

ISSN en trámite



Geofísica Internacional

Revista Trimestral Publicada por el Instituto de Geofísica de la
Universidad Nacional Autónoma de México



México

Volume 59 Number 3
July - September
2020

— Geofísica Internacional —

Dr. Hugo Delgado Granados
Director of Instituto de Geofísica

Dra. Vanessa Magar Brunner
President of Unión Geofísica Mexicana

Editor Chief

Dr. Servando De la Cruz-Reyna
Instituto de Geofísica, UNAM
sdelacrr@geofisica.unam.mx

Technical Editor

Mtra. Andrea Rostan Robledo
Instituto de Geofísica, UNAM
arostan@igeofisica.unam.mx

Editorial Board

Donald Bruce Dingwell
Earth and Environment
Ludwig Maximilian University of Munich,
Germany

Eric Desmond Barton
Departamento de Oceanografía
Instituto de Investigaciones Marinas, Spain

Jorge Clavero
Amawta Consultores, Chile

Gerhardt Jentzsch
Institut für Geowissenschaften
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany

Peter Malischewsky
Institut für Geowissenschaften
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Germany

François Michaud
Géosciences Azur
Université Pierre et Marie Curie, France

Olga Borisovna Popovicheva
Scobeltzine Institute of Nuclear Physics
Moscow State University, Rusia

Jaime Pous
Facultad de Geología
Universidad de Barcelona, Spain

Joaquín Rui
UA Science
University of Arizona, United States

Angelos Vourlidis
Solar Physics Branch
NASA Goddard Space Flight Center, United States

Théophile Ndougsa Mbarga
Department of Physics
University of Yaounde I, Cameroon

Associate Editors
José Agustín García Reynoso
Atmospheric Science Centro de Ciencias de la
Atmósfera UNAM, Mexico

Tereza Cavazos
Atmospheric Science
Departamento de Oceanografía Física CICESE,
Mexico

Dante Jaime Morán-Zenteno
Geochemistry
Instituto de Geología, UNAM, Mexico

Margarita López
Geochemistry
Instituto de Geología UNAM, Mexico

Avto Gogichaisvili
Geomagnetism And Paleomagnetism
Instituto de Geofísica UNAM, Mexico

Jaime Urrutia-Fucugauchi
Geomagnetism And Paleomagnetism
Instituto de Geofísica, UNAM, Mexico

Felipe I. Arreguín Cortés
Hydrology
Instituto Mexicano de Tecnología del Agua IMTA,
Mexico

William Lee Bandy
Marine Geology And Geophysics
Instituto de Geofísica UNAM, Mexico

Fabian García-Nocetti
Mathematical And Computational
Modeling
Instituto de Investigaciones en Matemáticas
Aplicadas y en Sistemas UNAM, Mexico

Graciela Herrera-Zamarrón
Mathematical Modeling
Instituto de Geofísica, UNAM, Mexico

Ismael Herrera Revilla
Mathematical And Computational
Modeling
Instituto de Geofísica UNAM, Mexico

Rene Chávez Segura
Near-Surface Geophysics
Instituto de Geofísica UNAM, Mexico

Juan García-Abdeslem
Near-Surface Geophysics
División de Ciencias de la Tierra CICESE, Mexico

Alec Torres-Freyermuth
Oceanography
Instituto de Ingeniería, UNAM, Mexico

Jorge Zavala Hidalgo
Oceanography
Centro de Ciencias de la Atmósfera UNAM,
Mexico

Shri Krishna Singh
Seismology
Instituto de Geofísica, UNAM, Mexico

Xyoli Pérez-Campos
Seismology
Servicio Sismológico Nacional, UNAM, Mexico

Blanca Mendoza Ortega
Space Physics
Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM,
Mexico

Inez Staciari Batista
Space Physics
Pesquisador Senior Instituto Nacional de Pesquisas
Espaciais, Brazil

Roberto Carniel
Volcanology
Laboratorio di misure e trattamento dei segnali
DPIA - Università di Udine, Italy

Miguel Moctezuma-Flores
Satellite Geophysics
Facultad de Ingeniería, UNAM, Mexico

Assistance

Elizabeth Morales Hernández,
Management
eliedit@igeofisica.unam.mx



GEOFÍSICA INTERNACIONAL, Año 59, Vol. 59, Núm. 3, julio - septiembre de 2020 es una publicación trimestral, editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04150, Ciudad de México, a través del Instituto de Geofísica, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04150, Ciudad de México, Tel. (55)56 22 41 15. URL: <http://revistagi.geofisica.unam.mx>, correo electrónico: revistagi@igeofisica.unam.mx. Editora responsable: Andrea Rostan Robledo. Certificado de Reserva de Derechos al uso Exclusivo del Título: 04-2022-081610251200-102, ISSN: en trámite, otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor (INDAUTOR). Responsable de la última actualización Saúl Armendáriz Sánchez, Editor Técnico. Fecha de la última modificación: 30 de junio 2020, Circuito de la Investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Alcaldía Coyoacán, C.P. 04150, Ciudad de México.

El contenido de los artículos es responsabilidad de los autores y no refleja el punto de vista de los árbitros, del Editor o de la UNAM. Se autoriza la reproducción total o parcial de los textos siempre y cuando se cite la fuente completa y la dirección electrónica de la publicación.



Esta obra está bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional.

Contents

Carta de los editores.

Eduardo Reinoso Angulo, Arturo Iglesias Mendoza

1

Identificación de las zonas de mayor amplificación sísmica en la mancha urbana de Chiapa de Corzo, Chiapas como herramienta para evaluar la vulnerabilidad física por exposición.

Roberto Moreno Ceballo, Raúl González Herrera, Jorge Antonio Paz Tenorio, Jorge Alfredo Aguilar Carboney, Carlos Uriel del Carpio Penagos

136

High precision measurements of Absolute Gravity in México: the Jalisco Block changes in gravity triggered by distant earthquakes.

Alfredo Esparza, Jorge Arzate, Ludger Timmen, Jason Silliker, Manuel Schilling

155

Identificación de las fuentes de nitratos mediante métodos hidrogeoquímicos e isotópicos en el agua subterránea del Bajío Guanajuatense.

Ivan Morales-Arredondo, Itzamna Zaknite Flores-Ocampo, María Aurora Armienta, Janete Morán-Ramírez, Mario Alberto Hernández-Hernández, Jorge Federico Landa-Arreguin

169

‘Preferred Trajectories’ defined by mass and potential vorticity conservation.

José Ochoa, Antonio Badan, Julio Sheinbaum, Jorge Castro

195

Radon as a natural radiotracer to investigate infiltration from surface water to nearby aquifers: a case study from the Barada riverbank, Syria.

Mohamed Al-Hilal

208

CARTA DE LOS EDITORES

Cerca de la medianoche del 7 de septiembre de 2017 (08/09/2017, 04:49:17 UTC) ocurrió uno de los sismos más grandes registrados instrumentalmente en México. La magnitud estimada ($M_w=8.2$) es solo comparable con el sismo de 1932 ocurrido en las costas de Jalisco y Colima.

En este caso la ruptura ocurrió en el golfo de Tehuantepec aproximadamente a unos 150 km de la costa del estado de Chiapas.

Su magnitud no fue la única sorpresa, su mecanismo focal y la profundidad reportada mostraron que no se trataba de un sismo de subducción sino un sismo de fallamiento normal (asociado a un régimen extensivo). Los daños provocados fueron cuantiosos especialmente en el Istmo de Tehuantepec y en la zona costera de Chiapas. Afectaciones importantes fueron reportadas aún a cientos de kilómetros como en las ciudades de Villahermosa y Puebla. El sismo provocó el lamentable deceso de 96 personas en su mayoría fallecidos en la ciudad de Juchitán.

Los protocolos de Protección Civil fueron activados y la atención a víctimas y población afectada fue un tema central por varios días. La sociedad civil también se organizó para recabar ayuda humanitaria y enviarla a las zonas más afectadas.

En este marco y como cada año, 12 días después, el 19 de septiembre, se recordaba con tristeza el terremoto que marcó la historia de la Ciudad de México en 1985. Como parte de un simulacro de sismo, a las 11:00 de la mañana sonaron, en la CDMX y en otros estados de la República Mexicana, las alarmas usadas para difundir el sistema de alerta sísmica. Nadie en ese momento podría imaginar que dos horas después, a las 13:14 (19/09/2017, 19:14:39), ocurriría un temblor que nuevamente afectaría notablemente a esta megalópolis y a un número muy importante de ciudades y poblaciones de los estados de Morelos, Puebla y Estado de México.

Ante la relevancia de estos dos sismos, la revista *Geofísica Internacional* invitó a la comunidad científica a presentar trabajos en una amplia gama de aspectos relacionados con ambos sismos. Los trabajos serán publicados en una sección a lo largo de algunos números del presente año.

Los editores encargados agradecen la invitación y esperan que la comunidad científica relacionada con los temas discutidos se enriquezca y motive con la información y discusiones vertidas en los trabajos publicados.

Eduardo Reinoso Angulo

Arturo Iglesias Mendoza

IDENTIFICACIÓN DE LAS ZONAS DE MAYOR AMPLIFICACIÓN SÍSMICA EN LA MANCHA URBANA DE CHIAPA DE CORZO, CHIAPAS COMO HERRAMIENTA PARA EVALUAR LA VULNERABILIDAD FÍSICA POR EXPOSICIÓN

Roberto Moreno Ceballo*¹, Raúl González Herrera², Jorge Antonio Paz Tenorio², Jorge Alfredo Aguilar Carboney³ y Carlos Uriel del Carpio Penagos²

Recibido: 30 de abril, 2019, aceptado: 5 de febrero, 2020; publicación en línea: 1 de julio, 2020

RESUMEN

La ciudad de Chiapa de Corzo ubicada en el centro del estado de Chiapas se encuentra en una de las regiones sísmicas más activas de México. Las condiciones locales del suelo han determinado la amplificación sísmica del lugar creando patrones en los daños observados tras la ocurrencia de sismos importantes, como el sucedido el 06 de octubre de 1975 que provocó cambios radicales en los habitantes de la ciudad, y el más reciente del 07 de septiembre de 2017, de magnitud 8.2 Mw. En este trabajo se presenta una propuesta de zonificación sísmica para regiones donde no existen estudios de vibración ambiental a través de una metodología simplificada, la cual constituye una herramienta para evaluar la vulnerabilidad física por exposición de las construcciones en ciudades con sistemas constructivos homogéneos en materiales, edades y patologías. La metodología propuesta emplea parámetros geológicos, edafológicos y la inclusión de dos variables cruciales como son las zonas inundables y los daños históricos por sismo. De acuerdo con los resultados del álgebra de mapas se obtuvieron dos zonas, una de mayor amplificación en donde se registraron el 85% de los daños para ambos sismos. Los insumos principales fueron cartografía digital, recorridos en campo para identificar las características constructivas de las estructuras que presentaban daños y procesamiento a través de software tipo SIG. Finalmente se determinó la vulnerabilidad por exposición a la amplificación sísmica en cada manzana en la zona urbana de Chiapa de Corzo, utilizando las regiones de amplificación como una variable determinante para denominar las construcciones vulnerables por exposición. Para gestión de riesgo esta técnica permite seleccionar las viviendas que deben ser reforzadas, reparadas o construidas con estándares de seguridad más altos.

Palabras clave: Micro zonificación sísmica, amplificación sísmica, vulnerabilidad sísmica

*Roberto Moreno Ceballo
geo9006@gmail.com

¹ Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas, México,
Maestría en Ciencias en Desarrollo Sustentable y
Gestión de Riesgos

² Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas,
México Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias
de la Tierra, UNAM, México

³ Universidad Autónoma de Chiapas, México

ABSTRACT

The city of Chiapa de Corzo located in the center of the state of Chiapas, is located in one of the most active seismic regions of Mexico. Local soil conditions have determined the seismic amplification of the site creating patterns in the damage observed after the occurrence of major earthquakes, such as the one that occurred on October 6th of 1975 that provoked radical changes in the habitants of the city, and the most recent of September 7 of 2017 of Mw 8.2. This paper presents a proposed seismic zoning for regions without studies of environmental vibration through a simplified methodology, which constitutes a variable to evaluate the physical vulnerability by exposure of constructions in cities with homogeneous constructive systems in materials, ages and pathologies. The proposed methodology uses geological parameters, soil and the inclusion of two crucial variables such as flood zones and historical damage by earthquake. According to the results of the algebra of maps were obtained two zones, a higher amplification where 85% of the damage were recorded for both earthquakes. The main inputs were digital cartography, field trips to identify the constructive pathologies of the structures that presented damage and processing through GIS-type software. Finally, the vulnerability was determined by exposure to seismic amplification in each block in the urban area of Chiapa de Corzo, using the amplification regions as a determinant variable to describe vulnerable constructions by exposure. For risk management this technique allows select the houses that must be reinforced, repaired or built with higher safety standards.

Key words: Seismic microzonation, Seismic amplification, Seismic vulnerability Nitrates, groundwater contamination, fertilizer, agriculture, isotopic signature

INTRODUCCIÓN

El estado de Chiapas es una de las regiones con mayor actividad sísmica en la República Mexicana, debido a una condición especial, la interacción de tres placas tectónicas principales: la Placa de Cocos, la Placa de Norte América y la Placa del Caribe. Como consecuencia de los movimientos tectónicos originados en la zona, se han desarrollado varios sistemas de falla en los cuales se acumula y libera energía potencial con recurrencia variable.

Los sismos que han afectado el estado de Chiapas han tenido cinco fuentes sismogénicas (González-Herrera, 2014), donde destaca principalmente la subducción de la Placa de Cocos bajo la Placa de Norteamérica (figura 1), que ha dado origen a sismos de gran magnitud ($M > 7.0$) ocurridos en toda la República Mexicana (Suárez y Singh, 1986; Pardo y Suárez, 1995).

La segunda fuente corresponde a la deformación interna de la placa subducida, que produce sismos intermedios y profundos (desde 80 hasta 300 km) del tipo intraplaca como el ocurrido el 7 de septiembre de 2017 (Kostoglodov y Pacheco, 1999).

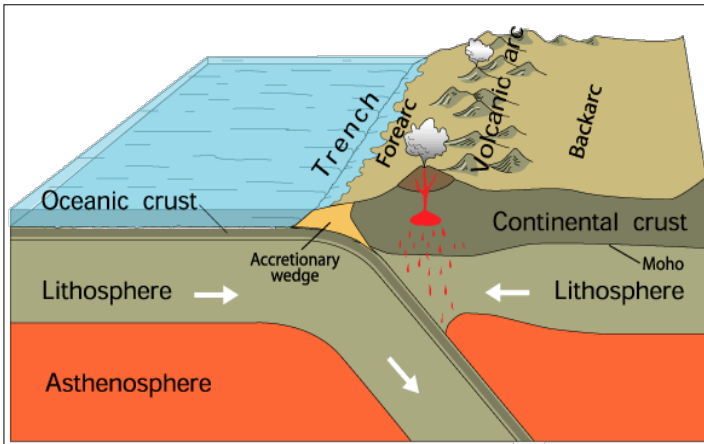


Figura 1. Proceso de subducción entre placa de Cocos y Norteamericana (IPCMIRD, 2010).

La tercera fuente está constituida por la deformación cortical debida a sistemas de fallas superficiales, las cuales originan temblores de poca profundidad y de una magnitud moderada que producen daños locales (González *et al.*, 2015), un claro ejemplo de esta fuente son los sismos de tipo *swarm* (enjambre) que tuvieron lugar en Chiapa de Corzo entre julio y octubre de 1975. La presencia de los volcanes activos en Chiapas: el Tacaná y el Chichonal o el Chichón corresponden a la cuarta fuente sismo-genética. Finalmente el fallamiento lateral izquierdo entre la placa de Norte América y la del Caribe (movimiento transcurrente); ésta última fuente ha producido importantes sismos como el ocurrido el 18 de abril de 1902 que destruyó monumentos históricos en la ciudad de Antigua Guatemala y que alcanzó intensidades de VIII en la zona del Soconusco en Chiapas (Benito *et al.*, 2001).

Con la ocurrencia de los sismos que han afectado al estado de Chiapas, ha quedado de manifiesto que las condiciones locales del suelo tienen un papel fundamental en la respuesta estructural (González *et al.*, 2013; Vidal *et al.*, 2016; Moreno-Ceballo *et al.*, 2019). Para tener una primera aproximación del comportamiento dinámico del suelo ante la ocurrencia de un sismo, realizar una microzonificación es una alternativa sólida para apoyar los programas de ordenamiento y manejo territorial, así como tener elementos para el cálculo del peligro en los reglamentos de construcción. Los planes de desarrollo de las poblaciones deben contemplar la respuesta sísmica local del subsuelo, con el fin de definir los parámetros específicos de diseño estructural sismo resistente, de acuerdo con el historial sísmico de la región asociado a tiempo, espacio y magnitud (IPCMIRD, 2010).

SISMICIDAD HISTÓRICA EN CHIAPA DE CORZO

Un aspecto fundamental para determinar las zonas de amplificación y a su vez hacer estudios de peligro sísmico en una zona específica es el análisis de los daños históricos por sismo, en la Tabla 1 se muestran algunos de los sismos más significativos que han afectado a la ciudad de Chiapa de Corzo (Nandayapa, 2011).

Tabla 1. Sismos que han afectado a Chiapa de Corzo.

Fecha	Latitud	Longitud	Magnitud
05/06/1897	16.30	-95.40	7.4
19/04/1902	14.90	-91.50	7.5
23/09/1902	16.60	-92.60	7.7
14/01/1903	15.00	-93.00	7.6
09/12/1912	15.50	-93.00	7.0
30/03/1914	17.00	-92.00	7.2
10/12/1925	15.50	-92.50	7.0
28/06/1944	15.00	-92.50	7.1
26/09/1955	15.50	-92.50	6.9
09/11/1956	17.45	-94.08	6.3
29/04/1970	14.52	-92.60	7.3
05/10/1975	16.74	-92.92	4.8
10/09/1993	14.20	-92.80	7.2
14/03/1994	15.98	-92.43	6.8
21/10/1995	16.81	-93.47	7.1
18/11/2001	15.45	-93.60	6.3
16/01/2002	15.58	-93.60	6.3
07/09/2017	15.76	-93.70	8.2

Para este trabajo se consideraron dos eventos sísmicos en particular, los cuales se seleccionaron por el hecho de contar en ambos con suficiente información:

- El lunes 6 de octubre de 1975, a las 0:55 horas, se presentó un sismo de magnitud 4.8, que produjo daños importantes pese a su magnitud. El epicentro se localizó en las riberas de Cupía, Amatal y América Libre; localidades rurales ubicadas aproximadamente a 4 km al sureste de Chiapa de Corzo, sismo producido por el fallamiento cortical, inducido por el llenado del embalse de la presa "La Angostura" (Nandayapa, 2011; Figueroa *et al.*, 1975) (Figura 2).
- El 7 de septiembre del 2017 ocurrió un sismo con magnitud 8.2 localizado en el Golfo de Tehuantepec, a 133 km al suroeste de Pijijiapan, Chiapas, provocando fuertes daños en la zona metropolitana del estado de Chiapas (SSN, 2017) (Figuras 3 y 4).



Figura 2. Daños en los portales y caída de uno de los remates de los arcos botareles de la fuente colonial de Chiapa de Corzo, Chiapas por el sismo de 1975.



Figura 3. Daños en la cúpula de la Iglesia del Calvario.



Figura 4. Daños considerables en el interior del Templo de Santo Domingo.

Los factores que generalmente influyen en la distribución de los daños en las construcciones se asocian al sistema constructivo, las propiedades del suelo y los materiales empleados, además de las características topográficas del lugar, que pueden ser una fuente de efectos de sitio ya que tienen una influencia considerable sobre la frecuencia y las características de amplitud de los

movimientos de tierra del terremoto y por lo tanto en la extensión del daño estructural local (Meslem *et al.*, 2012).

