{18}O$. Se observa una relación lineal similar entre los valores de δD y $\delta^{18}O$ del acuífero La Paz y los resultados de los estudios antes anteriores, y las muestras tienen valores ligeramente por debajo de la *Global Meteoric Water Line* (GMWL). Las pequeñas diferencias observadas entre el GMWL y las mediciones isotópicas del acuífero pueden explicarse por procesos como la evaporación.

Resaltan los valores muy bajos de las muestras de los pozos Q y S con $\delta D < -80‰$ y $\delta^{18}O < -11‰$ lo cual sugiere que son aguas meteóricas de una fuente distinta. Posibles explicaciones podrían ser que (a) estas aguas ligeras provengan de zonas muy elevadas o (b) que se trate de aguas fósiles que reflejan un clima más frío. No existen datos sobre agua meteórica actual, pero es muy probable que el agua meteórica no sea isotópicamente muy ligera debido al clima cálido en BCS. De esta manera, la distribución de las composiciones isotópicas de δD y ^{18}O de la mayoría de las aguas podrían ser mezclas entre aguas fósiles y aguas relativamente recientes.

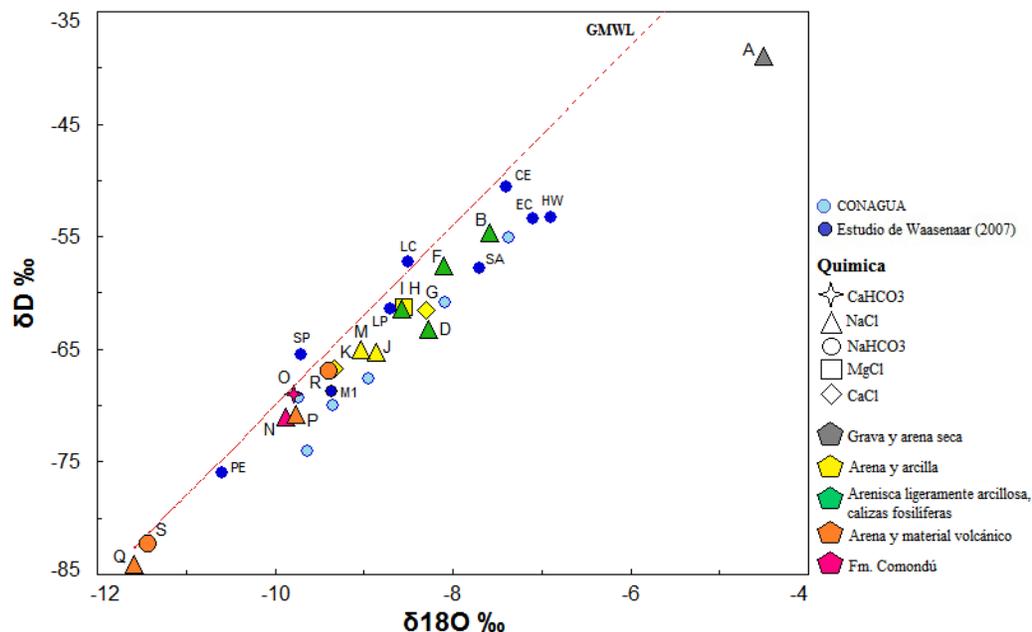


Figura 36. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD de las muestras del acuífero La Paz. Se agregan datos de estudios isotópicos realizados por Waasenaar et al. (2007) y de CONAGUA (2009).

^{18}O vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

Graficando los valores de las razones isotópicas de Sr vs δD y $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 37), se pueden notar tres grupos de valores de acuerdo a los materiales que presentan las muestras. Para el grupo caracterizado por areniscas ligeramente arcillosas y calizas fosilíferas hubo valores entre -55 a -61‰ para δD y -7.6 a -8.6‰ para $\delta^{18}\text{O}$ y las razones isotópicas de Sr más altas del estudio: (0.706103 y 0.706254 excluyendo el pozo A). Las muestras de agua de pozos caracterizados por arenas y arcillas presentaron valores de δD entre -67 a -61‰ y de -8.3 y -9.3‰ para el $\delta^{18}\text{O}$, mientras que las razones de Sr fueron de 0.70569 a 0.70587. Por último aquellas muestras características con material de la formación Comondú y con material volcánico y arenas cuenta con razones isotópicas $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0.70549 (la más baja del acuífero) hasta 0.70605 y valores de -84 a -67 ‰ en δD y -9.4 a -11.6 ‰ en $\delta^{18}\text{O}$.

Schiavo et al. (2009) notó que aquellas muestras con valores isotópicos $\delta^{18}\text{O}$ entre -5.7 y -6.9‰ se caracterizaban por un bajo contenido en Ca, y que esta agua subterránea se

distingue por un periodo de residencia corto y poca interacción agua roca. En este estudio se observó algo similar con los pozos N y R. Estos tuvieron concentraciones de calcio de 1.0 y 1.6 meq/l respectivamente, siendo las más bajas de toda el área muestreada, así como valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -8.5 y -9.9‰. A pesar de que los valores $\delta^{18}\text{O}$ no coinciden con los propuestos por Schiavo et al. (2009) es posible que la distribución geográfica de los pozos N y R en el Valle de La Paz provoque que el agua se infiltre rápidamente y exista poca interacción agua roca, ya que el pozo N se encuentra a una elevación de 63 msnm y el pozo R se localiza al centro de la ciudad de la Paz.

Se infiere que existe cierta relación entre el bajo contenido de cloruros y valores más negativos de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 38). Las muestras Q y S tuvieron 1.9 y 2 meq/l de Cl, respectivamente, mientras que los valores de $\delta^{18}\text{O}$ mostraron valores de -11.6 y -11.4 ‰. El caso contrario no se observa en estas muestras, ya que valores más positivos para $\delta^{18}\text{O}$ correspondieron a concentraciones medias de Cl entre 23.6 y 26.7 meq/l y valores máximos entre 47 a 70 meq/l.

En general, Li et al. (2011) considera que los valores bajos de $\delta^{18}\text{O}$ reflejan un mayor grado de alteración, pero una vez que existe dolomitización en el área estudiada esta afirmación no es útil ya que el equilibrio de fraccionamiento isotópico tiende al aumento de $\delta^{18}\text{O}$.