Con respecto al ordenamiento urbano, la amenaza sísmica no rige ni condiciona el uso del suelo, sólo condiciona las estructuras sometidas a dicha amenaza (Cardona, 2008), tampoco condiciona el uso de las urbanizaciones o construcciones, así como tampoco lo hace en el caso del uso del suelo en el ordenamiento urbano. Dicha amenaza sólo condiciona las características de las estructuras donde residen tales usos (Padrón *et al.*, 2011).

METODOLOGÍA

DEFINIR LAS VARIABLES PARA LA MICROZONIFICACIÓN

Tupak (2009) afirma que los aspectos más significativos a considerar en los estudios de microzonificación son los siguientes:

- Propiedades geotécnicas de los suelos, espesor, densidad, velocidad de ondas transversales, módulo de rigidez, resistencia, profundidad del nivel freático, etcétera.
- Susceptibilidad frente a la licuación, deslizamiento y roturas superficiales por fallas.
- Susceptibilidad de laderas de sufrir procesos de remoción.
- Condiciones topográficas que puedan amplificar la respuesta sísmica.
- Peligrosidad frente a tsunamis en zonas costeras.

La microzonificación sísmica de una zona urbana propuesta en esta investigación engloba el manejo de gran cantidad de información, como lo son: las características geológicas, la clasificación de los suelos a nivel local (edafología), el análisis y la determinación de las zonas de inundación o la delimitación de las llanuras inundables y por último una recopilación de daños históricos por sismo referenciados geográficamente.

La existencia de edificaciones con alto valor patrimonial, la presencia de zonas con alto grado de marginación en la ciudad de Chiapa de Corzo y su dependencia de construcciones con materiales frágiles como el adobe asociadas con la necesidad de conservar su imagen urbana por cuestiones turísticas son factores que hacen necesaria la determinación de las zonas de mayor amplificación sísmica en el lugar. Tras definir las variables, se realizó el álgebra de mapas correspondiente, con el objetivo de obtener una zonificación a partir de las regiones de coincidencia y la ponderación de las variables atendiendo a las características de cada uno de los elementos:

$$\text{Geología} + \text{Edafología} + \text{Zonas inundables} + \text{Daños históricos} = \text{Microzonificación Sísmica.}$$

Cabe mencionar que cada elemento se analizó de manera individual para determinar sus características y su posible comportamiento ante un evento telúrico dadas sus propiedades, ya que se ha comprobado que, ante un sismo, el tipo de suelo resulta determinante en la amplificación de las ondas (Moreno-Ceballo *et al.*, 2019).

ENTREVISTAS

Se realizaron entrevistas semiestructuradas con cronistas, historiadores y personas que tuvieran información sobre el sismo ocurrido el 6 de octubre de 1975 en la ciudad de Chiapa de Corzo, para obtener información acerca de este hecho, posterior a ello y una vez identificados los daños ocasionados por el sismo, se realizó una base de datos en Excel, capturando fotografías históricas de las construcciones dañadas de antes, después del sismo y el estado actual de las edificaciones por medio del sistema SICED (Sistema Ciudadano de Evaluación de Daños), el cual emplea la Escala Macrosísmica Europea para clasificar las clases de vulnerabilidad y niveles de daño.

ASIGNACIÓN DEL GRADO DE NIVELES Y ESTIMACIÓN DE LA CLASE DE VULNERABILIDAD

Los estudios de vulnerabilidad, generalmente se centran en la posibilidad que presentan las edificaciones de sufrir daños, éstos están ubicados en diferentes escalas de medición, las cuales pueden ser cuantitativas y cualitativas y su función primordial es describir el estado global de la estructura y su posible comportamiento ante un sismo. Para la evaluación de edificaciones que se han visto sujetas a la acción de un sismo existen muchos métodos, para esta investigación se consideró el método de la Escala Macrosísmica Europea (EMS-1998 por sus siglas en inglés).

La Escala Macrosísmica Europea EMS-1998 (Grunthal, 1998) considera una descripción y esquema gráfico, además define en forma cualitativa cada uno de los cinco grados de daño de que consta sin que se tenga una clara diferencia entre dos grados de daño consecutivos (Silva, 2006), por estos factores para esta investigación se consideró este método, específicamente la variante desarrollada por la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM), la cual se probó en la colonia Roma del Distrito Federal (Arellano *et al.*, 2003).

En las Tablas 2 y 3 se muestra la clasificación de los sistemas constructivos encontrados en la mayoría de las ciudades mexicanas con las que se clasifica su vulnerabilidad, las cuales van desde la A (más vulnerable) hasta F (menos vulnerable) y la asignación del daño observado.

La observación de la clase de vulnerabilidad y de grado de daño se realizó con el empleo de estudiantes de ingeniería civil coordinados por especialistas

Tabla 2. Clasificación del daño en estructuras de mampostería.






	Grado 1: Daños de despreciables a ligeros (<i>ningún daño estructural, daños no estructurales ligeros</i>). Grietas superficiales en muy pocos muros. Caída solo de pequeños trozos de recubrimiento. Caída de piedras sueltas de las partes altas de los edificios en muy pocos casos.
	Grado 2: Daños moderados (<i>daños estructurales ligeros, daños no estructurales moderados</i>). Grietas en muchos muros. Caída de trozos grandes de recubrimiento.
	Grado 3: Daños de importantes a graves (<i>daños estructurales moderados, daños no estructurales graves</i>). Grietas grandes y generalizadas en la mayoría de los muros. Se sueltan tejas del tejado. Fallas de elementos individuales no estructurales (muros divisorios, hastiales y tejados).
	Grado 4: Daños muy graves (<i>daños estructurales graves, daños no estructurales muy graves</i>). Se dañan seriamente los muros; falla estructural parcial de techos y losas.
	Grado 5: Destrucción (<i>daños estructurales muy graves</i>). Colapso total o casi total.

Tabla 3. Clases de Vulnerabilidad de la escala (EMS-1998)

Tipo de Estructura	Clase de Vulnerabilidad					
	A	B	C	D	E	F
MAMPOSTERIA	Cantos rodados, rocas	○				
	Adobe (ladrillo de tierra)	○—				
	Roca simple	—○				
	Roca masiva	—○—				
	Sin refuerzo, con unidades de rocas manufacturadas	—○—				
	Sin refuerzo, con pisos de concreto reforzado	—○—				
	Reforzada o confinada	—○—				
CONCRETO REFORZADO	Marco sin diseño sismorresistente (DSR)	—○—				
	Marco con nivel moderato de DSR	—○—				
	Marco con alto nivel de DSR	—○—				
	Muros sin DSR	—○—				
	Muros con moderato nivel de DSR	—○—				
	Muros con alto nivel de DSR	—○—				
ACERO	Estructuras de acero			—○—		
MADERA	Estructuras de madera		—○—			

○ Clase más típica de vulnerabilidad; — Rango probable; Rango de casos menos probables, casos excepcionales

RESULTADOS

ZONAS DE AMPLIFICACIÓN

1.1. GEOLOGÍA

La superficie de la región Metropolitana presenta siete tipos de roca, donde predominan tres tipos, caliza (34.46%), limonita-arenisca (29.01%), y lutita-arenisca (16.55%). También depósitos cretácicos: Limolita (7.35%) y Aluvial (7.22%). Otras composiciones variadas conforman el 5.40% restante de la superficie de la región (Secretaría de Hacienda, 2017).

El municipio de Chiapa de Corzo muestra características geológicas determinadas por rocas, donde predomina la caliza en un 40.84%, Lutita – Arenisca (27.06%), Limolita – Arenisca (13.22%), Caliza – Lutita (10.56%), Conglomerado (7.44%), Ígnea Intrusiva Básica (0.74%) y Arenisca – Conglomerado (0.12%) (INEGI, 2008).

Las lutitas son rocas de grano fino que se parten en lascas laminadas más o menos paralelas a la estratificación. Las partículas de estas rocas son tan pequeñas que es muy difícil determinar la composición mineral precisa las mismas. Es importante destacar que contienen minerales arcillosos, además de partículas de limo, cuarzo, feldespato, calcita y dolomita (Don Leet & Judson, 1980).

1.2. EDAFOLOGÍA

El mapa edafológico de Chiapa de Corzo nos muestra que la porción Este de la población está conformada por un Regosol calcárico, en esta zona existen algunos lomeríos bajos. El lado Oeste y una pequeña porción al Sur se encuentran en un Vertisol pélico; así mismo, otra zona al Suroeste del poblado está constituida por un Fluvisol éutrico. Al Sur y Suroeste se encuentra el cuerpo de agua que constituye el río Grande de Chiapa o río Grijalva. La mayor parte del centro histórico de Chiapa de Corzo es sensiblemente plana (Salgado *et al.*, 2004).

Los Vertisoles son suelos arcillosos propiamente dichos, presentando grietas en alguna estación del año o caras de deslizamiento dentro del metro superficial del perfil. Son suelos muy compactos en la estación seca (muy duros) y muy plásticos en la húmeda, por lo que el manejo de estos suelos es bastante complicado. En este sentido son suelos en los que la instalación de tuberías o cualquier dispositivo no plástico y ajeno al suelo puede dar lugar a roturas (dependiendo de su elasticidad) debido a las tensiones que el crecimiento y cierre de las grietas puede producir (Blanquer *et al.*, 2011).

1.3. ZONAS INUNDABLES

Las zonas inundables o adyacentes a los cauces fluviales son muy atractivas para los desarrollos urbanísticos. La utilización de dichas zonas, sin considerar los límites naturales necesarios para evacuar las crecientes, ha contribuido a amplificar el efecto negativo de las inundaciones, que en algunos casos dejan consecuencias trágicas (Arbeláez *et al.*, 2002), Chiapa de Corzo no es la excepción; la ciudad yace a las márgenes del río Grijalva, en ocasiones ha sufrido inundaciones, como las provocadas por el huracán Arthur en el 2008 (Hernández Unzón, 2009) y huracán Matthew en el 2010 (López, 2010) por mencionar algunos ejemplos.

La amplificación del movimiento del suelo es la responsable del daño extenso en áreas constituidas por depósitos de gran potencia de sedimentos blandos y poco compactados. Geomorfológicamente, la llanura de inundación es una forma de terreno compuesto primariamente de material depositado no consolidado, derivado de sedimentos transportados por el río en cuestión (Schmudde, 1968).

De manera general, los daños causados por la sacudida del terremoto comúnmente se relacionan con variaciones de los materiales geológicos cercanos a la superficie y, de manera particular, estas grandes amplificaciones del movimiento del terreno se asocian con depósitos sedimentarios recientes y poco consolidados (Tinsley y Fumal, 1985).

Incluyendo datos históricos de inundación y tomando como parámetro fundamental en este caso a las características topográficas del lugar, se realizó un mapa del Nivel de Aguas Máximas Extraordinarias (NAME) (Figura 5).

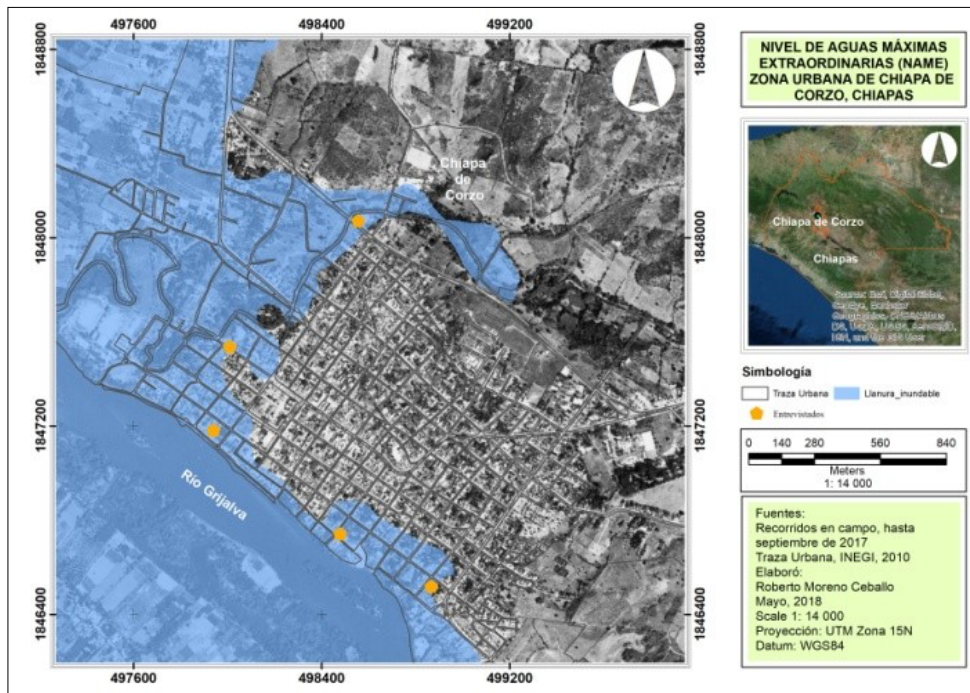


Figura 5. Mapa de la zona inundable en la cabecera municipal de Chiapa de Corzo.

1.4. DAÑOS HISTÓRICOS

El último paso para obtener la microzonificación sísmica fue elaborar una base de datos en Excel, con una recopilación de los daños presentados con la ocurrencia de dos sismos principalmente: los sismos del 06 de octubre de 1975, y cuáles de ellos persisten hasta la actualidad, definiendo el uso que se le daba al inmueble en esa época y el que recibe actualmente y el sismo del 07 de septiembre de 2017 de 8.2 Mw. Se tomaron puntos que corresponden a las edificaciones que presentaron daños por los fenómenos antes mencionados, los cuales fueron referenciados geográficamente y con ellos se generó la información vectorial catalogada como daños históricos a partir de la EMS-1998. Los daños se sintetizan y son presentados en la Figura 6.

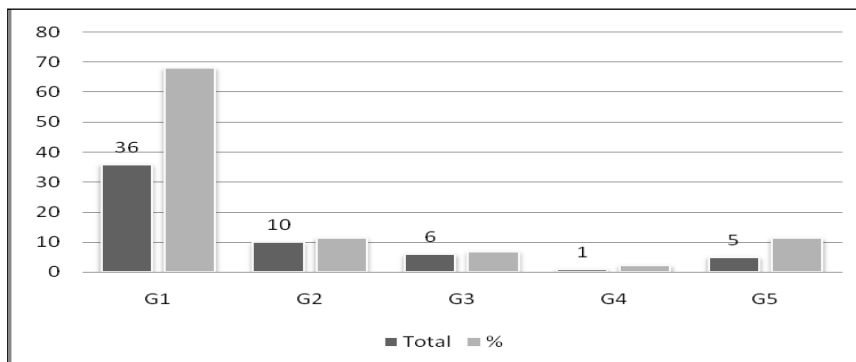


Figura 6. Daños presentados en edificaciones con los sismos de 1975 y 2017.

1.5. MICROZONIFICACIÓN SÍSMICA

Empleando la metodología presentada en esta investigación se elaboró una micro zonificación que dividía a la cabecera municipal de Chiapa de Corzo en dos zonas (Figura 7). Las zonas tienen las siguientes características:

Zona 1: Corresponde al área que se encuentra por debajo de la cota 400, en términos generales es la zona más baja de la cabecera municipal. Suelos arcillosos, constituidos por sedimentos transportados por el río Grijalva. Se localizan el 85% de los daños reportados por sismo, con varias edificaciones colapsadas (Grado 5 de la EMS-1998).

Zona 2: Conformada básicamente por Regosoles, suelos que desarrollan sobre un manto de materiales sueltos, poco consolidados, pero de menores espesores (Moreno-Ceballo *et al.*, 2019). Los daños registrados por sismo van del Grado 1 al Grado 3 de la EMS-1998 y equivalen al 15% del total de viviendas censadas. Es una zona sensiblemente plana, la topografía del lugar es poco accidentada, lo cual ayudo a facilitar el proceso de compactación durante la construcción de la cimentación.

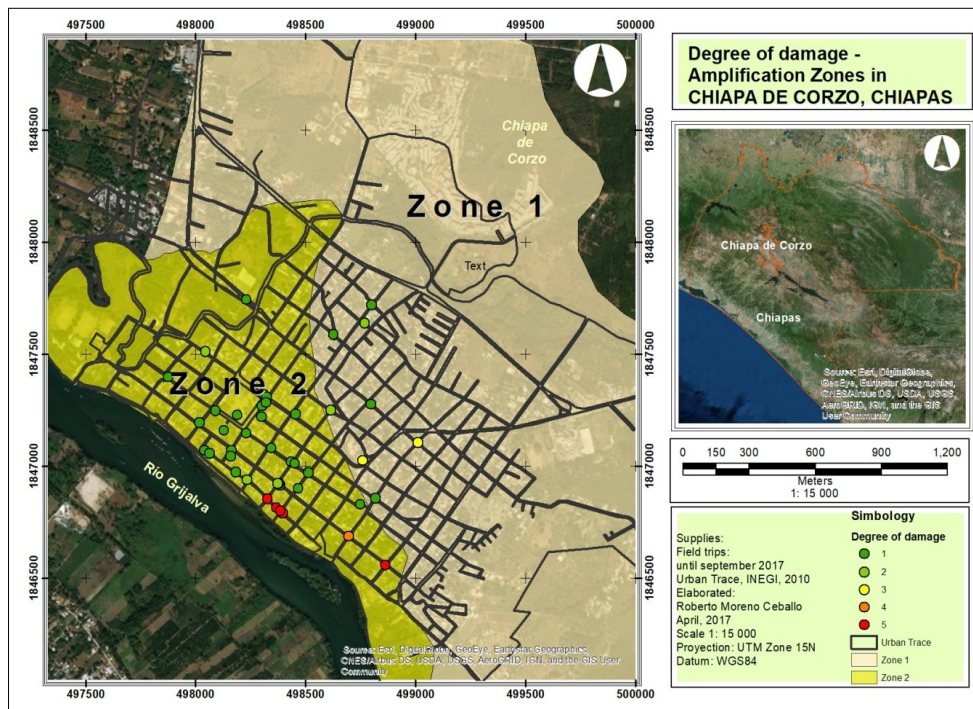


Figura 7. Microzonificación sísmica de Chiapa de Corzo, Chiapas y superposición de los daños históricos

En la Figura 8 se observa una correlación entre las zonas obtenidas y el grado de daño presentado en cada una de ellas. La amplificación del terreno local puede deberse a la naturaleza, composición y morfología de las capas superficiales del suelo. Este fenómeno local de comportamiento de terreno es conocido como "efecto local", "respuesta local" o "efecto de sitio" (Salgado *et al.*, 2004; Rodríguez, 2005; González-Herrera *et al.*, 2013; Vidal *et al.*, 2016; Moreno-Ceballo *et al.*, 2019).

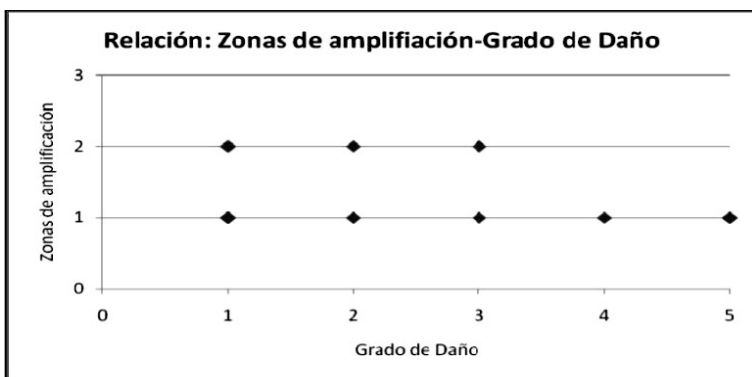


Figura 8. Correlación entre zonas de ampliación y grado de daño

DEFINICIÓN DE LA VULNERABILIDAD SÍSMICA

La determinación de la vulnerabilidad sísmica en las edificaciones es un problema de gran complejidad que ha de ser abordado de diferentes formas en función de la escala de trabajo. Son multitud las variables que influyen en la vulnerabilidad de un edificio; cimentación, estructura, antigüedad, altura, geometría en planta y en altura, respuesta del terreno (ubicación geográfica), distribución de masas, relación con otros edificios, etc. el conocimiento de todos estos factores implica un ingente trabajo de campo (Asenjo *et al.*, 2007).

Un análisis de vulnerabilidad es un estudio de la capacidad de un sistema de resistir o absorber el impacto de un suceso que caracteriza una amenaza y, por lo tanto, se diferencia del análisis de riesgo, que es la estimación de pérdidas de acuerdo con el grado de amenaza considerado y con el nivel de vulnerabilidad existente en el sistema expuesto (Barbat & Pujades, 2004).

2.1. DEFINICIÓN DE LA CALIDAD EN LA EDIFICACIÓN Y EL GRADO DE DAÑO

Para el cálculo de la vulnerabilidad se tomaron en cuenta factores determinantes como: la calidad de los materiales empleados en la edificación y los sistemas constructivos que presentaron daños históricos observados con los sismos de octubre de 1975 y el sismo del 07 de septiembre de 2017, los cuales se ubicaron a través de una investigación documental y trabajo de campo acompañado de encuestas.

Con estos elementos se construyó una base de datos en donde se definió el uso del inmueble en el lapso de tiempo en el cual ocurrieron los eventos mencionados, la misma consta de 200 puntos georreferenciados (Figura 9), con los cuales se realizó una interpolación agrupando los valores semejantes en cuanto al grado de daño, la cual arrojó que el 74.74% de las viviendas censadas presentaron Grado 1, con esta información se elaboró el mapa de grado de daño en la edificación a nivel manzana (Figura 10).

La selección de estos eventos corresponde a la cantidad de daños que provocaron y al hecho de contar con información suficiente para la localización de cada uno de ellos y su posterior análisis.

La Figura 11 muestra los materiales empleados en la zona de estudio, la mayoría utiliza ladrillo reforzado, seguido por el adobe que ha sido tradicionalmente el material más empleado para los muros de las viviendas en la zona, debido a la economía, facilidad de fabricación, construcción y a sus bondades térmicas.

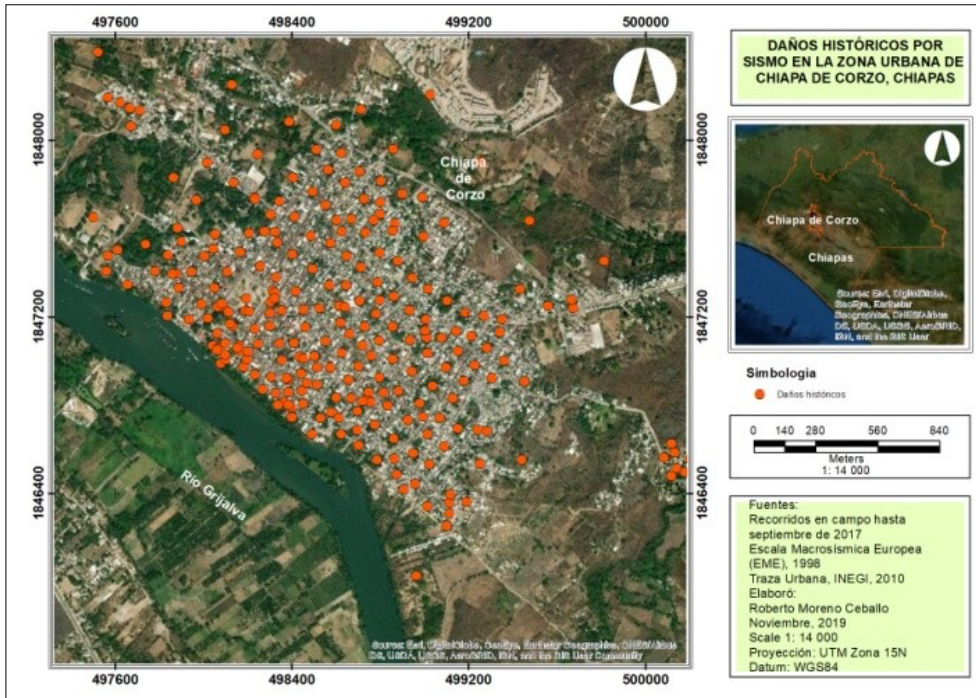


Figura 9. Daños históricos por sismo en la zona urbana de la cabecera municipal de Chiapa de Corzo.

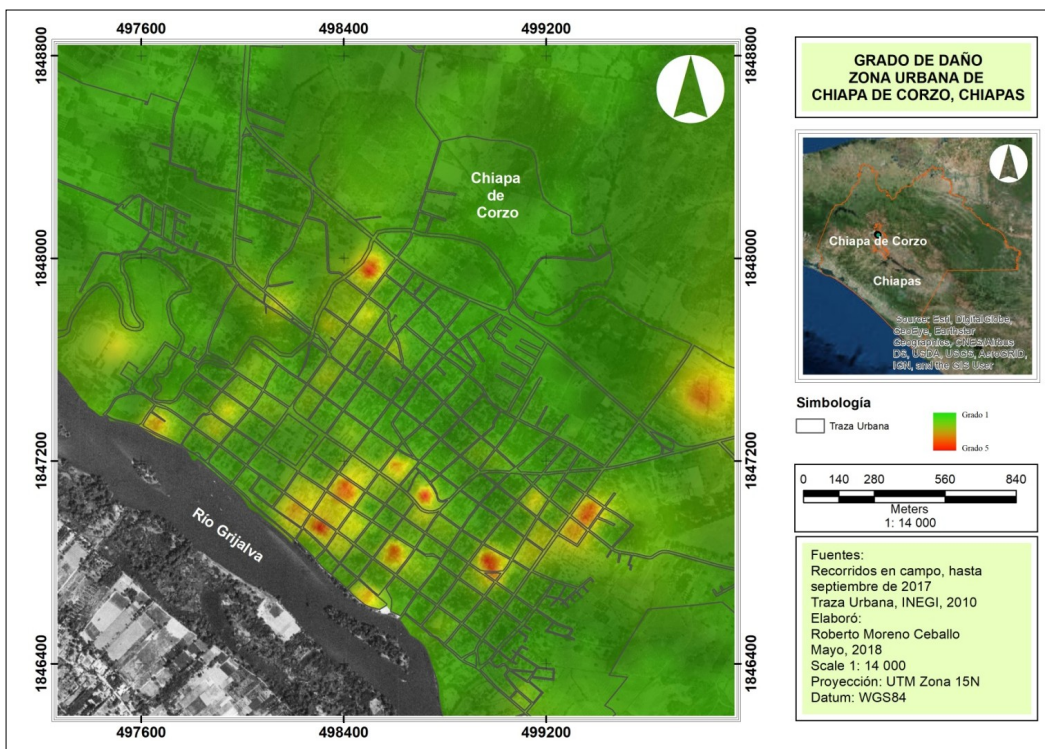


Figura 10. Mapa del grado de daño en las edificaciones por manzana en la cabecera municipal de Chiapa de Corzo, Chiapas

La calidad de estos materiales es casi siempre bastante pobre, ya que son artesanales y de autoconstrucción. Los morteros con que se unen las piezas son también en general de baja calidad y con frecuencia son de cal y arena únicamente. En las regiones de mayor riesgo "sísmico o en sitios donde el suelo sea muy deformable es frecuente que se coloquen elementos de refuerzo (castillos y dalas) en los muros (Hernández et al., 1979). De esta forma, teniendo en cuenta la resistencia de cada uno de los materiales, se construyó un mapa de calidad en la edificación (Figura 12), para correlacionar los resultados obtenidos con las zonas de mayor amplificación, el grado de daño y las zonas más vulnerables.

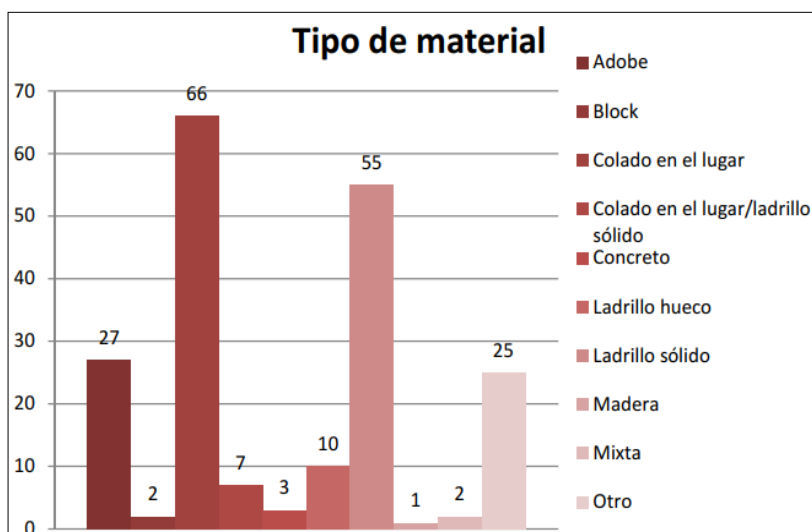


Figura 11. Materiales empleados en las edificaciones evaluadas.

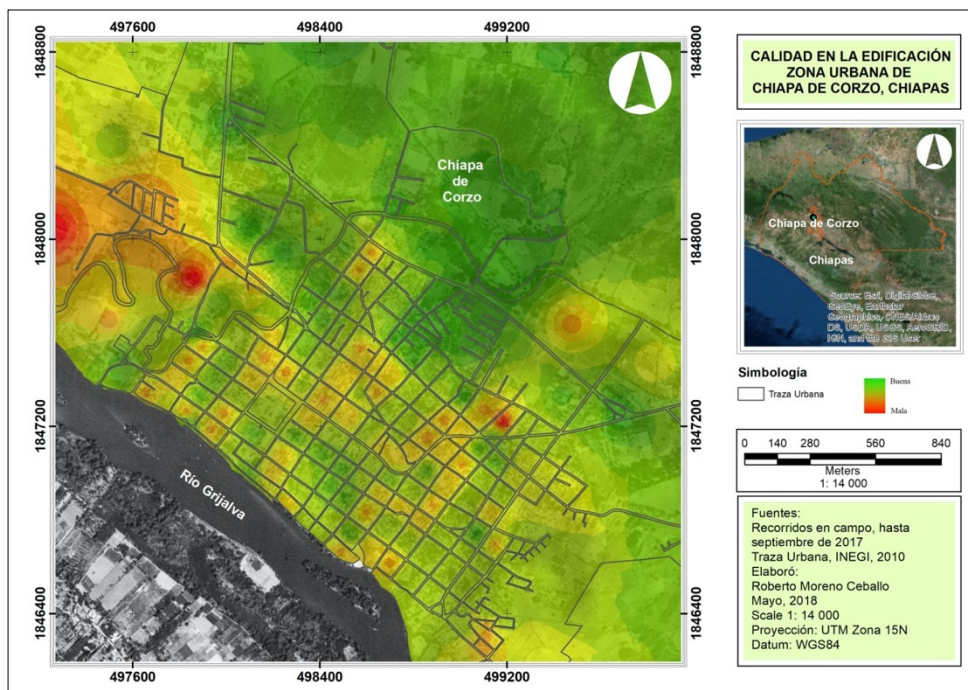


Figura 12. Mapa de calidad en la edificación por manzana en la cabecera municipal de Chiapa de Corzo, Chiapas.

2.2. VULNERABILIDAD SÍSMICA

Con la información física de las edificaciones y la inclusión de las variables: cantidad de habitantes, grado de daño y tipo de material con el que están construidas, se usó el software ArcMap para la determinación de la vulnerabilidad (Figura 13) por manzana dentro de la zona de estudio, a través de la siguiente fórmula:

$$V = G_D \times C_{Hab} \times C_{Edif}$$

Dónde: V - Vulnerabilidad, G_D - Grado de Daño, C_{Hab} Cantidad de habitantes, C_{Edif} - Calidad de la edificación

Debido a que por múltiples razones puede no ser muy conveniente presentar la información con un grado de detalle a nivel predial (edificio por edificio), los resultados de la evaluación por predios son globalizados a nivel de manzana, mediante el uso de la ponderación de acuerdo con el número de metros construidos (Saldaña *et al.*, 2005).

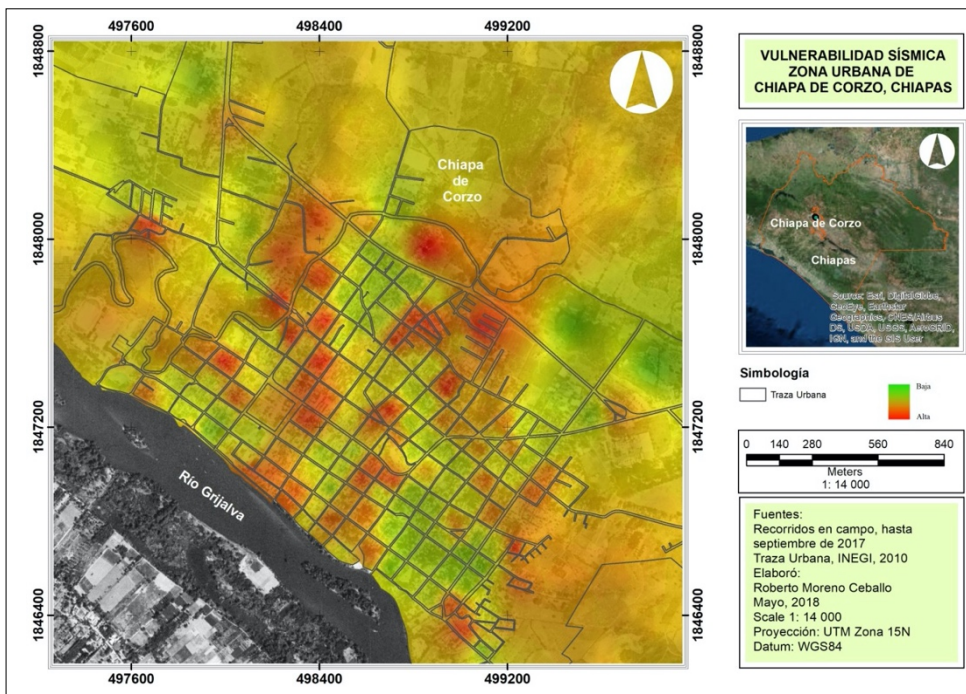


Figura 13. Mapa de vulnerabilidad sísmica por manzana en la cabecera municipal de Chiapa de Corzo, Chiapas

La autoconstrucción es un factor determinante en las afectaciones provocadas por los sismos así como los sistemas constructivos y los materiales empleados en la zona de estudio, trascendiendo en los grupos con mayor grado de marginación de la población, que, por desconocimiento y carencia de recursos, recurren a la autoconstrucción con materiales de baja calidad y pobre comportamiento estructural.

En la Figura 9 se observa que los daños se concentran en la región 1 de la micro zonificación (región limítrofe con el río Grijalva y zona de mayor amplificación sísmica), no obstante que la calidad de los materiales y sistemas constructivos permiten edificar construcciones frágiles en

toda la mancha urbana (Figura 11) y se corrobora con el análisis de vulnerabilidad a partir del EMS (1998) en la Figura 13.

De lo anterior se puede inferir que en una región donde los sistemas constructivos, materiales y edades son homogéneos, el daño principalmente está definido por la amplificación sísmica, por lo cual la vulnerabilidad estaría influenciada en estas regiones por la exposición.

Para constatar la información obtenida a través del álgebra de mapas, se procedió a validar los mismos con los coeficientes de correlación de Pearson y Spearman, ya que éstos miden la fuerza o grado de asociación de dos variables. La Figura 14 muestra el mapa de correlación espacial resultante entre las zonas de mayor amplificación y los daños históricos, se obtuvo una correlación positiva con un valor máximo de 0.45.

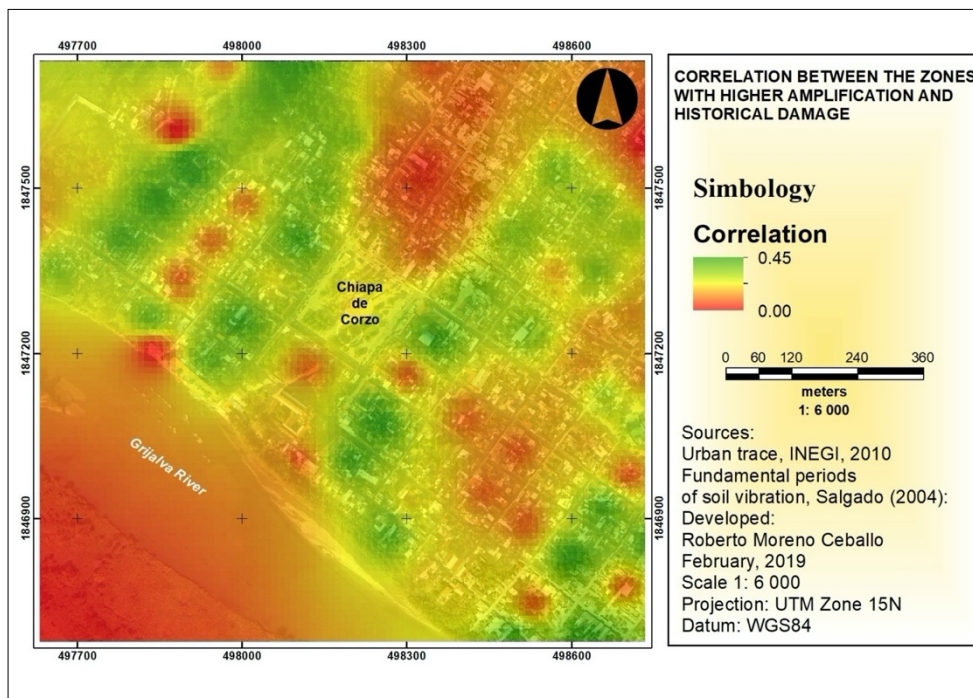


Figura 14. Correlación espacial entre las zonas de mayor amplificación y los daños históricos en la zona urbana de la cabecera municipal de Chiapa de Corzo.

La significancia estadística de un coeficiente debe tenerse en cuenta conjuntamente con el fenómeno estudiado, valores entre 0.5 y 0.7, indican una relación moderada-fuerte (Martínez *et al.*, 2009). Además el error medio cuadrático (RMSE por sus siglas en Inglés) resultante fue de 0.27, importante resaltar que mientras más cercano sea este valor a 0, más confiable el resultado.

CONCLUSIONES

Durante la investigación se generó una metodología que permite evaluar o estimar las zonas de amplificación sísmica en casos donde se carece de instrumentos para realizar mediciones dinámicas del suelo.

La metodología generó una microzonificación que se divide en dos zonas:

Zona 1: Corresponde al área que se encuentra por debajo de la cota 400, en términos generales es la zona más baja de la cabecera municipal. Suelos arcillosos, constituidos por sedimentos transportados por el río Grijalva. Se localizan el 85% de los daños reportados por sismo, con varias edificaciones colapsadas (Grado 5 de la EMS-1998).

Zona 2: Conformada básicamente por Regosoles, suelos que desarrollan sobre un manto de materiales sueltos, poco consolidados, pero de menores espesores. Los daños registrados por sismo van del Grado 1 al Grado 3 de la EMS-1998 y equivalen al 15% del total de viviendas censadas.

Se presenta una propuesta donde la vulnerabilidad por exposición es importante en zonas donde el sistema constructivo, materiales y edades son homogéneos, pero que hay concentración de daños en solo alguna de las regiones como es el caso de Chiapa de Corzo en su región 1, con el 85% de los daños calibrados con los dos sismos más importantes de la región en tiempos recientes: septiembre de 2017 y octubre de 1975.