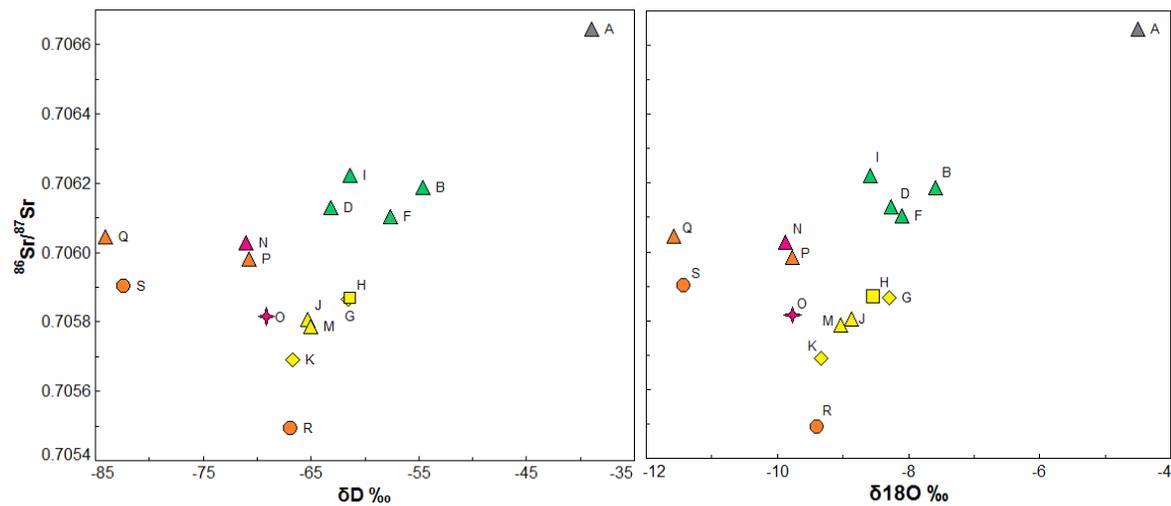


Figura 37. Comparación de la razón isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs isótopos estables de: δD (deuterio) y $\delta^{18}\text{O}$ (oxígeno).

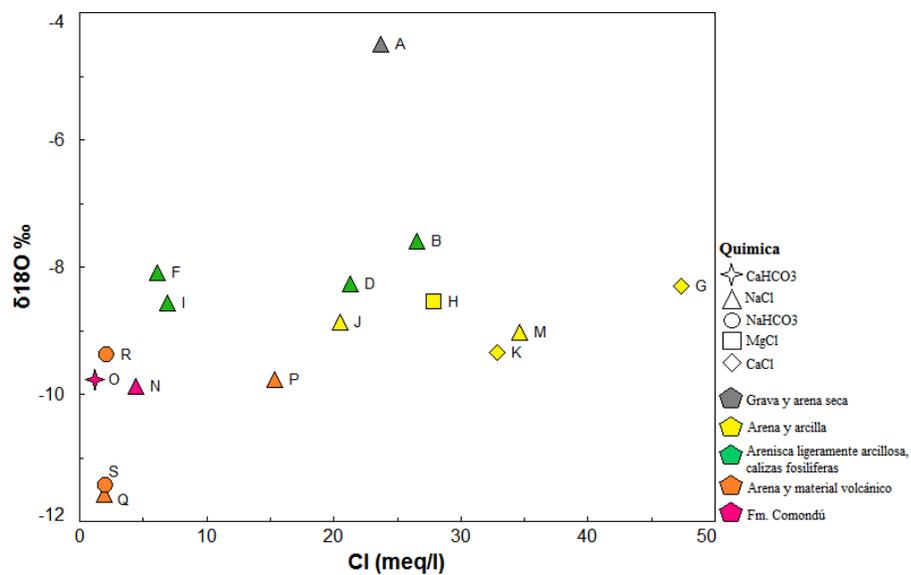


Figura 38. Concentración de cloruros vs $\delta^{18}\text{O}$.

V.9 Modelos de mezcla

Realizado el análisis de toda la información química e isotópica, se identificaron los posibles aportes (fuentes) de recarga al acuífero para realizar los modelos de mezcla. Se tomaron dos componentes A y B para calcular una muestra teórica utilizando una de ellas como ‘end member’; y se calculo la fracción ‘f’ de la componente A en la mezcla y la concentración del elemento ‘X’.

En este estudio, al no contar con muestras de aportes naturales al acuífero La Paz, se designo la composición de las muestras de los pozos O, E, R y el agua de mar (composición y concentración actual: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70918$; 7.74 ppm Sr, Faure y Mensing, 2005) como componentes a utilizar en las mezclas teóricas. El criterio para la selección de las muestras de agua de pozo se baso en la disposición geográfica, elevación, distancia al mar y concentraciones químicas de los principales iones mayoritarios.

En la Figura 39 se observa el cálculo gráfico entre las componentes O y E con respecto al agua de mar formando una parábola. La mayoría de las muestras se encuentran dentro del mismo rango de valores $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.705492- 0.706254) exceptuando la muestra A y con concentraciones de estroncio entre 0.3 y 7.1 mg/l, excluyendo el pozo G. A fin de tener una visión más detallada de los resultados se procede a realizar el mismo calculo pero esta vez utilizando el reciproco de la concentración, es decir 1/Sr. De esta manera se aprecian aquellas muestras de agua que se encuentran sobre la línea de mezcla teórica.

Se realizaron otras mezclas entre la composición de agua mar y tres miembros finales: (1) con 60 % de aporte del pozo O más 40 % del pozo E, (2) 70 % aporte del pozo O sumado a 30 % del pozo E y por ultimo (3) 90 % del pozo O y solo un 10 % del pozo E, todas estas mezclas representadas las líneas punteadas en las Figura 39 y Figura 40. Se observa que para la muestra A se estima aporte de casi 1.5 % de agua de mar, mientras que las muestras N y Q solo tienen un aporte menor al 1 %.

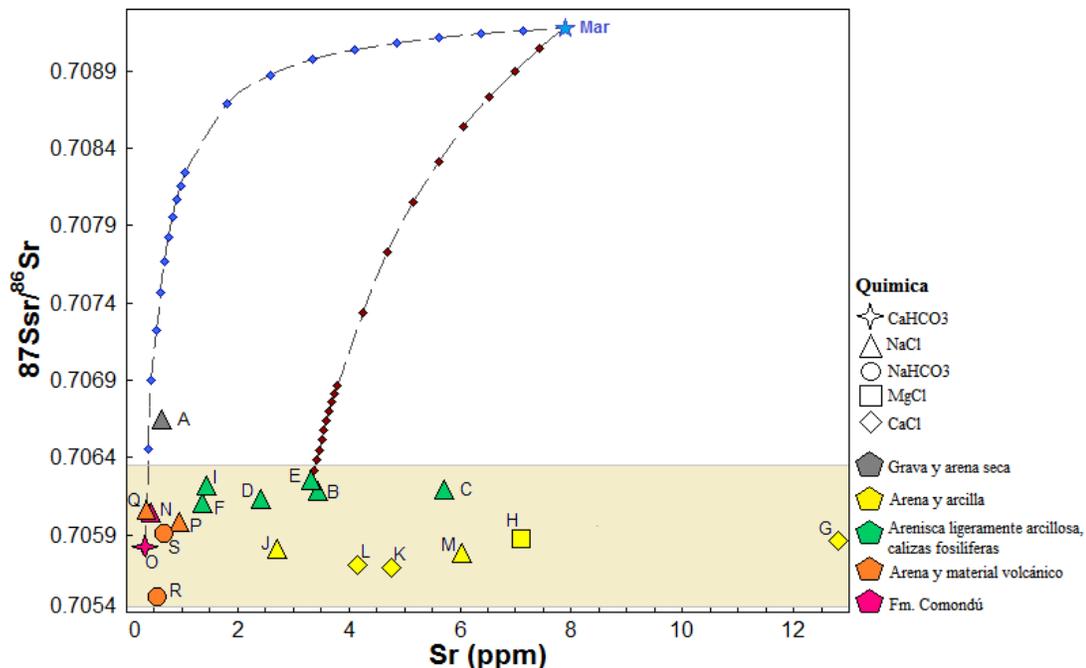


Figura 39. Concentraciones de Sr vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y modelo de mezcla teórica. El área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados del acuífero La Paz.

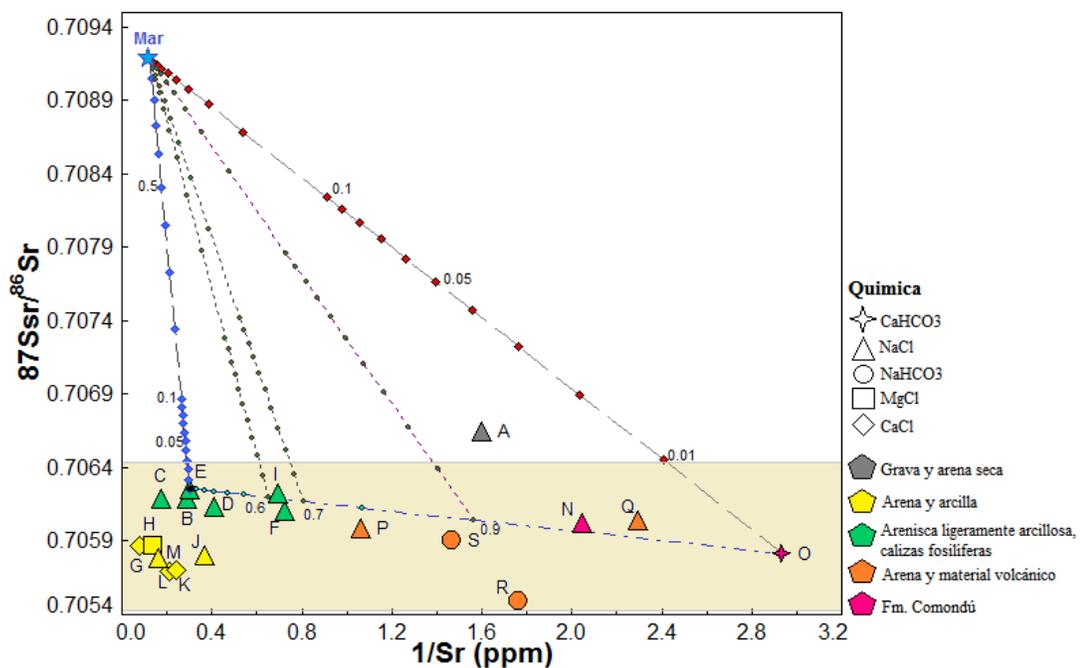


Figura 40. Concentraciones de 1/Sr vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; el área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados.

Se efectuó otra mezcla (Figura 41), esta vez entre las componentes de los pozos O, R y agua de mar. Estos pozos se encuentran ubicados al este del cuenca; el pozo R esta dentro de la ciudad de La Paz y a 11 km hacia el interior del Valle se encuentra el pozo O. También se calcularon dos mezclas secundarias (Figura 41) que caen dentro la mezcla principal: (1) 50 % de aporte del pozo O sumado a 50 % del pozo R, (2) 20 % del aporte del pozo R y 80 % de aporte de O. Ya que en la figura 41 no se observa claramente los aportes para las muestras A, N y Q, se transformaron lo datos para observar una relación linear. Se estima que el aporte de agua de mar es de alrededor de entre 2 % y 3 % para la muestra A. Para las muestras N y Q (Figura 41 y Figura 42) se estiman aportes marinos de menos de 1%.

En la Figura 43 se incluyeron los datos de las muestras de roca de la formación Comondú y de la roca fosfórica de la mina ‘‘El Monje’’. El análisis de estas muestras arrojó concentraciones de Sr de 863 mg/l para la fosforita y de 224 mg/l para el material de la Formación Comondú.

Mediante el uso de TIMS se determinó la razón isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para la roca fosfórica con valor de 0.70738. Diversos autores (e.g. Staudigel et al. 1985; Baioumy, 2011) han propuesto que el estroncio (Sr) incorporado en los dientes, huesos, conchas y organismos presentes en las fosforitas, representan la composición isotópica del agua de mar de la época en la que vivieron. Estos mismos autores han sugerido que existe una ligera o nula alteración de la composición isotópica de estroncio causada por el proceso de diagénesis.

Sin embargo, para la fosforita de la Capa Humboldt dentro de la Formación San Gregorio cuya edad ha sido definida por su contenido fosilífero entre el Oligoceno Superior y Mioceno Inferior (Hausback, 1984) esto no puede ser el caso, ya que según la curva de evolución isotópica del mar (Figura 14) no indica una composición isotópica debajo de 0.7075 después del Cretácico. Para el Oligoceno se esperaría un valor $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ alrededor de 0.708. Esta discrepancia se puede explicar de la siguiente manera: la fosforita está contaminada con material clástico quizás de origen volcánico con una composición isotópica más baja. Debido a que su edad parece ser bastante bien definida, se infiere que

la roca fosfórica al estar compuesta por elementos aloquímicos y ortoquímicos presenta variación en cuanto al origen de los mismos, por lo tanto la razón isotópica obtenida podría estar representando un conjunto de diferentes elementos.

Se observó que todas las muestras de este estudio tienen razones isotópicas de Sr, que caen dentro del rango mostrado entre rocas fosfóricas y rocas de la Fm. Comondú. Esto indica que las firmas isotópicas de las aguas del acuífero La Paz reflejan la composición isotópica de las rocas encontradas de la cuenca (Figura 43). Se sugiere que las composiciones isotópicas relativamente bajas son esencialmente controladas por la descomposición y la disolución de los productos de intemperismo del material volcánico, con composiciones isotópicas similares a las obtenidas de la Fm. Comondú. Una limitada contaminación con sales provenientes de capas sedimentarias costeras como las fosforitas del Oligoceno, podría explicar las ligeras variaciones observadas.