Las zonas donde existe mayor vulnerabilidad sísmica se localizan en la zona centro debido a que ahí se encuentran las construcciones más antiguas, así como también en las zonas cercanas al río Grijalva, debido a que geomorfológicamente, las márgenes de los ríos son una forma de terreno compuesto primariamente de material depositado no consolidado, derivado de sedimentos transportados por el río en cuestión.

BIBLIOGRAFÍA

- Arbeláez, A. C., Posada, L., & Vélez, M. V., (2002). "Usos de suelo en la zona inundable del río San Carlos, Colombia". XV Seminario Nacional de Hidráulica e Hidrología.
- Arellano, E., Juárez, H., Gómez, A., Lara, J. & Sánchez, E. (2003). Caracterización y clases de vulnerabilidad de edificaciones de la colonia Roma, Ciudad de México. Memorias XIV CNIS, León, Guanajuato, México.
- Asenjo, S. I., Irigaray Fernández, C., & Montero, J. C., (2007). Análisis del riesgo sísmico en zonas urbanas mediante Sistemas de Información Geográfica. Aplicación a la ciudad de Granada. BIBLID, enero, 147-166.
- Barbat, A., & Pujades, L., (2004). Evaluación de la vulnerabilidad y del riesgo sísmico en zonas urbanas. Aplicación a Barcelona. 230-252.
- Benito, B., Molina, E. & Laín, L. (2001). Metodología para estudio de amenaza sísmica en Guatemala, aplicación al diseño sismorresistente. Reporte de investigación. Guatemala.
- Blanquer, J. M., Ibáñez, S., & Moreno, H., (2011). Vertisoles. Universidad Politécnica de Valencia.
- Cardona, O., (2008). (Transcripción de entrevista personal). En Padrón, C. (Comp), Lineamientos para la consideración de riesgo sísmico en la planificación urbana del municipio Chacao, estado Miranda (pp. 254-271). Informe de pasantía (véase Padrón, 2009), Universidad Simón Bolívar, Caracas.
- Don Leet, L., & Judson, S., (1980). Fundamentos de Geología Física. México, D.F. Limusa.
- Gómez-Arredondo, C., Montalvo-Arrieta, J. C., Iglesias-Mendoza, A., & Espíndola-Castro, V. H., (2016). Relocation and seismotectonic interpretation of the seismic swarm of August - December of 2012 in Linares area, northeastern Mexico. *Geofísica Internacional*, 55 (2), 95-106.
- González Herrera, R., Aguilar Carboney, J. A., Mora Chaparro, J. C., & Aguirre González, J., (2015). "El sismo del 7 de julio de 2014, análisis de consecuencias y su repercusión en las estrategias de reducción de riesgo sísmico en Tapachula, Chiapas". Sociedad Mexicana de Ingeniería Sísmica.

- González-Herrera, R., (2014). Estimación de las pérdidas económicas en las estructuras asociadas a peligro sísmico en Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. Págs. 267. ISBN 978-607-02-5366-9. Universidad Nacional Autónoma de México, Colección Ciencia Nueva, México. Consulta digital en: <http://www.ciencianueva.unam.mx/repositorio/handle/123456789/83>.
- González-Herrera, R., Mora-Chaparro, J.C., Aguirre-González, J. & Novelo-Casanova, D.A., (2013). La estructura de velocidades y su relación con el peligro sísmico en Tuxtla Gutiérrez, Chiapas. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 30-1, pp. 121-134. ISSN 2007-2902.
- Grünthal, G. (1998). European Macroseismic Scale 1998, Cahiers de Centre Europeen de Géodynamique et de Séismologie, volumen 15, Luxemburgo.
- Hernández, O., Meli, R., & Padilla, M. (1979). Refuerzo de vivienda rural en zonas sísmicas. Estudios experimentales, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Hernández Unzón, A. (2009). Informe de México sobre la temporada de Huracanes 2008 e Inundaciones asociadas. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Servicio Meteorológico Nacional. Nassau: XXXI. Reunión del Comité de Huracanes de la AR-IV de la OMM. INEGI, (2008). "Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos".
- IPCMIRD. (2010). "Sistema Estatal de Protección Civil del Estado de Chiapas. Plan Operativo de Protección Civil por Riesgo Sísmico", Tuxtla Gutiérrez, Chiapas.
- Kostoglodov, V. & Pacheco, J. F., (1999). Cien años de sismicidad en México. Instituto de Geofísica de la UNAM y Servicio Sismológico Nacional, México, D. F. Consulta en línea en: <http://usuarios.geofisica.unam.mx/vladimir/sismos/100a%F1os.html>.
- López, R. (2010, Septiembre 28). Van siete muertos por Matthew en Chiapas; daños en más de mil casas. *La Jornada*, p. 29.
- Meslem, A., Yamazaki, F., Maruyama, Y., Benouar, D., Kibboua, A., & Mehani, Y., (2012) "The Effects of Building Characteristics and Site Conditions on the Damage Distribution in Boumerde`s after the 2003 Algeria Earthquake". *Earthquake Spectra*, 28 (1), 185-216.
- Moreno Ceballos, R., González-Herrera, R., Paz-Tenorio, J.A., Aguilar-Carboney, J.A. & Del Carpio-Penagos, C.U., (2019). Effects of Sediment Thickness upon Seismic Amplification in the Urban Area of Chiapa de Corzo, Chiapas, Mexico. *Earth Sciences Research Journal*, Vol 23, No. 2, pp. 1-9.
- Nandayapa, A. (2011). Temblores de 1975 en la ciudad de Chiapa de Corzo. Tuxtla Gutiérrez.
- Nath, S., & Thingbaijam, K. K. (2009). Seismic hazard assessment – a holistic microzonation approach. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 1445-1459.
- Ocampo-García, M.I., Escamirosa, F. & Salgado, A. (2005). La pérdida del patrimonio habitacional en el centro histórico de Chiapa de Corzo, Chiapas. *Ciencia y Tecnología en la Frontera Sur, COCYTECH*, No. 2 Vol. 11.
- Padrón, C., Mendes, K. C., Schmitz, M., & Hernández, J.J., (2011) "La Microzonificación Sísmica en el Proceso de Planificación Urbana. Caso de Estudio: Municipio Chacao". *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V*, 26(2), 89-101.
- Pardo, M. y Suárez, G. (1995). Shape of the Subduce Rivera and Cocos plates in southern Mexico: seismic and tectonic implication: *Journal of Geophysical Research*, 100, 12357-12373.
- Rodríguez, J. (2005). Bases y desarrollo de sistemas de control sísmico para el ferrocarril: Aplicación a la Alta Velocidad Española (AVE). Tesis Doctoral. Facultad de C.C. Físicas (U.C.M.) Departamento de Física de la Tierra, Astronomía y Astrofísica I (Geofísica y Meteorología).
- Saldaña, L., Jaramillo, H., & Calvo, J. A., (2005). Metodología para la evaluación del riesgo sísmico de pequeñas y medianas ciudades. Estudio de caso: Zona centro de la ciudad de Armenia-Colombia. *Revista Internacional de Desastres Naturales, Accidentes e Infraestructura Civil*.
- Salgado, A., Escamirosa, F., & Calvo, A., (2004). "Zonificación sísmica de tres centros históricos del sureste mexicano". *Sociedad Mexicana de Ingeniería Estructural*, 11-15.
- Schmudde, T.H. "Floodplain" in R.W. Fairbridge, *The Encyclopedia of Geomorphology* (New York: Reinhold, 1968), pp. 359-362.
- Secretaría de Hacienda. (2017). Secretaría de Hacienda. Recuperado el 15 de mayo de 2017, de <http://www.haciendachiapas.gob.mx/planeacion/Informacion/Desarrollo-Regional/prog-regionales/METROPOLITANA.pdf>

- Silva, M. A. (2006). Comportamiento Estructural por Hundimientos de Edificaciones Ubicadas en Distintas Zonas en la Ciudad de Pachuca. México, D.F., México: Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco.
- SSN. (2017). "Reporte especial: Sismo de Tehuantepec (2017-09-07, 23:49 M8.2)".
- Suárez, G. & Singh, K. (1986). Tectonic interpretation of the trans mexican volcanic belt discussion: *Tectonophysics*, 127, 155-160.
- Tupak, O. (2009): "Microzonificación sísmica, Universidad Internacional de Andalucía". UNÍA Huelva, España.
- Vicente, R., Ferreira, T., & Maio, R. (2014). Seismic Risk at the Urban Scale: Assessment, *Mapping and Planning. Procedia Economics and Finance*, 71-80.
- Vidal, F., Alguacil, G., Navarro, M., González-Herrera, R., Aguirre-González, J. & Ruiz-Sibaja, A., (2016). Characteristics of the earthquake ground motion in Tapachula (Mexico) from acceleration and ambient noise data. 11th International Workshop on Seismic Microzoning and Risk Reduction. 3 a 5 de October de 2016, 231-238 pp. ISBN: 978-84-16929-72-6.

HIGH PRECISION MEASUREMENTS OF ABSOLUTE GRAVITY IN MÉXICO: THE JALISCO BLOCK CHANGES IN GRAVITY TRIGGERED BY DISTANT EARTHQUAKES

Alfredo Esparza^{1,2}, Jorge Arzate^{*3}, Ludger Timmen⁴, Jason Silliker⁵ and Manuel Schilling⁴

Received: August 27, 2019; accepted: March 25; published online: July 1, 2020

RESUMEN

En este trabajo se reportan los resultados de 16 mediciones de gravedad absoluta (GA) utilizando dos gravímetros de caída libre, el FG5X-220 de la Universidad Leibniz de Hannover (LUH) y el FG5X-252 del Centro Nacional de Metrología (CENAM). Previo al establecimiento de nuevas estaciones gravimétricas de primer orden y a las campañas de adquisición en el Bloque de Jalisco (BJ), se llevó a cabo la certificación del gravímetro FG5X-252 a partir de dos comparaciones instrumentales; la primera con el FG5X-220 de LUH, el cual es un instrumento certificado de larga estabilidad y repetibilidad debajo de los 2 μGal , y la segunda a través de una comparación internacional con otros 13 instrumentos en las instalaciones de la NOAA en Table Mountain, Colorado, USA.

Las campañas de medición en el BJ se realizaron durante la estación seca (Feb/Mar) los años 2016 y 2018, e incluyó las estaciones de Chamela (CHA), Guadalajara (UGG), Manzanillo (MAN), Puerto Vallarta (UGP) y Tepic (TEP), ésta última establecida como nueva referencia en el norte del bloque. Los resultados obtenidos de estas dos campañas en el BJ fueron comparados con los valores medidos en 1996 por la NOAA en esta misma región del oeste de México. Los desplazamientos verticales observados en el lapso de dos años en las estaciones CHA (+22.7 cm), UGG (+44.3 cm) y MAN (+54.6 cm) supera sustancialmente el promedio anual (2.8 cm, 4.2 cm y 3.6 cm respectivamente) con respecto a las mediciones de GA de 1996. En el mismo periodo, la estación UGP subsidó 8.5 cm mientras que TEP permaneció muy estable (-0.25 cm).

En septiembre de 2017 ocurrieron dos grandes sismos de magnitudes 8.2 y 7.1, con epicentros en la costa de Chiapas (07/sep/2017) y en el Estado de Puebla (19/sep/2017), que fueron registrados en algunas de las estaciones GPS de la red UNAVCO en los sitios MAN, UGG y CHA a pesar de que la fuente sísmica más cercana se localiza a más de 500 km de distancia. El análisis de los datos adquiridos y otros datos geofísicos disponibles apoyan la hipótesis de que el sismo con epicentro en Puebla disparó la subducción asísmica de una porción de la placa de Rivera (PR), lo que a su vez produjo el levantamiento en dichas estaciones. Concluimos que la subducción asísmica en la zona ocurre debido a la subducción de una corteza oceánica hidratada que arrastra un importante espesor de sedimentos marinos, lo que genera una interfaz lubricada.

*Corresponding author
arzatej@geociencias.unam.mx

¹Centro Nacional de Metrología (CENAM) km 4.5
Carretera a Los Cués, El Marqués, Qro., CP 76246, México

²Posgrado en Ciencias de la Tierra, Campus UNAM-
Juriquilla, Blvd. Juriquilla #3001, CP 76230, Querétaro,
México

³Centro de Geociencias, Campus UNAM-Juriquilla,
Blvd. Juriquilla #3001, CP 76230, Querétaro,
México

⁴Leibniz Universität Hannover (LUH), Schneiderberg
50, 30167 Hannover, Germany

⁵Natural Resources Canada (NRC/RNC),
Ottawa, Canada

Palabras clave: g-Absoluta, comparación internacional, desplazamientos verticales, Bloque de Jalisco, subducción asísmica

ABSTRACT

We report the results of 16 Absolute Gravity (AG) measurements distributed central and western Mexico employing two free-fall gravity instruments; the FG5X-220 of Leibniz Universität Hannover (LUH), and the FG5X-252 instrument of the Centro Nacional de Metrología (CENAM). Previous to the setup of new stations and acquisition campaigns, the FG5X-252 was certified in two steps, first a mutual comparison with the reference gravimeter FG5X-220, which have a long range stability below 2 μGal , and later through an international comparison at NOAA's Table Mountain, Col. facilities with 13 other instruments of different countries.

The acquisition campaigns in the Jalisco Block (JB) took place during the dry season of 2016 and 2018, which included AG stations in Chamela (CHA), Guadalajara (AGG), Manzanillo (MAN), Puerto Vallarta (UGP), and Tepic (TEP); the later established new reference station in the north of the JB in 2016. The results obtained from the 2016 and 2018 field campaigns in the JB were compared with 1996 AG data acquired by NOAA at the same sites established. The observed vertical displacements in the two years period at stations CHA (+22.7 cm), UGG (+44.3 cm) and MAN (+54.6 cm) overcomes substantially the annual average (2.8 cm, 4.2 cm y 3.6 cm respectively) from the difference of the AG measurements 2016-1996. In the same period the UGP station subsided 8.5 cm, while station TEP remained quite stable (-0.25).

In September 2017 two large earthquakes of magnitudes 8.2 and 7.1 occurred in the coast of Chiapas (07/Nov/2017) and in the State of Puebla (19/Nov/2017), which were recorded at some of the UNAVCO's GPS stations, namely MAN, UGG and CHA even though the nearest seismic source was located more than 500 km to the east. The analysis of our results in combination with other geophysical data support the hypothesis that the earthquake with epicenter in Puebla triggered the aseismic subduction of a segment of the Ribera Plate (RP), which in turn uplifted the stations above mentioned. We conclude that the aseismic subduction in this region is facilitated by a wet oceanic crust that carries important amounts of marine sediments, producing a lubricated interface between oceanic RP and the overriding JP.

Key words: Absolute gravity, international comparison, vertical displacements, Jalisco Block, aseismic subduction

INTRODUCTION

The first precise gravity measurements in Mexico were carried out in the early 1970s (Bureau Gravimétrique International, BGI). Then, the g-values were derived from relative gravity surveys with ties to absolute determined points promoted by the Inter-American Geodetic Survey (IAGS). The accuracy of most of the 260 reference gravity stations (see Figure 1) is in the order of 0.1 mGal, however, the precise location of the measured gravity stations is not well known. In 1996 a first order absolute gravimetric survey in western Mexico was carried out aimed at

geodynamic investigations, led by the American National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) with participation of the Instituto de Geofísica-UNAM. Their field campaign totaled the setting of 9 stations established by Daniel Winester of NOAA, using the NSF-funded absolute gravimeter FG5-111, and owned by the University of Colorado at Boulder (Roger Bilham, pers. com.). Their measurement included four stations located within the Jalisco Block, namely Chamela (CHA), Guadalajara (UGG), Manzanillo (MAN) and Puerto Vallarta (UGP) stations, other station at the basement of the Instituto de Geofísica-UNAM in Mexico City (IGU), and 4 more stations in the cities of Acapulco, Chilpancingo, Pinotepa and Taxco. However, the later four were not visited because the reference marks were destroyed.

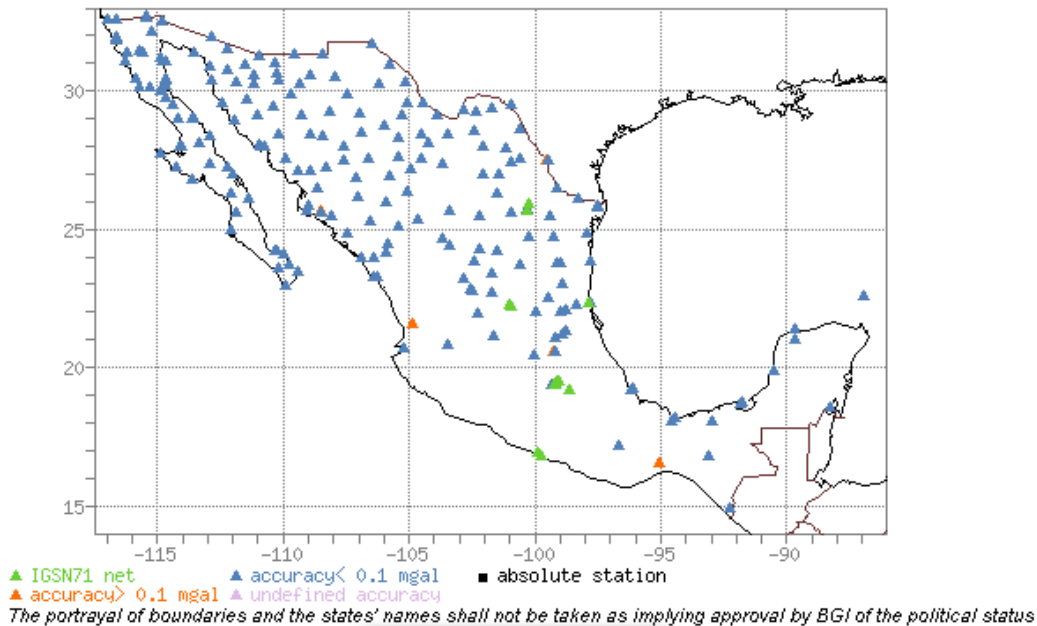


Figure 1. Relative gravity stations measured in the 60's and early 70's in Mexico as archived by the Bureau Gravimétrique Internationale or BGI (<http://bgi.omp.obs-mip.fr/data-products/Gravity-Databases/Reference-Gravity-Stations>).

As part of this work, the Jalisco Block stations (UGP, CHA, MAN, UGG, shown in Figure 2) and the reference UNAM-CU station (IGU), were measured at the same benchmark points established during the NOAA's winter field campaign of 1996 in Mexico. Our measurements were also done during the winter of 2016 and repeated two years later in 2018 during the same time of the year (Feb-Mar). This was intentionally planned to prevent unwanted variations of g due to water table rise. In addition, we measured a new station in Tepic (TEP), north of the JB, and updated the INEGI main reference site (AGS) in Aguascalientes city. The remaining two stations (CGE and CNM) were established in August 2015 with the FG5X-220 absolute gravity meter and were measured again in February 2016 with the FG5X-220 and in March 2018 with the FG5X-252. The CGE station is located at Centro de Geociencias (CGEO-UNAM), and station CNM at the Gravity Laboratory of Centro Nacional de Metrología (CENAM), both in Querétaro. The 2016 AG campaign was conducted by a combined team from the University of Leibniz, Hannover (LUH), CENAM, and UNAM, and the 2018 measuring campaign by a combined team of CENAM, UNAM and NRC of Canada.