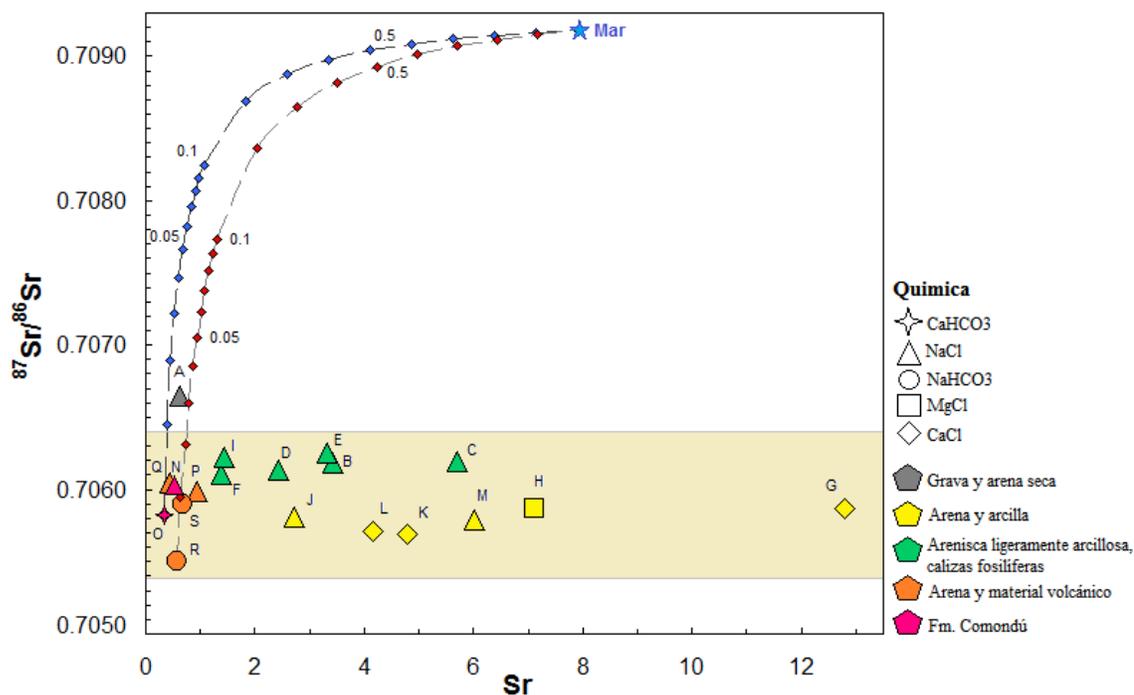


Figura 41. Concentraciones de Sr vs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ y modelo de mezcla teórica. El área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados del acuífero La Paz.

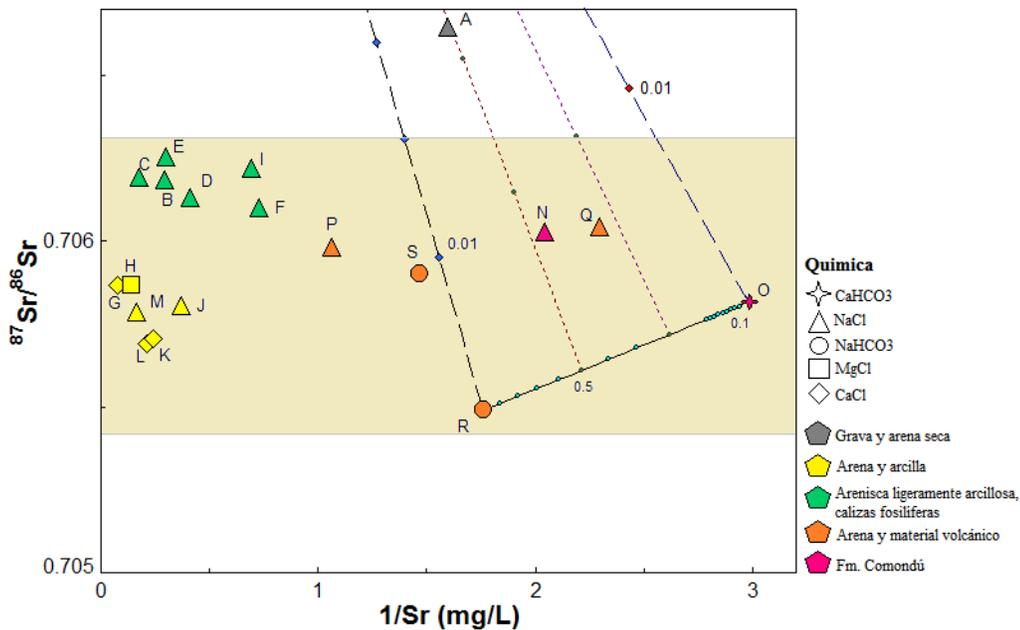


Figura 42. Concentraciones de 1/Sr vs ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; el área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados

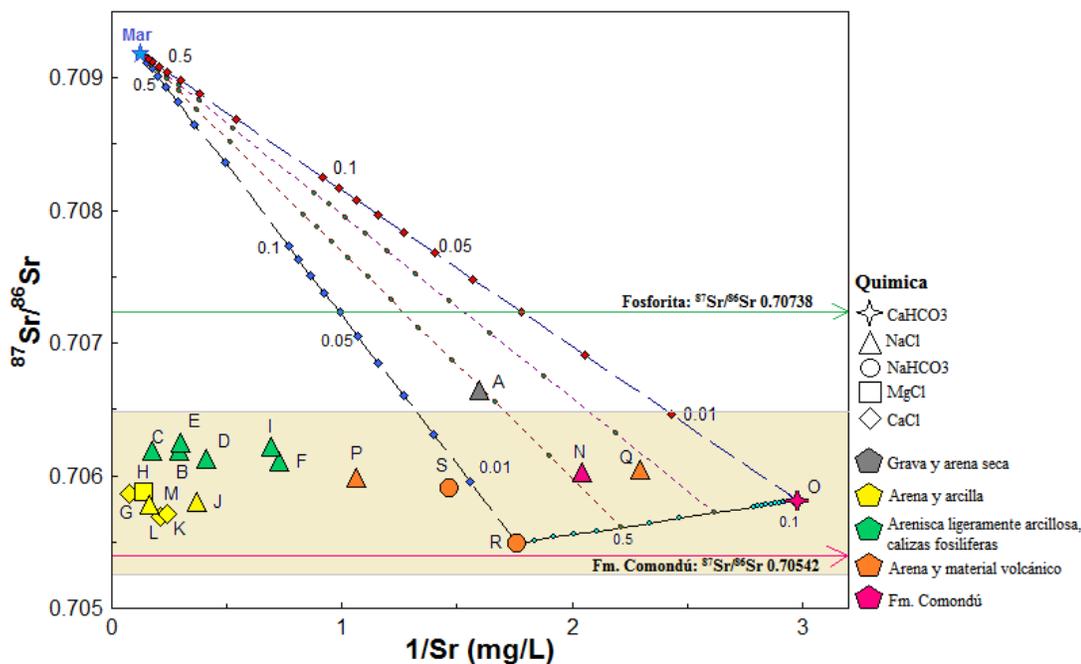


Figura 43. Concentraciones de 1/Sr vs ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; el área sombreada representa el rango isotópico que comprenden la mayoría los pozos muestreados. Las flechas indican la razón isotópica de la roca fosfórica y material de la Fm. Comondú.

Capítulo VI

Conclusiones

Los modelos de mezcla indicaron un aporte marino $< 3\%$ de agua de mar, por lo tanto es muy poca la influencia de agua de mar en las muestras de agua del acuífero La Paz.

La composición isotópica de Sr en las aguas del acuífero está controlada por la geología de la cuenca de La Paz.

Uno de los procesos que causan la alta salinidad en el acuífero de La Paz, parece ser la interacción agua roca y no la intrusión marina.

En las zonas agrícolas se detectó que la alta salinidad puede ser inducida por prácticas agrícolas producto del reciclaje de sales.

La poca precipitación y altas temperaturas registradas provocan el fenómeno de salinización de suelos en zonas someras, por evaporación las aguas de la zona capilar dejan en el suelo las sales que llevan disueltas. Estas sales tendrán la misma composición isotópica que los suelos y por ende el aumento en la salinidad no cambiará la composición isotópica del agua salada.

El estudio comprobó la utilidad del uso de isótopos de estroncio como herramienta para el estudio de la evolución geoquímica del agua subterránea en los sistemas acuíferos.

Referencias bibliográficas

- Alley William M. 1993. Regional Ground-Water quality. International Thomson Publishers. Primera edicion.USA. 634 p.
- Alvarado-Gastelum R., 2007. Estratigrafía de capas rojas y unidades adyacentes en el área de Punta Coyote, Baja California Sur, México. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California Sur, La Paz, 86 p.
- Álvarez-Arellano A.D., Rojas-Soriano H., Prieto-Mendoza J.J.1997. Geología de la Bahía de La Paz y áreas adyacentes. La Bahía de La Paz, Investigación y Conservación. Universidad Autónoma de Baja California Sur - Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas, La Paz.13-29 p.
- Appelo C.A.J y Postma D. 1993. Geochemistry, Groundwater and Pollution. A Balkema Publishers, Segunda edición. Rotterdam. 649 pp
- Appelo C.A.J. y Postma D. 1996. Geochemistry, Groundwater and Pollution. A. Balkema Publishers, Tercera edición. Rotterdam. 536 p.
- Aranda Gómez J.J. y Pérez Venzor. 1997. Active faults in the Los Cabos Block, Baja California Sur, México. Compilation for the map of major active faults western hemisphere. 27 p.
- Aranda Gómez J.J. y Pérez Venzor. 1988. Estudio geológico de Punta Coyotes, Baja California Sur. Rev. UNAM, Instituto de Geología. (7). 1-21 p.
- Arreguín Cortés F.I, Chávez Guillén R., Soto Navarro P.R. 2010. Una Revisión de la presencia de arsénico en el agua subterránea en México. Comisión Nacional del Agua, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 11 p.
- Asmerom Y., S.B. Jacobsen, A.H. Knoll, N.J. Butterfield, K. Swett. 1991. Strontium Isotopic variations of Neoproterozoic Seawater: Implication for crustal evolution. Geochim. Cosmochim. 55. 2883-2894 p.
- Atkinson S.F., Miller G.D., Curry D.S., Lee S.B. 1986. Salt water Intrusion: Status and Potential in the Contiguous. Lewis Publishers. Primer edición. Chelsea, Michigan. 390 p.

- Bear J. A., H. D. Cheng, S. Sorek, D. Ouuzar e I. Herrera, (Eds.). 1999. Seawater intrusion in coastal aquifers: concepts, methods and practices. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. 625p.
- Bowen R. 1986. Groundwater. Elsevier Applied Science Publishers. Segunda Edición. London and New York. Burchell
- Bowen, R. 1994. Isotopes in the earth sciences. Chapman and Hall. Tercera Edición. USA. 647p.
- Brass, G. W. y K. K. Turekian. 1972. Strontium distributions in sea water profiles from the GEOSECS I (Pacific) and GEOSECS II (Atlantic) test stations, Earth Planet Science Letters. 16: 117–121.
- Burke W.H., R.E. Denison, E.A. Hetherington, R.B. Koepnick, H.F. Nelson, J.B. Otto. 1982. Variation of seawater $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ throughout Phanerozoic time. Geology, 10(10):516-519.
- Cardona A., Carrillo-Rivera J., Huizar-Ivarez R., Graniel- Castro E. 2004 Salinization in coastal aquifers of arid zones: An example from Santo Domingo, Baja California Sur, México. Environmental Geology.45. 350–366 p.
- Carol E., Kruse E., Mas-Pla J. 2009. Hydrochemical and isotopical evidence of ground water salinization processes on the coastal plain of Samborombón Bay, Argentina. Journal of Hydrology. 365. 335–345 p.
- Carreón D. C., Ayala J.C. 1989. Características petrográficas de la capa fosfórica Humboldt, San Juan de la Costa, Baja California Sur y sus Efectos en el proceso de recuperación de la fosforita. Boletín del Departamento de Geología de la Universidad de Sonora.6(1). 23-28 p.
- Carrillo Chávez, J.I. Drever, Martínez M. 2000. Arsenic Content and Groundwater Geochemistry of the San Antonio- El Triunfo, Carrizal and Los Planes Aquifers in Southernmost Baja California, México. Environmental Geology 39. 1295-1330 p.
- Carrillo Guerrero Y., 2010. Diagnostico de la Cuenca La Paz, Reporte Final del Convenio Niparajá – Pronatura Noreste : ‘‘Diálogos del Agua’’. Pronatura Noreste: Programa Agua y Humedales. 43 p.
- Choumiline K., Godinez Orta L., Nikolaeva N., Derkachev A., Shumilin E. 2009. Evaluation of Contribution Sources for the Sediments of the La Paz Lagoon, based on Statistical Treatment of the Mineralogy of their Heavy Fraction and Surrounding

Rock and Drainage Basin Characteristics. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. 61(1).97-109 p.

- CIGSA (Consultores en Ingeniería Geofísica) S.A. de C.V., 2001. Estudio de Caracterización y Modelación de la intrusión Marina en el acuífero de La Paz, B.C.S. Contrato CNA. 284 p.
- Clark, I., y Fritz P. 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers. Boca Raton. 328 p.
- CNA (Comisión Nacional del Agua), 1991. Sinopsis Geohidrológica del estado de Baja California Sur. Subdirección General de administración del agua – Gerencia de aguas subterráneas. 85 p.
- CNA (Comisión Nacional del Agua), 1997. Censo de Captaciones de Aguas Subterráneas y Colección de datos Geohidrológicos en la zona La Paz-El Carrizal, B.C.S. Informe final. Subdirección General Técnica, Gerencia de Aguas Subterráneas. 173 p.
- CNA (Comisión Nacional del Agua), 1999. Documento de Respaldo para la Publicación de la Disponibilidad. Acuífero B.C.S.-24 La Paz. Gerencia Regional de la Península de Baja California, Mexicali, B.C. 17 p.
- CNA (Comisión Nacional del Agua) y el Instituto de Ingeniería UNAM, 2010. Informe Final: Situación actual y posibles escenarios de intrusión salina en el acuífero La Paz, Baja California Sur y su aprovechamiento como fuente de desalación para abastecimiento de agua potable. 433 p.
- CNA (Comisión Nacional del Agua). 2011. Estadísticas del agua en México, edición 2011. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, México. 127 p.
- Cota Castro R., 2011. Transición entre los depósitos miocénicos sin arco y posteriores al arco, en el área de Alfredo V. Bonfil, arroyo Seco, municipio de La Paz, Baja California Sur. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Baja California Sur, La Paz, 129 p.
- Cruz Falcón A. 2007. Caracterización y Diagnóstico del Acuífero de La Paz B.C.S. Mediante Estudios Geofísicos y Geohidrológicos. Tesis de Doctorado. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas - Instituto Politécnico Nacional, La Paz, 139 p.