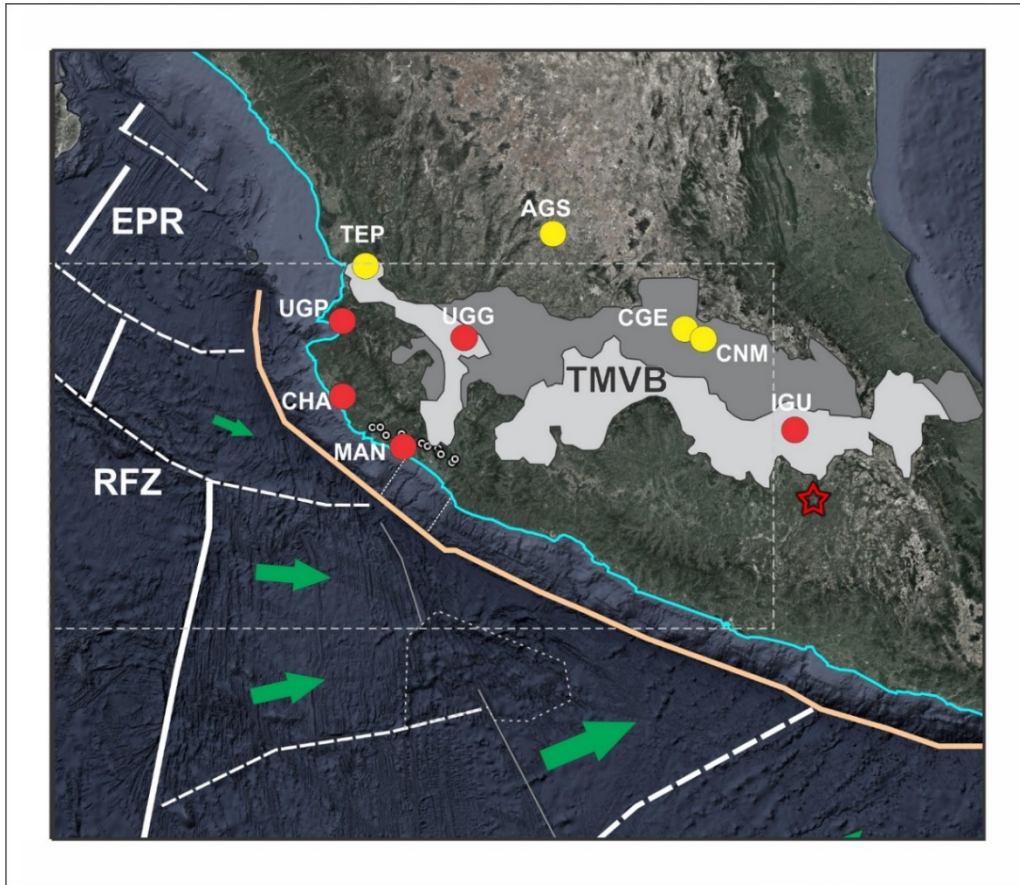


Figure 2. Absolute gravity (AG) stations measured during the first (2016) and second (2018) campaigns (red and yellow circles). Four of the five stations in the Jalisco Block (red circles) were established in 1996 (NOAA) and were used as reference for comparison. UNAM first order gravity station in Mexico City was also established in 1996. We setup the control Tepic (TEP) station, north of the JB, and updated the INEGI main reference site (AGS) in Aguascalientes city. The remaining two stations (CGE and CNM) were established in August 2015 and were measured again in February 2016 and in March 2018. The CGE station is located at Centro de Geociencias (CGEO-UNAM), and station CNM at the Gravity Laboratory of Centro Nacional de Metrología (CENAM), both in Querétaro. Green arrows indicate convergence direction of RP, and shaded grey zones represent the extension of the trans Mexican volcanic belt (TMVB). Lighter grey area delineates younger vulcanism. The Middle America Trench (MAT) is shown with brown line. The Rivera and Tamayo transform fault zones (RFZ and TFZ respectively) are highlighted with a NW-SE.

COMPARISONS AND CERTIFICATION OF THE FG5X-252

To start using a new absolute gravimeter with certainty is always necessary to know about the stability and repeatability of the g measurements that yields. The international comparison of CENAM's FG5X-252 absolute gravity meter acquired in December 2015, was done in two steps. First, in February 2016, a comparison with the LUH's international reference FG5X-220 gravity meter (Jiang *et al.*, 2012; Francis *et al.*, 2015; Timmen *et al.*, 2015; Schilling and Timmen, 2016), which produced a difference of $7.98 \pm 2.5 \mu\text{Gal}$ after corrections (Figure 3a). The FG5X-220 is a well-defined instrument that has participated in multiple international comparisons, including the last CCM.G.K² key comparison (Francis *et al.*, 2015) at the Underground Laboratory for Geodynamics in Walferdange, Luxembourg (2013). During the latest Regional key comparison

of Absolute Gravimeters, EURAMET.M.G-K2 and Pilot Study at the University of Luxembourg in Belval in November 2015, an expanded uncertainty of 5 μGal was derived for the Hannover FG5X-220 instrument, and its long term stability and repeatability is below 2 μGal (Schilling and Timmen, 2016). A second comparison of the absolute gravity meter was done in October of 2017 at the international comparison in Table Mountain in Boulder, CO (https://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/M/G-K1/SIM.M.G-K1.pdf), where a group of 13 instruments from 10 different countries participated. Figure 3b show the results of that comparison, where it is observed that the FG5X-252 was among the more stable. The first instrumental comparison was done before the 2016 field campaign, while the international certification at Table Mountain was made before the 2018 field campaign.

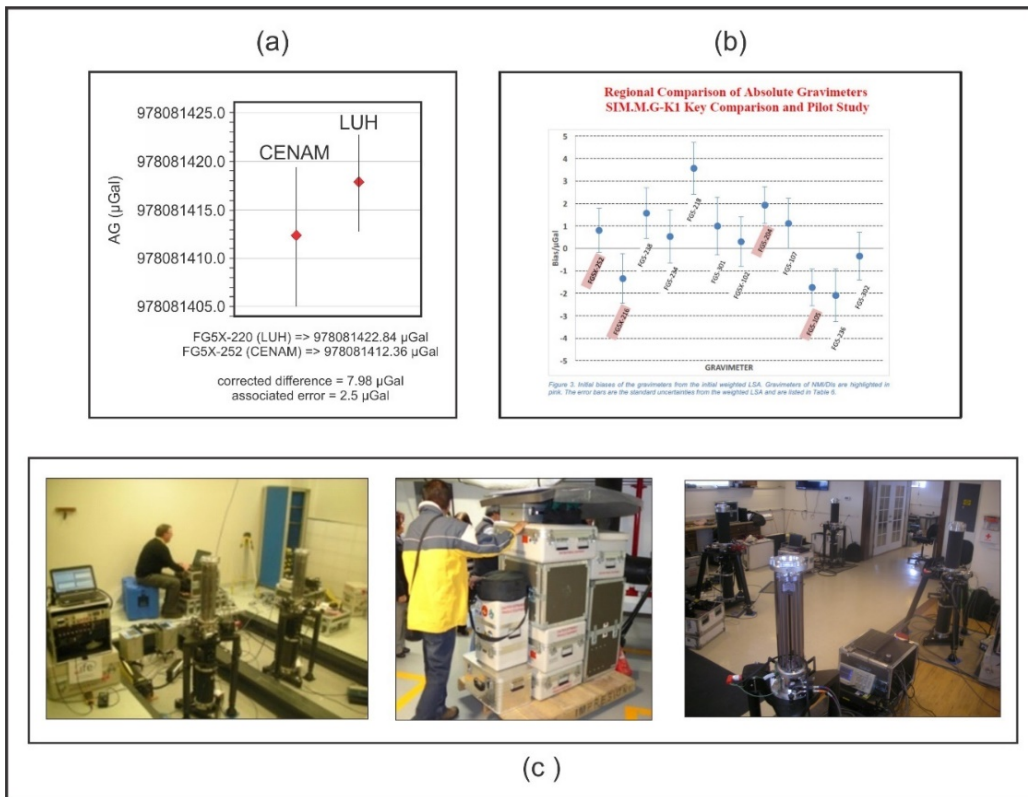


Figure 3. a) Comparison between FG5X-220 and FG5X-252 at the micro-Gravimetry Laboratory of CENAM in February 2016; b) results of the international comparison of 12 absolute gravity (AG) meters at Table Rock (NOAA, Boulder, CO) in Oct., 2017; c) aspects of FG5X-252 AG meter comparison at CENAM (left) and at Table Rock laboratory (right). The transportation of an AG gravimeter type FG5X (Micro-g®) involves the packing and the carrying of eight boxes worth ~ 250 kg (center).

APPLIED CORRECTIONS

To deduce the g-value from the 3,000 time/distance raw data pairs (<http://www.microglacoste.com/>), the applied equation of motion is given by:

$$x_i = x_0 + v_0 \left(\tau_i + \frac{\gamma}{6} \tau_i^3 \right) + \frac{g_0}{2} \left(\tau_i^2 + \frac{\gamma}{12} \tau_i^4 \right) \quad (1),$$

where x_0 , v_0 and g_0 stand for the initial position, the initial velocity and the gravity value at $t=0$ respectively. Here γ is the vertical gravity gradient ($\delta g/\delta h$) at the measuring site, (t_i, x_i) are the i -th time and interference derived position of the free-fall test body during a drop, and τ_i is the corrected time for the finite speed of light, given by (Nagorny, et. al 2010, Rothleitner, et. al 2014)

$$\tau_i = t_i - \frac{(x_i - x_0)}{c} \quad (2).$$

The individual g -values are corrected for three global geophysical effects: the gravitational Earth tides, the varying gravity attraction and loading effect due to mass redistributions in the atmosphere during measurements, and the change in the centrifugal acceleration due to polar motion. Here, the tidal variations have been predicted using Timmen and Wenzel (1995) algorithm, which computes the gravity tide parameters from gravity tide amplitudes of the Tamura's (1987) tidal potential. The obtained parameters include the corrections due to the solid Earth tides and the loading and attraction effect from the ocean tides. To carry out the reductions due to atmospheric variations we used the equation (IAG, 1983).

$$C_p = A (P_0 - P_n), \quad (3),$$

that expresses the barometric pressure C_p (in μGal) in terms of the observed atmospheric pressure P_0 (in hPa), and the nominal pressure P_n at the site. In this equation A is the barometric admittance factor ($-0.3 \mu\text{Gal}/\text{mBar}$). The nominal pressure P_n at a site located at an elevation h_m is estimated by the empiric equation (US Standard Atmosphere, 1976. (<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/19770009539.pdf>):

$$P_n = 1013.25 * (1 - 0.0065 \frac{h_m}{288.15})^{5.2559} \quad (4).$$

The variation in gravity due to polar motion (δ_{gpm} in μGal) during the measuring periods can be accounted for applying the equation (Torge and Müller; 2012)

$$\delta_{gpm} = -1.164\omega^2 a \text{sen}^2(2\varphi)(x \cos \lambda - y \sin \lambda) \quad (5),$$

here ω is the Earth's angular rotational velocity (rad/s), a is the equatorial radius (semi-major axis) of the reference ellipsoid (m), φ is the latitude of the site, λ the longitude, and x, y the pole coordinates (rad) as provided by the International Earth Rotation and Reference Systems Service (IERS) (<http://www.iers.org/IERS/EN/EarthOrientationData>). Polar motion and air pressure corrections were calculated using the g -software from Micro- g Lacoste® (<http://www.microglacoste.com/fg5x.php>). In order to compare our results with those measured during the 1996 acquisition campaign with the FG5-111 gravity meter, all measured g

values were transferred to the floor mark using a nominal sensor height of 1.30 m. The local gravity gradients used here were the same measured by the NOAA team in 1996; at those stations where the gradient was not available, we used the reference value of $-3 \mu\text{Gal}/\text{cm}$ (TEP, AGS, CNM, CGE).

FIELD MEASUREMENTS

During the field campaign of March 2016, the gravity meter FG5X-252 stayed at the CENAM Gravity Laboratory while the FG5X-220 LUH instrument was used for the measurements elsewhere. A complete FG5X instrument weights about 320 kg and is transported in 6 large boxes (Figure 3c) adding up to a packing volume of 1.5 m^3 approximately. The space floor requirements for installation are about 3 m^2 and a stable electric power supply of 110-240 VAC at 50-60 Hz. Nominal power requirements are 500 W sustained for at least 18 hours. The setup of the instrument takes about 1 to 2 hours for full operation it requires time to stabilize to room temperature ($15\text{-}25^\circ\text{C}$). Although the FG5Xs have a worldwide dynamic range, they have a limited operating temperature range, which is necessary to keep as stable as possible during a measurement. During the second field campaign the temperature conditions in the coastal region climbed above 35°C during the day but settled during the night above the low twenties, particularly when measuring in Chamela (CHA) and CUNIVO (MAN). We observed that a temperature variation of $5\text{-}10^\circ\text{C}$ degree overnight can lead to total failure of the automatically running observations, or to a loss in accuracy of more than $2 \mu\text{Gal}/\text{deg}$. Once settled and stabilized, the gravimeter is programed to acquire data series over night until next late morning assuring at least one semi-diurnal tidal period for an adequate correction of data. A full station measurement typically consists of up to 3,000 single free-fall drops events which are corrected for Earth's tides, atmospheric mass redistributions and polar motion. To transfer the g -result from the FG5X sensor height to the floor level, the vertical gravity gradient $\delta g/\delta h$ was taken as $3.000 \mu\text{Gal}/\text{cm}$ at those stations where the gradient was not available. Table 1 shows the summary of results from this and the previous acquisition campaigns.

Table 1. Location, coordinates, and corrected absolute gravity g values corresponding to the NOAA's 1996 campaign, and results of the first (2016) and second (2018) field campaigns as part of this work.

STN	LOCATION	Lat	Long	Z (masl)	dg/dZ ($\mu\text{Gal}/\text{mm}$)	1996 (μGal)	2016 (μGal)	2018 (μGal)	Uncertainty (μGal)
CHA	Instituto de Biología UNAM, Chamela, Jal.	19°29'55.8"	105°02'41.8"	100	-3.709	978593393	978593377.4	978593371.3	1.9
MAN	CUNIVO, Universidad de Colima (Manzanillo)	19°07'27.4"	104°24'04.4"	18	-3.023	978594708	978594731.8	978594713.8	1.9
UGG	Instituto de Astronomía, U. de G., Guadalajara	20°40'29.7"	103°23'03.4"	1583	-2.80	978197026	978196995.6	978196979.8	3.8
UGP	Universidad. de Guadalajara, Campus Puerto Vallarta	20°42'21.1"	105°13'14.9"	13	-3.017	978589289	978589310.1	978589315.7	2.0
TEP	CICESE-UT3, Tepic, Nayarit	21°28'54.4"	104°50'58.0"	948	-3.00	N/M	978460630.9	978460630.4	1.9
AGS	INEGI-Aguascalientes	21°51'26.6"	102°17'04.05"	1888	-3.00	NA	978174962.0	N/M	1.9
IGU	Instituto de Geofísica, UNAM, Cd. de México	19°19'36.85"	99°10'34.02"	2280	-2.479	977927005	977926980.0	N/M	2.0
CNM	CENAM, Querétaro	20°32'17.9"	100°15'35.84"	1922	-3.00	N/M	978081416.0	978081416.8	1.2
CGE	CGEO-UNAM, Juriquilla,	20°42'7.2"	100°26'50.50"	1929	-3.00	N/M	978098243.0	978098242.9	1.8

THE JALISCO BLOCK (JB) RELEVANCE

The Jalisco Block (JB) is named after the western Mexico continental block (Figure 4a) about $40,000 \text{ km}^2$ of surface limited by three extensional zones in land, namely the Tepic-Zacoalco rift (TZG), the Colima graben (CG), and the Banderas graben (BG); seawards the JB is limited by the northernmost segment of the Meso-American trench. The JB is a continental micro-plate that moves independently respect to the Rivera plate (RP), North American plate (NAP), and the Michoacan Block (MB) (Luhr *et al.*, 1985; Allan, 1985; Johnson & Harrison, 1990; Bandy y

Pardo, 1994; Selvans *et al.*, 2010). The subduction rate of the RP under the JB is between 2.0 and 2.3 cm/yr (Nixon, 1982; Ferrari *et al.*, 2012), however, at the boundary of the Rivera and Cocos plates (CP) the rate of subduction increases to 5.8 cm/yr (Johnson and Harrison, 1990) or 3.8 cm/yr according to other estimations (Ferrari *et al.*, 2012). In any case, this difference in subduction speed must be accommodated through the Rivera transform fault (RFZ) and is highly probable that the Colima rift reflects in surface the divergence in speed and subduction angle of RP and CP at depth. Indeed, the RFZ could be extended in land to be correlated with the southern Colima graben (Alvarez and Yutsis, 2015A).

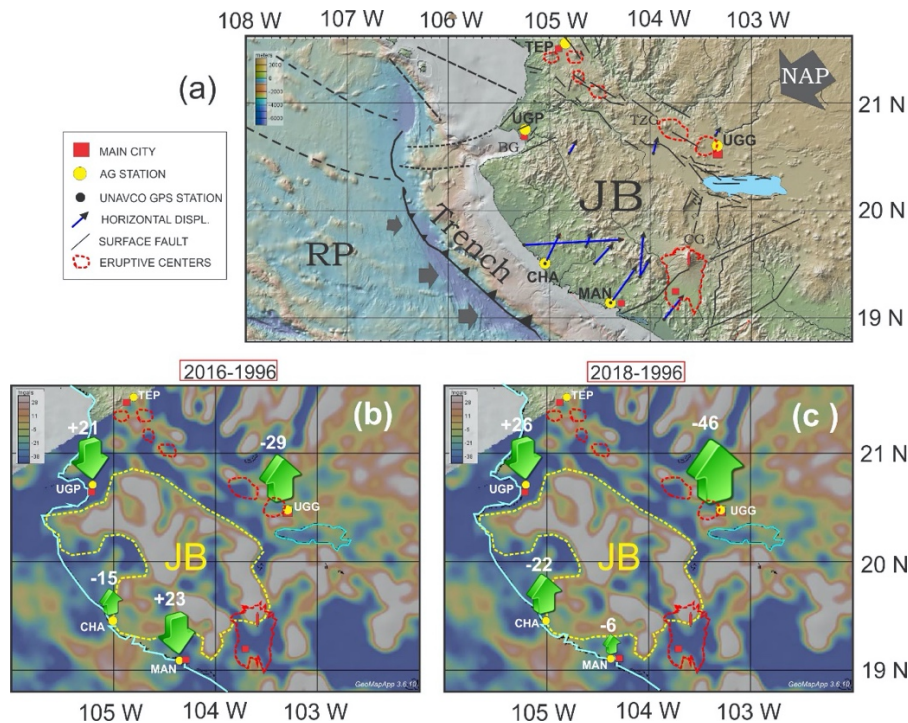


Figure 4. a) Location of AG stations (yellow circles) in the context of the Jalisco Block (JB) tectonic setting (compiled after Blatter and Hammersley, 2010, Rosas-Elguera *et al.*, 1996; Garduño *et al.*, 1998). Blue arrows are horizontal displacements (EARTHSCOPE-PBO, Plate Vel.), red squares are main cities. Latest Miocene to Quaternary faults shown with black lines. Closed red contours mark approximate extension of volcanic complexes surrounding the JB. CG, TZG and BG are Colima, Tepic-Zacoalco, and Banderas grabens. Gray arrows indicate convergence direction of tectonic plates (NAP=North America Plate, RP= Rivera Plate). b) and c) show the Jalisco Block batholith as imaged by the vertical gravity gradient (VGG) of the residual of Free Air anomaly (Basset and Watts, 2015). The dashed yellow contour highlights higher VGG's surrounding an apparently fragmented denser crustal block. Green arrows represent the magnitude and direction of cumulated vertical displacements respect to 1996 first AG measurements.

AG DATA COMPARISON

The differences in gravity for the periods 1996 to 2016, 1996 to 2018, and 2016 to 2018 are shown in Table 2 the yearly averages corresponding to these periods. The AG differences of the 2016 (left) and 2018 (right) results with respect to the 1996 measurements are shown schematically in Figure 4b. Green arrows at JB gravity stations (yellow circles) indicate the direction of displacement according to the sign of g . The figure shows that Puerto Vallarta (UGP)

and Manzanillo (MAN) stations have similar positive differences of g (+21 and +23 μGal s respectively). In contrast, at Chamela (CHA) and Guadalajara (UGG) stations a net negative difference of g is obtained, -15 and -29 μGal respectively. The background map in the Figure 4b is the vertical gravity gradient of the residual (VGG) of the FA anomaly from Basset and Watts (2015). The JB batholith is outlined with a dotted yellow line in the figure based upon the higher gravity anomalies. With only the 2016 set of g values (left) it is tempting to conclude that the reason why UGP and MAN stations are subsiding at about the same rate is because both are located within extensional zones (Bahía de Banderas and Colima rifts). However, the 2018 set of AG revealed that although the argument may hold for UGP station, which continued the subsiding rate, for CHA station it seems something more complicated as it changed from a subsiding regime to an uplifting regime in only two years. In contrast, stations CHA and UGG indicate uplift, which for the last two years increased two to three times above the yearly average (see Table 2).

Table 2.- Average differences in AG and yearly rate averages for the 20 years period (2016-1996), the 22 years period (2018-1996), and the later AG measurements (2018-2016).

STN	Z (masl)	Δg	Avg Δg	Δg	Avg Δg	Δg	Avg Δg
		2016-1996 μGal	$\mu\text{Gal/yr}$	2018-1996 μGal	$\mu\text{Gal/yr}$	2018-2016 μGal	$\mu\text{Gal/yr}$
CHA	100	-15.61	-0.78	-21.72	-0.99	-6.11	-3.06
MAN	18	23.83	1.19	5.77	0.26	-18.06	-9.03
UGG	1583	-30.37	-1.52	-46.19	-2.10	-15.82	-7.91
UGP	13	21.08	1.05	26.70	1.21	5.62	2.81
IGU	2280	-25.00	-1.25				
TEP	948					-0.50	-0.25
CNM	1929					0.76	0.38
CGE	1922					-0.09	-0.05

DISCUSSION OF RESULTS

Although the data base is still limited by the number of stations on the JB and the time series measurements of g , some general observations and conclusions can be drawn. The results obtained from the second campaign in 2018 proved that larger variations can occur within short periods of time. The observed differences between the 2016 and 2018 AG values were larger than expected. In the two years period the four gravity stations around the JB underwent important changes in the gravity field. The lowest change (+5.62 μGal) occurred at the station UGP, in Bahía de Banderas, where the positive sign implies sinking of the area in this short period. The highest change (-18.06 μGal) occurred at MAN station, within the Manzanillo Bay, equivalent to an uplift of 54.18 cm (Table 3) for the two years period assuming that the observed differences in gravity are all due to change in geoidal height. At Guadalajara city UGG station, the trend of g remained and confirmed uplift at this station with the second larger change observed (-15.82 μGal), which under the same assumption is equivalent to an uplift of 47.46 cm in two years. The remaining JB station (CHA) underwent the third larger uplift (-6.11 μGal) and remained consistent with a positive vertical displacement at a rate of 18.33 cm in the two years' period.

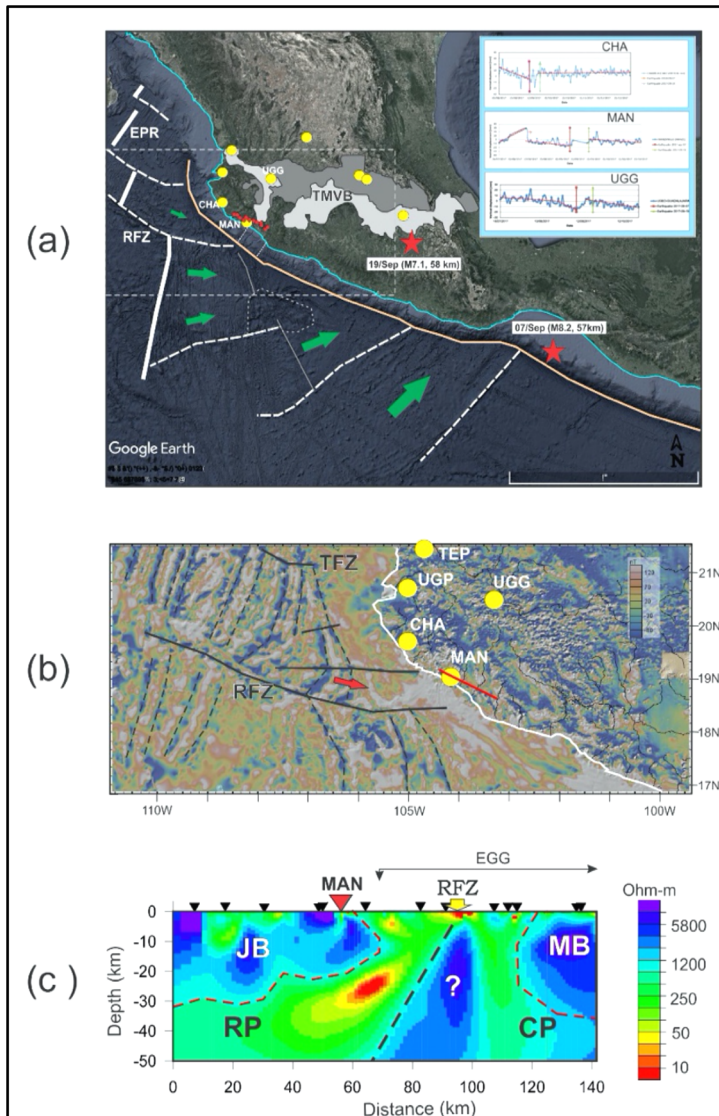


Figure 5. a) Map of western Mexico showing the configuration of ocean floor along the northernmost sector of the trench. The epicenters of the two large earthquakes of September 2017 are shown with red stars, green arrows indicate convergence direction, and shaded grey zones represent the extension of the trans Mexican volcanic belt (TMVB). Lighter grey area delineates younger volcanism. Yellow circles mark the location of the measured AG stations. b) Total magnetic anomaly map (Bankey *et al.*, 2002) of the JB and offshore magnetic records of the sea floor spreading (dotted lines). The Rivera and Tamayo transform fault zones (RFZ and TFZ respectively) are highlighted with a NW-SE continuous lines drawn along transverse low magnetic anomalies, coincident with the bathymetric traces of the transform fault under the ocean layer. The red arrow indicates the segment of the RP that experienced aseismic slip below the JB. c) magnetotelluric (MT) profile parallel to the coast at the mouth of southern Colima graben. JB is Jalisco block, MB Michoacan block, RP and CP are Rivera and Cocos plates. EGG is the Gordo graben, RFZ the Rivera transverse fault, which is apparently related to a central resistivity deep seated body.

In the middle of September 2017, two large earthquakes occurred in Mexico (Figure 5a) that were registered at some of UNAVCO's GPS stations (inset) at the location of the AG sites MAN, UGG and CHA in the JB. The recorded time series previous and after the two large earthquakes unveiled pre- and post-seismic vertical displacements even though the rupture occurred more than 500 km east of the JB. The earthquakes of magnitudes 8.2 and 7.1 with

epicenters in Chiapas (07/Sep/2017) and Puebla (19/Sep/2017) had lower crustal focal depths of 58 and 57 km respectively. Pre and post seismic activity after a large earthquake have been recorded within the JB previously by Hutton *et al.* (2001). The authors demonstrated using a local network of GPS stations that post seismic surface displacements can last for months, even years, and could be explained as consequence of aseismic slip subduction. The comparison of the AG data, measured before and after the two large September 2017 earthquakes, provided further evidence of important short-term variations in geoidal height in the JB (see Table 3).

Table 3. Average differences in AG and equivalent vertical displacement estimated using available gravity gradients at the gravity stations and assuming observed gravity differences are due solely to a change in height.

STN	Z (masl)	dg/dZ $\mu\text{Gal}/\text{cm}$	Avg Δg 2016-1996 $\mu\text{Gal}/\text{yr}$	Avg dZ cm/yr	Avg Δg 2018-1996 $\mu\text{Gal}/\text{yr}$	Avg dZ cm/yr	Avg Δg 2018-2016 $\mu\text{Gal}/\text{yr}$	Avg. dZ cm/yr
CHA	100	-3.709	-0.78	2.89	-0.99	3.67	-3.06	11.34
MAN	18	-3.023	1.19	-3.59	0.26	-0.78	-9.03	27.29
UGG	1583	-2.80	-1.52	4.25	-2.10	5.88	-7.91	22.14
UGP	13	-3.017	1.05	-3.16	1.21	-3.65	2.81	-8.47
TEP	948	-3.000					-0.50	-0.25
IGU	2280	-2.479	-1.25	3.09				

The unexpected rapid uplift at stations MAN (54.6 cm), CHA (22.7 cm), and UGG (44.3 cm), as well as the continued subsidence regime at station UGP (-17 cm), and the relative stability at station TEP (-0.5 cm) suggest us that the earthquake with epicenter in Puebla (M7.1) triggered the aseismic slip subduction of only a portion of the Rivera Plate. A seismic waveguide (Burg *et al.*, 1951) traveling eastwards from the earthquake source along the southern edge of the TMVB can account for the slow-slip activation of subduction in the JB region. Figure 5b shows the magnetic anomaly (Bankey *et al.*, 2002) of the JB and offshore magnetic records (dotted NS lines) of the sea floor spreading. The Rivera transform fault zone (RFZ) is highlighted with a NW-SE continuous line drawn along the transverse low magnetic anomaly that coincides with the bathymetric trace of the transform fault under the ocean layer.

According to these results, it appears that only a segment of the RP underwent aseismic slip under the JB (red arrow), otherwise gravity stations UGP and TEP should have also register important uplift as on stations CHA, UGG, and MAN. Aseismic slip is facilitated by a wet oceanic crust and likely a sizable amount of saturated subducted sediments. The relatively low resistivities (<250 Ohm-m) of the RP under the otherwise resistive continental crust (> 1,000 Ohm-m) is imaged along a magnetotelluric (MT) section in Figure 5c (Alvarez *et al.*, 2010). The electric structure along the profile (see location in a and b) suggest an irregular resistive crust of variable thickness at the NW sector of the profile (left of the image) associated to the JB micro plate. In the opposite side of the MT image it appears what may be the SW edge of the resistive Michoacan block (MB), separated from the JB by a relatively high conductivity region (~200 Ohm-m) with a central high resistivity (>2,000 Ohm-m) peak embedded. The extrapolation of the RFZ to the MT profile suggest that the central anomalous resistive body is related to the buried fault zone, which appears to be dipping northwestwards. The origin of the very low resistivity zone (< 20 Ohm-m) mediating between the JB and the RFZ is until now of unknown origin. In the context of the sea floor spreading and marine hydro-genetically precipitated ferromagnesian crust (Canet *et al.*, 2008) of the oceanic RP, the observed high conductivities can be associated to subducted conductive sea floor. However, concentration of mineralized fluids

can also account for the anomalous conductivity observed in the region (e.g. Corbo *et al.*, 2013), and its presence along the Rivera transform fault zone would imply low frictional contact surface.

CONCLUSIONS

Accurate and stable absolute gravity measurements are now possible in Mexico with the certified FG5X-252 absolute gravimeter of CENAM, which has become also a national metrological reference. International comparisons have been successful in this goal and are planned to continue. The instrument certification allowed us to set up of new AG stations in central and western Mexico and to repeat measurements at the Jalisco Block AG sites established by NOAA in 1996.

The repeated measurement campaigns of 2016 and 2018 revealed unusual variations of AG in the JB that we associate with an event of aseismic subduction of the RP that occurred within of the two years period. The large earthquake of the 19 September 2017 with epicenter in the State of Puebla is thought to have triggered a slow-slip event that uplifted stations CHA (22.3 cm), MAN (54.6 cm), and UGG (44.3 cm). TEP (0.25 cm) and UGP (-16 cm) stations were unaffected by the uplift registered at the other JB sites. These constraints allowed us to advance the hypothesis that only a segment of the RP moved under the JB, which was facilitated by a lateral displacement along the nearby RFZ transform fault. Packed fluids on top of the subducted oceanic sediments may play a key role in this process. Monitoring measurements at established benchmark sites in the JB showed that rapid changes in geodetic height can be triggered by large earthquakes occurring hundreds of km away. A waveguide along the southern edge of the TMVB is assumed to have started the low-frictional mechanism of aseismic subduction in the region.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support from PAPIIT, project IN116816, to carry out the JB measurements. We are grateful to Josefina Jacobo and Gina Villalobos (UT3-CICESE in Tepic), to Araceli Zamora of the University of Guadalajara, campus Puerto Vallarta, to Norma Barocio and Jorge Vega (Chamela station, IB-UNAM), to Ramón Sosa and colleagues (CUNIVO, UC-Manzanillo), to the authorities of the Institute of Astronomy of the U. of Guadalajara, and to Raúl Gómez from the INEGI in Aguascalientes for providing facilities during the AG acquisition campaigns. We greatly appreciate the assistance of Calixto Morales and Fernando Martínez during the measuring campaigns in the JB. Particularly, we would like to thank Dan Winester of NOAA, and Roger Billham from the University of Colorado at Boulder who kindly sheared their unpublished data. PTB Braunschweig funded logistical costs (travelling and freight shipping) of the LUH team and instrumentation to Mexico. We thank the anonymous referees that helped to improve this manuscript.

REFERENCES

- Allan, J. F. (1985). Sediment depth in the northern Colima graben from 3-D interpretation of gravity. *Geofísica Internacional*, 24(1).
- Alvarez, R. and Yutsis, V., 2015a. The elusive Rivera-Cocos plate boundary: not diffuse. From: Wright, T. J., Ayele, A., Ferguson, D. J., Kidane, T. & Vye-Brown, C. (eds) *Magmatic Rifting and Active Volcanism*. Geological Society, London, Special Publications, 420, 83-103. <http://doi.org/10.1144/SP420.8>
- Alvarez R., Arzate-Flores J.A., Corbo-Camargo F., 2010. The shape of the truncated, subducting oceanic slab at the terminus of the Middle America Trench. Annual Meeting of the American Geophysical Union, San Francisco, Cal.
- Bandy, W., & Pardo, M. (1994). Statistical examination of the existence and relative motion of the Jalisco and southern Mexico blocks. *Tectonics*, 13(4), 755-768.
- Bankey V., Cuevas A., Daniels D., Finn C.A., Hernandez I., Hill P., Kucks R., Miles W., Pilkington M., Roberts C., Roest W., Rystrom V., Shearer S., Snyder S., Sweeney R., Velez J., Phillips J.D., Ravat, D., 2002. Digital data grids for the magnetic anomaly map of North America. *U.S. Geological Survey*, Open-File Report, 02-414.
- Basset D. and Watts A.B., 2015. Gravity anomalies, crustal structure, and seismicity at the subduction zones: 2. Interrrelationships between fore-arc structure and seismogenic behavior. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v16, 5
- Battler D.L. and Hammersley L., 2010. Impact of the Orozco fracture zone on the central Mexican Volcanic Belt. *J. of Volcanology and Geothermal Res.*, 197, 67-84
- Burg K.E., Ewing M., Press F., and Stulken J., 1951. A seismic wave guide phenomenon. *Geophysics*, 16(4), 594-612
- Canet Ch., Prol-Ledezma R.M., Bandy W.L., Schaaf P. Linares C., Camprubi A., Tauler E., and Mortera-Gutiérrez C., 2008. Mineralogical and geochemical constraints on the origin of ferromagnese crusts from the Rivera Plate (western margin Mexico). *Marine Geology*, 251, 47-59
- Corbo Camargo F., Arzate Flores J.A., Alvarez Béjar R., Aranda-Gómez J.J., y Vsevolod Yutsis, 2013. Subduction of the Rivera Plate beneath the Jalisco Block as imaged by magnetotelluric data. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, v. 30, n. 2, p. 268-281
- Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., & Manea, M., 2012. The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics*, 522, 122-149.
- Francis, O., Baumann, H., Ullrich, C., Castelein, S., Van Camp, M., de Sousa, M.A., Melhorato, R.L., Li, C., Xu, J., Su, D., Wu, S., Hu, H., Wu, K., Li, G., Li, Z., Hsieh, W.C., Pálinkás, V., Kostecký, J., Mäkinen, J., Näränen, J., Merlet, S., Pereira Dos Santos, F., Gillot, P., Hinderer, J., Bernard, J.D., Le Moigne, N., Fores, B., Gitlein, O., Schilling, M., Falk, R., Wilmes, H., Germak, A., Biolcati, E., Origlia, C., Iacovone, D., Baccaro, F., Mizushima, S., De Plaen, R., Klein, G., Seil, M., Radinovic, R., Sekowski, M., Dykowski, P., Choi, I.M., Kim, M.S., Borreguero, A., Sainz-Maza, S., Calvo, M., Engfeldt, A., Ágren, J., Reudink, R., Eckl, M., van Westrum, D., Billson, R., Ellis, B., 2015. CCM.G-K2 key comparison. *Metrologia* 52(1A):07009. doi:10.1088/0026-1394/52/1a/07009
- Garduño-Monroy, V. H., Saucedo-Girón, R., Jiménez, Z., Gavilanes-Ruiz, J. C., Cortes-Cortés, A., & Uribe-Cifuentes, R. M., 1998. La Falla Tamazula, límite suroriental del bloque Jalisco, y sus relaciones con el complejo volcánico de Colima, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 15(2), 132-144.
- Hutton W., DeMets C., Sánchez O., Suárez G., and Stock J., 2001. Slip kinematics and dynamics during and after the 1995 October 9 Mw = 8.0 Colima-Jalisco earthquake, Mexico, from GPS geodetic constraints. *Geophys. J. Int.*, 146, 637-658
- IAG (1983). Resolutions adopted by the International Association of Geodesy. IUGG XVIII General Assembly, (https://iag.dgfi.tum.de/fileadmin/IAG-docs/IAG_Resolutions_1983.pdf, downloaded: 2015/10/18).
- Jiang, Z., Pálinkás, V., Arias, F.E., Liard, J., Merlet, S., Wilmes, H., Vitushkin, L., Robertsson, L., Tisserand, L., Pereira Dos Santos, F., Bodart, Q., Falk, R., Baumann, H., Mizushima, S., Mäkinen, J., Bilker-Koivula, M., Lee, C., Choi, I.M., Karaboce, B., Ji, W., Wu, Q., Ruess, D., Ullrich, C., Kostecký, J., Schmerge, D., Eckl, M., Timmen, L., Le Moigne, N., Bayer, R., Olszak, T., Ágren, J., Del Negro, C., Greco, F., Diament, M., Deroussi, S., Bonvalot, S., Krynski, J., Sekowski, M., Hu, H., Wang, L.J., Svitlov, S., Germak, A., Francis, O., Becker, M., Inglis, D., Robinson,

- I., 2012. The 8th International Comparison of Absolute Gravimeters 2009: the first Key Comparison (CCM.G-K1) in the field of absolute gravimetry. *Metrologia* 49, 666–684, doi:10.1088/0026-1394/49/6/666.
- Johnson, C. A., & Harrison, C. G. A., 1990. Neotectonics in central Mexico. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 64(2-4), 187-210.
- Luhr, J. F., Nelson, S. A., Allan, J. F., & Carmichael, I. S., 1985. Active rifting in southwestern Mexico: Manifestations of an incipient eastward spreading-ridge jump. *Geology*, 13(1), 54-57.
- Niebauer, T. M., Sasagawa, G. S., Faller, J. E., Hilt, R., and Klopping F., 1995. A new generation of absolute gravimeters, *Metrologia*, 32, 159-180.
- Niebauer, T. M., Billson, R., Schiel, A., van Westrum, D., and Klopping F., 2013. The self-attraction correction for the FG5X absolute gravity meter, *Metrologia*, 50, 1-8.
- Nixon, G. T., 1982. The relationship between Quaternary volcanism in central Mexico and the seismicity and structure of subducted ocean lithosphere. *Geological Society of America Bulletin*, 93(6), 514-523.
- Ramírez-Herrera, T., Kostoglodov, V., and Urrutia-Fucugauchi, J., 2004. Holocene-emerged notches and tectonic uplift along the Jalisco coast, Southwest Mexico. *Geomorphology* 58 291–58 304. Elsevier
- Ramírez-Herrera, T., Kostoglodov, V., and Urrutia-Fucugauchi, J., 2010. Overview of recent Coastal Tectonic Deformation in the Mexican Subduction Zone. *Pure and Applied Geophysics*. Springer International Publishing
- Rosas-Elguera, J., Ferrari, L., Garduño-Monroy, V. H., & Urrutia-Fucugauchi, J., 1996. Continental boundaries of the Jalisco block and their influence in the Pliocene-Quaternary kinematics of western Mexico. *Geology*, 24(10), 921-924.
- Rothleitner Ch., Niebauer T.M., and Francis O., 2014. Measurement of the speed-of-light perturbation of free-fall absolute gravimeters. *Metrologia*, 51, Number 3 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0026-1394/51/3/L9/pdf>
- Selvans, M. M., Stock J.M., DeMets Ch., Sanchez O., and Márquez-Azúa B., 2010. Constraints on Jalisco Block Motion and Tectonics of the Guadalajara Triple Junction from 1998-2001 Campaign GPS Data. *Pure and Applied Geophysics*, 168(8–9), pp. 1435–1447. doi: 10.1007/s00024-010-0201-2.
- Schilling, M., and Timmen, L., 2016. Traceability of the Hannover FG5X-220 to the SI Units. International Association of Geodesy Symposia, DOI 10.1007/1345_2016_226, *Springer International Publishing*
- Tamura, Y., 1987. A harmonic development of the tide generating potential. *Bull. d'Inf., Marées Terrestres*, 99, 6813–6855, Bruxelles
- Timmen, L., Engfeldt, A., and Scherneck, H.G., 2015. Observed secular gravity trend at Onsala station with the FG5 gravimeter from Hannover. *J. of Geod. Sc.*, 5:18-25, DeGruyter Open, DOI 10.1515/jogs-2015-0001
- Timmen, L., and Wenzel, H.-G., 1995. Worldwide synthetic gravity tide parameters. In: Sünkel, H., and Marson, I. (eds), *Gravity and Geoid*. Proceedings of IAG Symposium, 113, *Springer*, Berlin, Heidelberg, pp. 92–101
- Wahr J., 1985. Deformation induced by polar motion. *J. of Geophys. Res.* 92(B2), p. 1281-128 *Geochemistry* 21 (2006) 1064–1072.