- Custodio, E. y Llamas, M.R. 2001. Hidrología subterránea. Ed. Omega. Tomo I, Barcelona. 556 p.
- Custodio E. 2000. Groundwater-dependent wetlands. *Acta Geologica Hungarica*. 43 2. 173–202 p.
- Dansgaard W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*. 16. 436–468 p.
- Davis S.N, Whittemore D.O, Fabryka-Martin J. 1998. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*. 36 (2).338–350 p.
- DePaolo D.J, B.I. Ingram. 1985. High-resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*. 227. 938-941 p.
- Dickin A. P. 2005. *Radiogenic Isotope Geology*. Cambridge University Press. Segunda edición. Cambridge. 492 p.
- Drever J.I. 1997. *The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments*. Prentice Hall. Tercera edición. New Jersey. 436 p
- Escolero O. y Torres-Onofre S., 2007. Análisis de la Intrusión de Agua de Mar en el acuífero de La Paz. *Boletín Geológico y Minero*, 118: 648p, ISSN: 0366-0176. 637,641-647p.
- Espinoza A. J. 1977. Informe de labores: Los principales parámetros fisicoquímicos de las aguas de la Ensenada de La Paz, Baja California Sur. Centro de Investigaciones Biológicas. 5-29 p.
- Faure, G. 1977. *Principles of Isotope Geology*. John Wiley. Primera Edición. New York. 464 p.
- Faure G. y Mensing T.M. 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. Wiley. Tercera Edición. Hoboken. 897 p.
- Faye S, Maloszewski P, Stichler W, Trimborn P, Gaye C.B. 2005. Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. *Sci. Total Environ*. 343 (1-3) 243-259 p.
- Fetter C.W. 2001. *Applied Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company. Cuarta Edición. New York. 598 p.

- Fetter C.W. 1999. Contaminant Hydrogeology. Macmillan Publishing Company. Segunda Edición. Saddle River, NJ. 500 p.
- Fitts Charles R. 2002. Groundwater Science. Academic Press. Primera Edición. San Diego, California. 450 p.
- Flecker R., S. de Villiers, R.M. Ellam. 2002. Modelling the effect of evaporation on the salinity $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ relationship in modern and ancient marginal-marine systems: the Mediterranean Messinian Salinity Crisis. Earth and Planetary Science Letters. 1.221-233 p.
- Flores Wolfskill E. Z. 1998. Geosudcalifornia: Geografía, agua y ciclones. Universidad Autónoma de Baja California Sur. 277 p.
- Folk R. L.; Andrews P. B. y Lewis D. W. 1970. Detrital sedimentary rock classification and nomenclature for use in New Zealand. Geology and Geophysics, (13). 937 – 968 p.
- Ghiglieri G., Carletti A., Pittalis D. 2012. Analysis of salinization processes in the coastal carbonate aquifer of Porto Torres (NW Sardinia, Italy). Journal of Hydrology. (432) 433. 43-51 p.
- Greenberg A. E., L. S. Clesceri y A. D. Eaton (Eds.). 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water. American Water Works Association. Decimonovena edición. Washington. 960 p.
- Hausback, B. 1984. Cenozoic volcanic and tectonic evolution of Baja California Sur, México. Geology of the Baja California Península. V. A. Frizzell. (39). 219-236p.
- Hem John D. 1985. Study and Interpretations of the Chemical characteristics of natural water. US Geological Survey. Tercera Edición. Alexandria, Virginia. 263 p.
- Hitchon B., A.A. Levinson, S.W. Reeder. 1969. Regional variation of river water composition resulting from halite solution, Mackenzie River drainage basin, Canada. Water Resources. (5)6. 1395-1403 p.
- Holland D.H., Karl K. Turekian. 2011. Isotope Geochemistry: A derivative of the Treatise on Geochemistry. Academic Press. Primera Edición. San Diego, CA. 218. 752 p.

- INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática). 2007. Monografía del Estado de Baja California Sur: Aspectos socio demográficos. 41 p.
- INGESA (Ingeniería y Geotecnia) S.A., 1972. Estudios Geohidrológicos de los Valles de La Paz y Carrizal, Territorio de Baja California, 1972. México D.F.
- Jørgensen N.O., Andersen M.S., Engesgaard P. 2007. Investigation of a dynamic seawater intrusion event using strontium isotopes ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). *Journal of Hydrology* 348. 257–269 p.
- Kehew A.E. 2001. *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice-Hall, Inc. Primera Edición. New Jersey. 368 p.
- Kharaka Y.K., Hanor J.S. 2004. Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basin. Drever J.I., ed. *Treatise on Geochemistry*: Elsevier. (5)10. 499-540 p.
- Li D., Shields-Zhou, G., Ling, H.-F., Thirlwall, M., 2011. Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: guidelines for the use of bulk marine carbonate and phosphorite rocks. *Chem. Geol.* 290.133–144 p.
- Liu David H. F., Lipták Béla G. 2000. *Groundwater and Surface Water Pollution*. Lewis Publishers. Primera edición. Boca Raton, US.150 p.
- Lyons W. B., S. W. Tyler, H. E. Gaudette, y D. T. Long. 1995. The use of strontium isotopes in determining groundwater mixing and brine fingering in a playa spring zone, Lake Tyrrel, Australia. *Journal of Hydrology*. (167): 225–239 p.
- Lyons W. B., Carmen A., Benson V.L., Bullen T.D., Graham E.Y, Kidd J., Welch K.A., Thomas J.M. 2002. Strontium Isotopic Signatures of the Streams and Lakes of Taylor Valley, Southern Victoria Land, Antarctica: Chemical Weathering in a Polar Climate. *Aquatic Geochemistry*. (8). 75–95 p.
- Martínez Alfaro P, Martínez Santos P, Castaño Castaño S. 2006 . *Fundamentos en Hidrogeología*. Editorial Aedos. Primera Edición. Barcelona, España. 284 p.
- McLean, H. 1988. Reconnaissance geologic map of the Loreto and part of the San Javier quadrangles, Baja California Sur, Mexico. United States Geological Survey Geologic Map MF-2000, 8 p.
- Nisi B., Buccianti A., Vaselli O., Perini G., Tassi F., Minissale A., Montegrossi G. 2008. Hydrogeochemistry and strontium isotopes in the Arno River Basin (Tuscany,

Italy): Constraints on natural controls by statistical modeling. *Journal of Hydrology*. 360. 166– 183 p.