IDENTIFICACIÓN DE LAS FUENTES DE NITRATOS MEDIANTE MÉTODOS HIDROGEOQUÍMICOS E ISOTÓPICOS EN EL AGUA SUBTERRÁNEA DEL BAJÍO GUANAJUATENSE

Ivan Morales-Arredondo*¹, Itzamna Zaknite Flores-Ocampo², María Aurora Armienta¹, Janete Morán-Ramírez³, Mario Alberto Hernández-Hernández³ y Jorge Federico Landa-Arreguin²

Recibido: 4 de septiembre, 2019; aceptado: 10 de marzo, 2020; published online: 1 de julio, 2020

RESUMEN

La subprovincia del Bajío Guanajuatense, ubicado en el Centro de México es una de las zonas agrícolas más importantes del país, lo cual ha provocado el uso de grandes volúmenes de agua. El panorama actual de Guanajuato indica un incremento, en más del triple, del uso del agua subterránea respecto a la extraída hace 30 años, usada para maximizar el rendimiento de cultivos, así como una aplicación desmedida de fertilizantes nitrogenados. Este contexto se torna más grave dado que en la zona de estudio existen problemas de sobreexplotación, abatimiento del nivel estático, y presencia de fallas y fracturas, y aunado a ello contaminación en distintos niveles de profundidad del acuífero por compuestos nitrogenados. El objetivo de este trabajo consistió en evaluar la presencia de compuestos de nitrógeno en los distintos flujos del acuífero, identificar isotópicamente e hidrogeoquímicamente las fuentes, sus transformaciones y los procesos relacionados con el elevado contenido de NO_3^- en el agua subterránea. Con base en los resultados obtenidos de NO_3^- , elementos químicos mayores, menores, traza e isótopos, se han identificado dos fuentes de contaminación; una relacionada con la agricultura y la segunda con el tratamiento de agua residual. Esto ha ocasionado que el contenido de NO_3^- supere los valores permitidos por la NOM-127, de acuerdo a los datos de muestreo del 2017 y 2019, no solo en el acuífero somero también el profundo. Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de agua subterránea en 32 pozos urbanos y agrícolas de los municipios de Vill y JR en Guanajuato, en temporada de lluvias y de estiaje, siguiendo métodos nacionales e internacionales. Se determinaron elementos mayores, menores y algunos elementos traza, así como isótopos estables. El origen de los elevados contenidos de NO_3^- es antropogénico; los valores más elevados se cuantificaron en época de estiaje. Los nitratos migran más fácilmente a través de fallas y fracturas profundas, principalmente en la zona centro-sur del área de estudio hacia el acuífero medio y posiblemente al profundo, este proceso es relevante ya que la zona es reconocida como un medio impermeable debido a la presencia de extensas capas de arcillas. Una planta de tratamiento de agua residual es un foco de contaminación, la aplicación de fertilizantes sería el otro posible foco de contaminación. La transformación de los compuestos nitrogenados pudieran afectar el

*Corresponding author
ivanma@igeofisica.unam.mx

¹Instituto de Geofísica, UNAM, México

²Instituto de Geofísica, Posgrado en Ciencias de la Tierra, UNAM, México

³Instituto de Geofísica, Cátedras Conacyt, UNAM, México

comportamiento isotópico del $\delta^{18}\text{O}$, aunque no se descarta que podría deberse a procesos de evaporación e infiltración de agua somera. Esta información debe ser considerada ya que la presencia de nitratos en el medio pudiera poner en riesgo la salud de la población que se abastece del mismo sistema acuífero donde se desarrollan estas actividades.

Palabras clave: Nitratos, contaminación del agua subterránea, fertilizantes, agricultura, isotopía

ABSTRACT

The sub-province Bajío Guanajuatense is located in Central Mexico, is one of the most important agricultural areas in Mexico, where are used large volumes of water. The current panorama of Guanajuato shows an increase of more than three times in the use of groundwater, compared to extraction 30 years ago; this water is used to maximize crop yields; another problem that has increased is the excessive use of nitrogen fertilizers in all the area. This context becomes more serious considering that in the study area, occurs problems of overexploitation, depletion of the piezometric level, presence of deep faults and fractures, coupled with contamination at different levels of the aquifer by nitrogen compounds. The objective of this work is to evaluate the presence of nitrogen compounds at different depths of the aquifer, in addition, to identifying isotopic and hydrogeochemical sources, their transformations and the processes related to the high NO_3^- content in groundwater. Based on the results obtained from the concentration of NO_3^- , major, minor chemical elements, trace and isotopes, two sources of pollution have been identified; one related to agriculture and the second to wastewater treatment, This has caused that NO_3^- content exceed the values allowed by NOM-127, according to the sampling data of 2017 and 2019, not only the shallow aquifer is polluted, also the deep. Two groundwater sampling campaigns were carried out in 32 urban and agricultural wells of the municipalities of Vill and JR in Guanajuato, in rainy and dry season, following national and international methods. Major, minor and some trace elements were determined, as well as stable isotopes. The origin of the high content of NO_3^- is anthropogenic; the highest values were quantified during the dry season. Nitrates migrate more easily through faults and deep fractures, mainly in the central-south zone of the study area to the middle aquifer and possibly to the deep one, this process is relevant since the area is recognized as an impermeable medium due to the presence of large layers of clays. A wastewater treatment plant is a source of contamination, the application of fertilizers would be the other possible source of contamination. The transformation of nitrogen compounds could affect the isotopic behavior of $\delta^{18}\text{O}$, although it is not ruled out that it could be due to evaporation processes and infiltration of shallow water. This information should be considered since the presence of nitrates in the environment represents a risk to the health of the population that is supplied by the same aquifer system where these activities take place.

Key words: Nitrates, groundwater contamination, fertilizer, agriculture, isotopic signature

INTRODUCCIÓN

La necesidad de maximizar el rendimiento de los cultivos a nivel mundial ha propiciado que la fertilización nitrogenada haya aumentado en tasas elevadas espacial y temporalmente en los últimos años (Schroeder *et al.*, 2004, Wick *et al.*, 2012). Esta situación ha provocado un deterioro ambiental en amplias zonas alrededor del mundo (Lord y Anthony, 2002); lo que ha traído como factor secundario la lixiviación de compuestos nitrogenados desde los horizontes superiores de

los perfiles de suelos, que potencialmente pueden contaminar acuíferos al incremento de la concentración de nitratos (NO_3^-) (Liu *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009). En México el elevado contenido de NO_3^- en el agua subterránea es un problema ambiental que ha aumentado recientemente; las principales causas están relacionadas con actividades antropogénicas como la agricultura y la ganadería, además de las descargas industriales y urbanas (Brito-Castillo *et al.*, 2010; Montiel-Palma *et al.*, 2014). Esto se vuelve un problema mayor cuando además de contaminación hay sobreexplotación de los recursos hídricos, pues de los 653 acuíferos registrados a lo largo del país, una numerosa cantidad de acuíferos están sobreexplotados y la actividad agrícola es una de las principales causas de este problema (INEGI, 2009; Lohn *et al.*, 2000).

En México, el estado de Guanajuato es una de las zonas con mayor productividad agrícola y ganadera, en donde la subprovincia del Bajío Guanajuatense (BG) representa un importante soporte económico y tiene relevancia incluso a nivel internacional, con un incremento de la producción agropecuaria en más del triple en los últimos 40 años (Mazabel y Caldera, 2018). Esta situación ha afectado en el equilibrio hídrico en la región, pues en el caso del Acuífero del Valle de Celaya (AVC), anualmente se extrae mayor cantidad de agua subterránea para la agricultura (535.65 Mm^3) que para uso público-urbano (65.97 Mm^3), siendo la suma de ambos superior a su recarga total ($286.6 \text{ Mm}^3/\text{año}$) (IEEG, 2008; Foster *et al.*, 2004; CONAGUA, 2015; 2016; Romero *et al.*, 2017). Del total de agua extraída en este acuífero, la agricultura usa el 67%, mientras que la zona urbana utiliza para consumo y servicios diversos el 29% y el restante 4% para actividades industriales (IEEG, 2008). Tal situación ha provocado un abatimiento del nivel estático entre 50 y 150 m en algunas partes del acuífero durante los últimos 30 años (Hoogesteger y Wester, 2017).

En la porción Oeste del ACV (con una superficie total de 554.04 km^2), lugar ubicado en la región Sureste del BG, conformado por los municipios de Villagrán (Vill) y Santa Cruz de Juventino Rosas (JR), existen más de 1,100 pozos que extraen agua subterránea principalmente para la agricultura como se hace mención previamente (Foster *et al.*, 2004; IEEG, 2008; Rodríguez *et al.*, 2016). Los grupos poblacionales más numerosos están concentrados en sus cabeceras municipales. El río La Laja es el cuerpo de agua superficial más importante de la zona.

En esta zona se practica la agricultura de riego (por bombeo, gravedad y mixta) y de temporal (tanto de planicie como de ladera o terrazas) en alrededor del 60% del territorio de ambos municipios (González & Silos, 1968; García *et al.*, 2000; 2002; 2003). Bajo este panorama, y teniendo en cuenta que no existe información sobre estudios ambientales que relacionen la contaminación del agua subterránea y la agricultura en esta zona, se realizó una evaluación ambiental enfocada en cuantificar la presencia de NO_3^- por efecto de actividad humana en la que resaltan la agricultura (fertilización química) y la ganadería, además de actividades industriales o urbanas (lixiviación de efluentes y de residuos urbanos), con el fin de comprender los procesos hidrogeoquímicos y/o biogeoquímicos que controlan el comportamiento de dicho compuesto en el acuífero que abastece a las comunidades de ambos municipios. Geológicamente, se consideró la presencia de fallas y fracturas en la zona de estudio, pues se presume la posible migración de contaminantes a través de fallas.

ZONA DE ESTUDIO

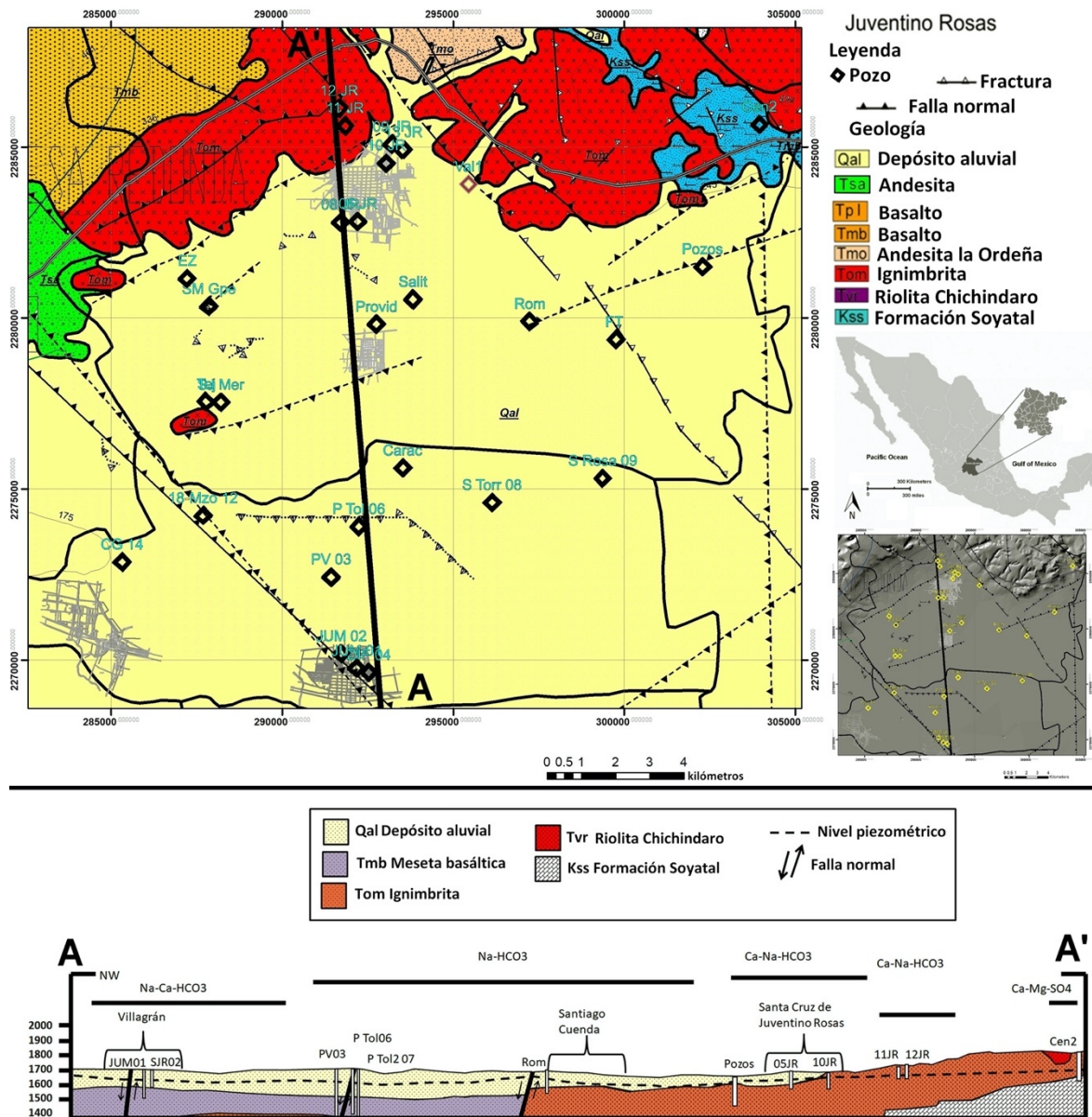


Figura 1. Localización del área de estudio, geología, sistema de fallas, ubicación de pozos muestreados. Perfil AA' con estratigrafía y ubicación de fallas y fracturas, donde se observa la profundidad de diversos pozos de extracción de agua (modificado de Morales-Arredondo *et al.*, 2018b).

GENERALIDADES

Tanto Juventino Rosas como Villagrán se encuentran localizados en la porción oeste del AVC (Fig. 1), la elevación de la zona de estudio oscila entre 2,400 y 1,700 msnm, y el clima es árido y semiárido subhúmedo con una temperatura media anual entre 18.7 y 18.9°C y una precipitación media anual de 700 mm, principalmente entre los meses de junio y septiembre (INEGI, 2009).

La topografía comprende al Norte la parte Sudeste de la Sierra de Guanajuato, al Centro la cuenca está rellena por sedimentos aluviales-lacustres y al Sur por volcanes monogenéticos pertenecientes a la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) (Rodríguez *et al.*, 2016). El suelo en la región es de tipo Vertisol en su mayoría y en segundo término Phaeozem, conformando aproximadamente un 70%, del total, aunque existen 15 tipos de suelo distintos (INEGI, 2016).

GEOLOGÍA

La geología está representada por diversos elementos tectónicos estructurales, siendo los principales: (i) la Sierra de Guanajuato al Norte (Sierra de Codornices); (ii) la Cuenca Tectónica Sedimentaria del Bajío Guanajuatense formada por un sistema de fallas normales que generaron un semigraben y que se encuentra delimitada por la Falla el Bajío al Norte (con un rumbo predominante NW-SE) y al Sur por los volcanes la Gavia y Culiacán; y (iii) el Complejo Volcánico Monogenético al que pertenecen tales volcanes dentro de la FVTM (fallas con rumbo E-W pertenecen a esta estructura) (Ortega-Gutiérrez, 2019). La estratigrafía está compuesta principalmente por el basamento carbonatado del Cretácico de la formación Soyatal-Mezcala (alternancia de calcarenitas, calizas laminadas y lutitas) (Kss), suprayaciendo discordantemente rocas del Terciario en forma de domos y derrames félsicos en las que predominan la riolita Chichindaro (Tvr), e ignimbritas del Oligoceno-Mioceno (Tom), intercaladas por material conglomerado producto de depósitos fluvio-lacustres. Suprayaciendo estas unidades se encuentra la Andesita la Ordeña (Tmo) y una secuencia de rocas basálticas pertenecientes a la formación de la FVTM (Tmb) y basaltos que intercalan con tobas, cenizas y brechas volcánicas (Tpl), pertenecientes a las emisiones del volcán La Gavia y Culiacán.

HIDROGEOLOGÍA

Las unidades hidrogeológicas, en el área de estudio, incluyen (i) rocas carbonatadas impermeables del Cretáceo, que actúan como basamento; (ii) rocas félsicas con baja permeabilidad, en algunos casos con porosidad secundaria y que en algunas circunstancias actúan como basamento; (iii) rocas volcánicas básicas que en algunos lugares sirven como zona de recarga, tienen porosidad secundaria o pueden actuar como acuíferos no confinados; y (iv) depósitos aluviales que pueden funcionar como acuíferos no confinados (Morales-Arredondo *et al.*, 2018).