- Negrel P and Petelet-Giraud E (2005) Strontium isotopes as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). *J. Hydrol.* 305 (1-4) 99-119p.
- Nölte J. 2003. ICP Emission spectrometry: a practical guide. Wiley-VCH. Weinheim. 282 p.
- Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994-Salud Ambiental. Agua Para Uso y Consumo Humano. Límites Permisibles de Calidad y Tratamientos a que Debe Someterse el Agua para su Potabilización. Secretaría de Salud. Diario Oficial de la Federación. México, D.F., a 20 de octubre de 2000. 21 p.
- Ojiambo S. Bwire, Lyons W. Berry., Kathy A. Welch, Robert J. Poreda, Karen H. Johannesson. 2003. Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater–lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. *Applied Geochemistry*. (18): 1789–1805 p.
- Oude Essink, G.H.P. 2001. Improving fresh groundwater supply problems and solutions. *Ocean Coast Manage.* 44. 429–449 p.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2)-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations. Report 99-4259. 312 p.
- Perry E., Paytan A., Pedersen B., Velazquez-Oliman G. 2008. Groundwater Geochemistry of the Yucatán Península, México: Constraints on Stratigraphy and Hydrogeology. *Journal of Hydrology*. (367): 27–40 p.
- Piper. 1991. Geochemistry of a Tertiary sedimentary phosphate deposit: Baja California Sur, Mexico: *Chemical Geology*. 92 p.
- Richter C.B. y Kreitler C.W. 1993. *Geochemical techniques for Identifying Sources of Ground-Water Salinization*. C. K. Smoley. CRC Press. Boca Raton. 258 p.
- Rodríguez Figueroa G. 2004. Geoquímica de los oligoelementos, elementos mayores y elementos de las tierras raras, en los sedimentos marinos del distrito minero de Santa Rosalía, BCS, México. Tesis de maestría. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas - Instituto Politécnico Nacional, La Paz, 178 p.

- Rodríguez Meza G.D. 1999. Metales pesados en sedimentos de la Ensenada de La Paz, B.C.S., México. Tesis de Maestría. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas - Instituto Politécnico Nacional, Paz, 130 p.
- Rodríguez Meza G . 2004. Caracterización geoquímica por componentes mayores y elementos traza de sedimentos de los ambientes marinos costeros adyacentes a la Península de Baja California. Tesis de doctorado. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas - Instituto Politécnico Nacional, La Paz, 258 p.
- Schiavo M.A., Hauser S., Povinec P.P. 2009. Stable isotopes of water as a tool to study groundwater–seawater interactions in coastal south-eastern Sicily. *Journal of Hydrology*. 364. 40– 49 p.
- SEMARNAT (Secretaría de medio ambiente y recursos naturales). 2008. Programa de Ordenamiento Ecológico Local del Municipio de La Paz. 173 p.
- SGM (Servicio Geológico Mexicano). 2011. Panorama Minero del Estado de Baja California Sur. Coordinación General de Minería. 40 p.
- Sparks Donald L. 2003. Environmental soil chemistry. Academic Press. Segunda edición. San Diego, California. 352 p.
- SRH, 1972-1974. Estudio Geohidrológico de los Valles de La Paz-El Carrizal, en el Territorio Sur de Baja California.
- Starinsky A. 1974. Relationship between Ca-chloride brines and sedimentary rocks in Israel. Ph.D. Thesis. The Hebrew Univ. Jerusalem. 233 p.
- Staudigel H, P. Doyle, A. Zindler.1985. Sr and Nd isotope systematic in fish teeth. *Earth Planetary Science Letters*. 76. 45–56 p.
- Taylor S. R. y S. M. McLennan, 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific. Oxford. 321 p.
- Umhoefer P.J., Dorsey R.J., Willsey S., Mayer L., Renne P., 2001. Stratigraphy and Geochronology of the Comondu Group near Loreto, Baja California Sur, Mexico. *Sedimentary Geology*.(144): 125-147 p.
- Valenzuela Lara K. 2011. Evaluación de Intrusión Marina Utilizando Isótopos de Estroncio: Un ejemplo de Ensenada, B.C., México. Tesis de Maestría. CICESE, Ensenada. 111 p.

- Velasco García J.A., 2009. Ambientes geológicos costeros del litoral de la Bahía de La Paz, B.C.S., México. Tesis de Maestría. IPN-CICIMAR. 82 p.
- Vengosh A. and Rosenthal A. 1994. Saline groundwater in Israel: Its bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology*. 156.389-430 p.
- Vengosh A. 2004. Salinization and saline environments. B.S. Lollar. *Environmental Geochemistry*. Elsevier. 333-365 p.
- Wang Y., Jiao, J.J. 2012. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in the confined Quaternary aquifer of the Pearl River Delta, China. *Journal of Hydrology*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.03.008>
- Wassenaar L. I., S. L. Van Wilgenburg, K. Larson y L. A. Hobson. 2009. A groundwater isoscape (δD , $\delta^{18}O$) for México. *Journal of Geochemical Exploration*. (102): 123–136 p.

Apéndice I

I.1 Limpieza de recipientes de muestreo

El procedimiento para limpieza de recipientes de muestreo geoquímico se basó en el libro “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water” (Greenberg et al. 1995) y se llevó a cabo en el Laboratorio Ultralimpio de CICESE.

La limpieza de los recipientes se efectuó de la siguiente manera:

1. Se lavaron los recipientes con agua destilada y jabón
2. A cada recipiente se le agregó agua destilada al 60% de su volumen y el resto se llena con ácido clorhídrico (HCl) ~6N, dejándolos reposar tres días en una plancha caliente (alrededor de 90°C) en el Laboratorio Ultralimpio (CICESE)
4. Tres días después se desecha su contenido, se enjuagan dos veces con agua MQ y se llenan una cuarta parte de ácido nítrico (HNO₃) al 20% por tres cuartas partes de agua MQ.
5. Se dejan reposar hasta dos días antes del muestreo, momento en el que se vacían, y se vuelven a llenar con agua MQ cerrándolos herméticamente y se envuelven en plástico. El agua con ácido se recupera y reutiliza para la limpieza de material para el mismo análisis, que pasa por todos los pasos de limpieza descritos.

I.2 Muestreo

A continuación se describe el procedimiento seguido en campo:

1. En los pozos se dejó correr el agua bombeada unos minutos, evitando así que el agua colectada no estuvo almacenada en la tubería. Posteriormente se desecha el agua MQ del recipiente de muestreo y se enjuaga con agua que está corriendo del pozo. Se debe tener cuidado de que el dispensador de agua no toque el frasco.

2. A continuación se introduce muestra en el frasco y se mide la conductividad; para este muestreo se empleó el conductivímetro portátil *Thermo Electron Corporation*, modelo Orion 135A.
3. Se desecha el agua, para después tomar la muestra de agua, y cerrar bien el frasco. En cada pozo se toman dos muestras de agua y se etiquetan para su uso de acuerdo a “Química” o “Isótopos” .
4. Se toman todas las muestras de agua faltantes, repitiendo los pasos 1 a 3.
5. Las muestras para geoquímica se colocan en una hielera para disminuir la actividad bacteriana, ya que se genera NO_3^- y afecta sus concentraciones naturales.
6. Las muestras para estroncio se cierran bien y se envuelven en plástico.

I.3 Química

I.3.1 Alcalinidad

Las muestras se titularon en el Laboratorio de Hidrogeoquímica de CICESE, con fenolftaleína y una solución estándar de HCl ~0.1 N, siguiendo el sistema 2320B del libro “Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water” (Greenberg et al. 1995).

I.3.2 Filtrado y Acidificación

Se efectúa el filtrado de muestras de agua para eliminar sólidos no disueltos o residuos que bloquean las líneas de conducción de muestra de los equipos, además puede introducir errores en las concentraciones y composiciones isotópicas. El proceso es el siguiente:

1. Limpiar el filtrador con agua MQ cada vez que se filtren muestras de diferente procedencia
2. Colocar papel filtro de 47mm de diámetro, para retener partículas de hasta 0.45 μm de diámetro.
3. Conectar el filtrador a una bomba de vacío.
4. Verter el contenido del recipiente en el filtrador y tapar.
5. Encender la bomba de vacío.

6. Apagar la bomba de vacío una vez que se filtró toda la muestra.
7. Liberar la presión lentamente para eliminar el vacío.
8. Abrir el filtrador, verter una pequeña cantidad de la muestra filtrada y con ella enjuagar el frasco contenedor.
9. Verter la muestra en el frasco y cerrar.
10. Reutilizar el filtro 2 veces más si se encuentra en buen estado.
11. A un frasco se le agrega 1 ml de HNO₃ doble destilado al 50% y esta muestra servirá para prueba de cationes. Se cierra bien el frasco y se guarda.
13. A las muestras a las que no se les agregó ácido servirán para determinación de aniones, y se guardan en el refrigerador.

I.4 Isótopos

I.4.1 Muestras de Roca

Todo trabajo a realizarse con rocas se debe de llevar a cabo usando guantes o previamente lavarse las manos, para evitar la contaminación con potasio u otros elementos que se encuentran en las manos.

1. Descoste de la roca con ayuda de una prensa o martillo. En el campo se puede descostrar la roca usando como base la misma roca del afloramiento.
2. Quebrar la muestra en la trituradora de quijadas (fragmentos de 2-3 cm).
3. Triturar la muestra usando un molino de rodillos
4. La roca molida se lleva al alicuotizador donde se separan en dos cantidades, almacenando una de estas.
5. Se repite el proceso de homogeneizar y cuartear la muestra hasta obtener al menos 3 alícuotas de 50 – 70 g.

I.4.2 Análisis de Roca Total

1. Después de la trituración, se guarda el resto de la muestra en bolsas de plástico con sus respectivos datos.
2. Se llevan las muestras a moler en el mortero obteniendo 3 fracciones:

- a) Alícuota para pre contaminar
 - b) Alícuota ‘‘Testigo’’
 - c) Alícuota para isotopía
3. Posteriormente una de las fracciones se lleva al pulverizador de anillos de tungsteno, por un periodo de 10 minutos.
 4. Una vez obtenida la muestra cuidadosamente se almacena y se etiqueta en recipientes Nalgene[®]

I.4.3 Muestras de agua

1. Limpiar los frascos por fuera
2. Limpiar filtrador con agua MQ cada vez que se filtre una muestra diferente
3. Colocar papel filtro de 47mm de diámetro, para retener partículas de hasta 0.45 μm de diámetro.
4. Conectar el filtrador a una bomba de vacío.
5. Vertir 100 ml de agua mq, después y cuidadosamente 100 ml de ácido HCl doble destilado ~6N a fin de reducir la contaminación de Sr producida por el color blanco del filtro.
6. Se enciende la bomba de vacío
7. Una vez que todo el ácido ha pasado, se apaga la bomba de vacío, se libera el vacío en el sistema y se desecha el contenido.
8. Nuevamente se vierten 300 ml de agua MQ para asegurar que no han quedado residuos de ácido en el filtrador. Se enciende la bomba y se deja filtrar el agua MQ.
9. Al terminar este proceso se desecha toda el agua MQ, tratando de no dejar nada de líquido.
10. Ahora se vierte la muestra en el filtrador y se enciende la bomba de vacío.
11. Una vez que toda la muestra ha sido filtrada, se apaga y se libera lentamente el vacío en el sistema y se retira con cuidado el equipo de separación.
12. Se vierte la muestra filtrada en el frasco contenedor.
13. Se desecha el filtro y se enjuaga el equipo de filtración con agua MQ y se repite el procedimiento con cada muestra.

I.4.4 Limpieza de material en laboratorio ultralimpio

Los recipientes de teflón se someten a un proceso de limpieza cada vez que se finaliza una separación en el laboratorio. De esta manera quedan listos para otros procesos. La limpieza es la siguiente:

1. Se borra la numeración de la química con acetona.
2. Los vasos se enjuagan y se llenan con MQ hasta un cuarto de su capacidad y se dejan una hora en el ultrasonido.
3. Se desecha el agua MQ y se talla el fondo de cada vaso con un Kimwipe® para remover todo tipo de residuos de su superficie.
4. Los recipientes de teflón se colocan en vasos de precipitado grandes, donde se vierte agua regia (AR 50%) hasta que estos queden completamente sumergidos.
5. Se llevan a reposar sobre una placa a 90 °C, por 24hrs; después se retiran de la placa y, al alcanzar la temperatura ambiente, se regresa el AR a su recipiente contenedor.
6. Se enjuagan dos veces con MQ y se sumergen completamente en HNO₃~50% para limpieza dejándolos reposar sobre la placa caliente (90 °C) por una semana; se retiran de la placa y, al alcanzar la temperatura ambiente se regresa el ácido al recipiente contenedor.
7. Se enjuagan dos veces con MQ y se sumergen en MQ, dejándolos reposar en la placa caliente de 2 a 3 días; una vez transcurrido el tiempo se desecha el agua y se sacan los vasitos del vaso contenedor, colocándolos en la placa caliente hasta que sequen completamente.
8. Una vez secos los vasos, se tapan con parafilm y se guardan.

I.4.5 Limpieza de los portamuestras usados en TIMS

- a) Se desechan los filamentos de Re de los portamuestras de evaporación.

- b) Los portamuestras son lijados para remover la soldadura.
- c) Se limpian y se tallan las placas con óxido de aluminio en polvo, MQ, CH₃OH, ultrasonido, MQ y se ponen a secar en un horno a 60°C.
- d) Se soldán nuevos filamentos de evaporación.
- e) Los filamentos de ionización se reutilizan hasta nueve veces más. Después de ser desgasificados y antes de almacenarse se les coloca la fecha ultima de uso.

Apéndice II

Estándares de aniones

			Componentes mg/l					
Standard **			20	1000	200	20	500	200
	Fecha	Hora	F	Cl	NO ₃	Br	SO ₄	PO ₄
1	4/26/2011	9:43 AM	20.8	1009	203	19.9	501	202
2	4/26/2011	9:57 AM	19.7	1002	201	25.3	498	205
3	4/26/2011	12:49 PM	19.6	1011	206	22.6	498	201
4	4/26/2011	12:53 PM	19.1	1022	202	22.5	505	202
5	4/26/2011	3:44 PM	21.3	1009	200	20.7	505	200
6	4/27/2011	11:22 AM	20.7	999	207	21.3	499	207
7	4/27/2011	11:34 AM	22.2	1008	209	23.3	499	200
8	4/27/2011	2:47 PM	20.4	999	202	18.2	498	199
Promedio			20.5	1008	204	21.7	500	202
Std. dev			1.0	7.5	3.1	2.2	3.1	2.7
Std. err.			0.7	5.3	2.2	1.6	2.2	1.9

** Standard by Dr. Dirk Kirste (Simon Fraser University)