El acuífero somero se alimenta de agua que se infiltra en la zona de recarga (al norte de la zona de estudio, en la Sierra de Codornices y al sur en los límites del río La Laja), y que migra al centro de la cuenca. Este acuífero tiene una profundidad promedio de 50 a 200m aproximadamente, siendo infiltrado al norte en rocas volcánicas de composición félsica principalmente y estando alojado al sur en sedimentos de baja productividad hidráulica, además de escasa infiltración superficial. El acuífero tiene una alternancia irregular del tamaño de grano desde muy fino a grueso, estando intercalado con capas superiores meteorizadas de rocas volcánicas (principalmente basaltos fracturados). La temperatura promedio del agua que se extrae de este acuífero es de 24 °C. Un importante número de pozos extraen excesivamente agua de esta formación acuífera, con gastos promedio de 40 l/s, lo que ha ocasionado el abatimiento del nivel freático, el aceleramiento del hundimiento del terreno por subsidencia y la formación de fallas y fracturas en toda la zona (Schroeder, 2010). Este contexto ha suscitado que se clausuren pozos y se perforen a una mayor profundidad para extraer agua (Rodríguez *et al.*, 2006; 2015).

El acuífero intermedio se alimenta de un sistema de flujo subregional lateral, aunque en algunos casos tiene un aporte de agua termal que asciende a través del sistema de fallas profundas, teniendo una profundidad variable de entre 200 y 400 m, aproximadamente.; Está alojado en rocas félsicas fracturadas y ha sido explotado en los últimos años debido al abatimiento del acuífero somero. El gasto de extracción promedio es de 45 l/s y la temperatura del agua medida en superficie oscila entre 29 y 50° C, siendo este amplio margen de temperaturas asociado con el termalismo provocado por la presencia de fallas tectónicas profundas y el ascenso de flujos profundos a través de ellas (Rodríguez *et al.*, 2001; Morales *et al.*, 2015). Algunos estudios catalogan a la zona como parte de un sistema geotérmico de baja entalpía (Morales-Arredondo *et al.*, 2018). Este acuífero presenta agua de mala calidad para consumo humano, principalmente por el alto contenido de As y F- (Morales *et al.*, 2016a; 2018c).

El acuífero profundo está alojado a una profundidad mayor a 400 m y presenta características de un sistema geotérmico de baja entalpía, (entre 30° y hasta 51°C). Muy pocos pozos extraen agua de este acuífero debido al alto contenido de sales disueltas, lo que ocurre principalmente en el centro de la cuenca donde se localiza el mayor abatimiento del nivel estático.

ACTIVIDADES ECONÓMICAS RELACIONADAS CON COMPUESTOS NITROGENADOS

El estado de Guanajuato ocupa la novena posición en producción agrícola en todo México, con un volumen de 8.69 millones de toneladas en general (INEGI, 2016). La superficie sembrada es de 969 mil hectáreas considerando cultivos cíclicos y perennes (Hernández, 2015) que se distribuyen en la siembra de cebada, maíz en grano, sorgo en grano, alfalfa, brócoli y trigo en grano (INEGI, 2009). De las áreas de cultivo registradas en el Estado, aproximadamente el 70 % ocupa algún tipo de tecnologías para mejorar la calidad de sus cultivos, los más utilizados son los fertilizantes químicos (fertilizantes de N reducido, producto de la urea y el amonio, sulfato y mezcla de fertilizantes ricos en N/P/K), herbicidas, semilla mejorada, insecticidas químicos, materia orgánica, efluentes derivados de sistemas sépticos y desechos de ganado (INEGI, 2009, 2016; Cotler *et al.*, 2006). Debido a la extensión que abarcan las zonas agrícolas, los agostaderos son insuficientes para el uso pecuario, pero, a pesar de eso, la zona se encuentra en segundo, tercero y cuarto lugar a nivel nacional en la cría y producción de ganado bovino, porcino y ovino, respectivamente (INEGI, 2016).

Tanto en Vill como JR un 10 % de la población económicamente activa trabaja en el campo, lo que representa alrededor de 250 mil personas (INEGI, 2016), por lo que la agricultura es una de las actividades económicas más importantes, y la principal producción es la misma que en todo el estado.

METODOLOGÍA

Se llevaron a cabo dos campañas de muestreo de agua subterránea en pozos de los municipios de Vill y JR en Guanajuato, durante enero de 2017 (32 pozos en temporada de lluvias) y septiembre de 2019 (32 pozos en temporada de estiaje), siguiendo los métodos estándar de APHA-AWWA (2005) y las normas mexicanas (NOM-127- SSA1 y NOM-230-SSA1). Los pozos se distribuyeron espacialmente en toda la zona de estudio, y se

incluyeron pozos urbanos y agrícolas constantemente explotados. La temperatura, el pH y la conductividad eléctrica se midieron en el campo. Los equipos se calibraron a la temperatura del agua en cada sitio, y se utilizó un conductómetro PC18, un medidor de pH / EC / TDS / Temp tester Modelo HI 98130 y un equipo multiparamétrico Hanna Modelo HI 9829.

Los análisis químicos para los iones principales, B y SiO₂, se realizaron en el Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, UNAM, México (el laboratorio participa en ejercicios de calibración internacional de análisis químicos de aguas geotérmicas). El boro se determinó por colorimetría a través de reacciones con ácido carmínico (método 4500-B C; APHA-AWWA (APHA-AWWA, 2005)). El SiO₂ se determinó por espectrofotometría de absorción atómica con espectroscopía de llama y espectrofotometría UV-visible (método del ácido molibdosilícico). Los iones principales se analizaron siguiendo métodos estándar (APHA-AWWA, 2005). El HCO₃⁻ se determinó por volumetría (titulación con HCl), Ca²⁺ y Mg²⁺ se determinaron por volumetría (titulación con EDTA), Cl⁻ se determinó por potenciometría con electrodos selectivos (4500-Cl⁻; APHA-AWWA, 2005), Na⁺ y K⁺ se determinaron por espectrofotometría de emisión atómica (3500-Na⁺ y K⁺; APHA-AWWA, 2005), y SO₄²⁻ se determinó por turbidimetría (método 4500-SO₄²⁻; APHA-AWWA, 2005).

La determinación de nitratos se realizó mediante espectrofotometría de UV-visible con un equipo Thermo Evolution 300. A las muestras para el análisis de nitratos se añadió H₂SO₄ como preservador durante el proceso de muestreo. En el caso de las muestras donde se obtuvieron los valores más elevados de nitratos, éstos se corroboraron utilizando la metodología propuesta por la EPA 353.2, para la Determinación de Nitrato-Nitrito Nitrógeno por Colorimetría Automatizada, por separado, o NitritoNitrato combinados en desechos de consumo, suelo, superficie, domésticos e industriales. El rango aplicable es de 0.05-10.0 mg / L nitrato-nitrito nitrógeno que se puede ampliar con dilución de la muestra.

La calidad analítica se evaluó a través del equilibrio iónico (menos del 10%) y el uso de soluciones de referencia certificadas (NIST).

Los isótopos de δ¹⁸O y δD se determinaron en el Laboratorio de Isótopos Estables (LIE) del Instituto de Geología, UNAM, utilizando un Banco de Gas II acoplado a un espectrómetro de masas de isótopos estable Thermo Finnigan MAT 253, siguiendo el procedimiento de Epstein y Mayeda (1953), actualizado para una medición por método de flujo continuo (Gehre *et al.*, 2004). Los resultados de δ¹⁸O y δD se normalizaron en la escala VSMOW (Coplen, 1988).

Los resultados de isótopos estables de agua (δD, δ¹⁸O) y concentraciones de aniones (Cl⁻, HCO₃⁻ y SO₄²⁻) se utilizaron para identificar fuentes de nitratos y para evaluar procesos hidrogeoquímicos que afectan el comportamiento del acuífero superficial y profundo. Se realizó una caracterización hidrogeoquímica y se determinaron variaciones tanto espaciales como temporales de todos los componentes químicos e isotópicos analizados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

HIDRODINÁMICA DEL ACUÍFERO

El sistema de flujo del agua subterránea es gravitacional (Tóth, 2009). Cada unidad litológica tiene una propiedad hidráulica constante. El flujo de agua comienza con la infiltración en la Sierra Codornices al norte de la zona de estudio y a través del suelo y la zona no saturada o a través de las rocas permeables. Las estructuras volcánicas que componen las montañas son la zona principal de recarga, donde el grado de fracturamiento de dichas rocas permite considerarlas como medio poroso (Carrera-Hernández *et al.*, 2016). El agua fluye en el subsuelo y regresa a las corrientes superficiales de manera lateral (López-Alvis *et al.*, 2019). Flujos más profundos son alimentados por cuencas vecinas como la de Querétaro y la de Independencia (Carrera-Hernández *et al.*, 2016).

La variación de las curvas equipotenciales referidas al nivel medio del mar varían de 1680 a 1590 m.s.n.m. con dirección Norte-Sur, y formando un cono de abatimiento (Fig 3a). Según la CEAG (2018) el nivel tiene una variación de 1 a 3 metros anuales. En este mismo estudio se han identificado 4 unidades geoelectricas con una respuesta resistiva asociada a la composición de la geología del subsuelo y a las características hidrogeológicas del acuífero. Los resultados indican que en la zona de estudio, el acuífero está dividido en la unidad 1 (U1) compuesto de material volcánico compacto que funciona como acuífero local, la unidad 2 (U2) constituido de material granular sedimentario con termalismo y dilución de sales (que funciona como acuífero subregional), la unidad 3 (U3) compuesto de material volcánico fracturado (basaltos y volcanosedimentarios) y de piroclastos (que funciona como acuífero subregional y en algunos sitios como zona de recarga), y la unidad 4 (U4) que se asocia al basamento carbonatado o a material volcánico de baja permeabilidad, y en algunos sitios asociado con termalismo (que funciona como acuífero regional o en algunas áreas como zona de recarga).

COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO EN LOS AÑOS 2017 Y 2019

Las Tablas 1 y 2 muestran los resultados de los análisis químicos de 32 pozos. El equilibrio iónico para todas las muestras de agua está dentro del valor permitido (-5,7 a +1,7%). La mayor parte del agua subterránea en el área de estudio es dominante con bicarbonato (excepto las muestras CEN₁ y CEN₂) y neutra con un valor medio de pH de 7.0 (Tablas 1 y 2). Los cationes principales, Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ son generalmente dominantes; y Mg²⁺ es de importancia secundaria (excepto las muestras CEN₁ y CEN₂). De los aniones principales, HCO₃⁻ es generalmente dominante; y SO₄²⁻ y Cl⁻ son de importancia secundaria (excepto las muestras CEN₁ y CEN₂) (Fig.2).

Tabla 1. Resultados de los análisis físico-químicos para el muestreo de 2017.

Pozo	Tipo de agua	T (°C)	C.E. (µS/cm)	pH	Cl (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	K (mg/l)	LB	NO3 (mg/L)	B (mg/L)	d-H _{VSARW} % ₀	d ¹⁸ O _{VSARW} ‰
18-Mzo 12	WT 5		665	8.17	34.3	57.2	231.55	108.5	1.91	14.14	15.62	-4.38		0.37		
R Bar 13	WT 5	23.8	729	7.73	27	78.81	266.4	76.3	3.34	33.8	19.24	-7.98		0.57		
CG 14	WT 5	23.4	872	7.91	49.5	97.93	303.8	145.2	1.91	56.15	22.67	1.59	45.54	0.5	-69.3	-9.0
SJG 15	WT 5	21.2	1414	7.22	51.6	118.04	607.5	193.3	16.05	103.51	27.1	0.84		0.63	-60.0	-7.5
JUM 01	WT 5	25.5	1116	7.64	68.08	120.02	443.18	152	23.6	59.15	23.45	1.8	44.8	0.39		
SJR 02	WT 5	23.1	1253	7.65	111.6	104.75	443.2	158.3	23.64	74.71	25.55	2.39		0.43		
DIF 04	WT 5	26	1056	7.45	49.6	119.6	435.71	114.7	21.92	53.44	22.35	-4.75	35	0.36	-70.1	-9.0
PV 03	WT 6	42.2	621	8.34	25.1	32.79	278.9	131.2	1.91	4.71	10.97	0.61	0.53	1.63	-76.5	-10.3
R Cap 05	WT 6		688	7.99	33.6	41.87	318.7	86.85	5.72	25.15	17.95	-10.52		0.38		
P Tol 06	WT 6	42.9	462	8.35	13.5	28.18	209.14	91.2	2.36	10.89	9.09	0.55		0.23		
P Tol 07	WT 6	47.8	426	8.16	11.15	23.11	203.26	83.75	2.36	10.12	7.31	0.75	7.2	0.2		
S Torr 08	WT 6	40.8	534	7.94	16.8	38.08	244	92.35	4.76	20.43	16.09	2.18		0.51		
S Rosa 09	WT 6	29.4	559	8.06	22.8	45.99	248.98	74.05	10.01	25.93	11.54	3.22	11.02	0.24	-73.0	-9.7
Such 10	WT 6		753	7.6	29.8	70	313.7	123.4	3.81	36.15	15.34	-0.19		0.3		
R Tov 11	WT 6	26.5	624	7.79	20.8	50.92	268.9	118.75	2.86	15.72	14.44	1.35		0.52		
10 JR	WT 4	36	590	6.82	6.74	26.83	286.27	99.33	1.545	16.23	3.664	-0.8			-72.1	-9.75
FT	WT 4	37	595	7.32	8.37	26.59	280.23	83.46	6.511	19.06	6.791	-0.9				
Pozos	WT 4	48	648	7.11	6.26	40.3	280.23	84.76	3.614	18.08	4.791	0.78	6.82			
Rom	WT 4	38	577	8.04	9.79	29.1	258.49	102.5	0.648	4.526	1.69	-3.4				
SJ Mer	WT 4	47	494	7.52	9.41	21.8	257.28	85.2	2.204	10.83	9.382	1.92	3.81	0.6	-73.1	-10.0
SM Gpe	WT 4	50	576	7.36	9.66	33.96	265.74	86.95	1.902	16.41	15.91	-1.6	8.06	0.44	-72.0	-9.75
Tcj	WT 4	42.3	517	7.32	11.7	22.94	270.57	95.36	2.173	12.4	10.38	2.72	5.62	0.31		
Vall	WT 4	33	660	7.14	9.03	25.7	275.4	87.97	2.9	13.81	11.26	-2.5			-71.9	-9.67
DN	WT 3	34.5	459	6.31	3.68	23.06	218.63	37.55	7.428	28.73	10.76	-2.6			-75.4	-10.02
05 JR	WT 3	34.5	751	7.27	21.5	38.75	289.9	89.46	6.084	35.75	8.081	1.7		0.5		
11 JR	WT 3	28	629	6.86	2.64	8.6	346.67	49.39	9.987	44.68	26.03	-0.6		0.57		
12 JR	WT 3	32	660	6.7	3.93	12.9	343.04	62.69	8.411	43.42	11.78	-1			-72.0	-9.45
13 JR	WT 3	33.5	594	6.61	5.18	23.87	294.73	66.74	7.787	32.44	9.466	-0.6		0.5	-73.2	-9.74
EZ	WT 3	24	646	7.16	17.1	46.44	323.72	76	6.068	37.29	14.18	-5.7				
NR	WT 2	34	473	6.42	6.18	32.72	207.76	31.51	10.37	33.64	11.3	-0.8				
SJ Cruz	WT 2	29.5	696	6.76	4.4	46.17	352.71	40.03	21.44	62.88	3.388	-1		0.51		
Cen2	WT 1	29	955	6.84	26.5	183.04	314.05	22.11	26.74	118.5	4.501	-2.7				

Tabla 2. Resultados de los análisis físico-químicos para el muestreo de 2019.

Pozo	Tipo de agua	T (°C)	C.E. (µS/cm)	pH	Cl (mg/l)	SO4 (mg/l)	HCO3 (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	K (mg/l)	LB	NO3 (mg/L)	B (mg/L)	d-H _{VSARW} % ₀	d ¹⁸ O _{VSARW} ‰
18-Mzo 12	WT 5	23.86	1011	7.58	42.6	59.36	246.4	130.25	3.2	14.38	15	-1.3	32.02	0.32	-67.6	-8.8
CG 14	WT 5	28.33	726	8.1	56.7	95.1	255.9	165	5.23	42.19	20.42	-1.2	15.02	0.27	-65.7	-8.4
JUM 02	WT 5	24.8	1314	7.51	100	94.75	454.67	143	25.41	73.91	25.06	-4.9	24.67	0.45	-67.6	-8.6
JUM 01	WT 5	25.69	1167	7.43	62.2	104.64	444	139.75	25.87	57.91	22.02	-2.5	14.13	0.58	-67.9	-8.6
DIF 04	WT 5	25.81	1123	7.35	43.4	111.37	441.58	131.5	24.02	54.86	21.35	-2.4	10.47	0.7	-67.9	-8.7
PV 03	WT 6	39.52	862	8.19	30.9	27.08	247.57	129.8	1.38	4.57	9.99	-0.9	0.56	1.62	-74.3	-9.8
P Tol 06	WT 6	41.93	474	7.94	10.9	18.19	213	88	4.07	7.04	-25.5	227.59	0.1		-73.1	-10.2
S Torr 08	WT 6	30.03	590	7.61	18.65	39.91	266.61	95.4	4.62	21.33	13.98	-0.3	16.1	0.5	-72.6	-9.6
S Rosa 09	WT 6	29.01	582	7.85	13.9	37.9	277.33	82.8	11.63	24.93	10.97	1.3	12.63	0.28	-73.2	-9.5
Carac	WT 6	27.96	516	7.93	11.2	19.62	252.33	98.7	2.77	12.19	12.45	1.8	5.56	0.38	-71.9	-9.6
Provid	WT 4	32.91	550	7.79	11.3	27.42	270.2	88	6.98	16.78	10.35	0.0	11.69		-72.3	-9.7
Salit	WT 4	51.28	547	7.67	9.52	29.42	272.6	112.2	3.78	11.03	2.64	2.6	9.87	0.1	-71.1	-9.5
10 JR	WT 4	36.8	546	7.48	7.28	27.88	273.76	100.1	1.83	15.88	3.36	1	5.75	0.11	-70.6	-9.4
FT	WT 4	36.73	545	7.72	7.33	25.6	281	89.6	7.56	19.28	6.54	2.8	8.66	0.22	-73.2	-9.6
Pozos	WT 4	47	538	7.42	5.26	41.4	278.52	94.8	5.5	19.66	4.97	1.0	8.29	0.1	-73.6	-9.6
Rom	WT 4	37.39	564	8.01	16.3	39.52	234.5	101.1	6.98	15.34	4.69	2.0	11.66		-71.5	-9.4
SJ Mer	WT 4	45.69	491	7.74	10.6	19.96	254.71	94.5	5.52	10.55	9.92	3.5	5.41	0.35	-72.5	-10.1
SM Gpe	WT 4	27.41	556	7.84	7.46	38.72	257	98.3	3.21	17.39	16.28	5.4	15.85	0.36	-71.0	-9.5
Tcj	WT 4	43.59	541	7.88	11.8	20.46	272.6	99.4	4.65	13.42	10.29	2.9	5.46		-70.8	-9.2
Vall	WT 4	29.44	427	6.67	3.61	20.22	226.15	38.6	8.94	32.13	10.74	0.7	5.62		-74.6	-9.9
05 JR	WT 3	29.93	766	7.23	25.6	43.72	304.7	92.35	9.24	44.19	8.99	-3.2	69.63	0.12	-71.2	-9.4
09 JR	WT 3	27.18	565	6.98	4.06	20.66	307	62.28	10.08	37.05	8.05	0.1	6.28		-72.9	-9.6
08 JR	WT 3	30.08	598	7.25	40.9	39.44	328.5	108.5	12.01	60.95	10.68	0.4	100.8	0.1	-71.6	-9.3
11 JR	WT 3	27.86	581	7.26	2.46	7.36	348.74	47.36	14.67	40.83	26.25	0.4	10.46		-73.2	-9.7
12 JR	WT 3	33.47	583	7.25	2.95	12.98	345.17	62.78	9.85	44.23	11.16	0.2	5.67		-71.1	-9.6
13 JR	WT 3	31.06	545	7.21	5.12	21.18	295.2	65.74	9.24	33.52	9.38	1.0	8.62	0.11	-72.9	-9.6
EZ	WT 3	25.05	650	7.37	11.3	38.52	304.7	75.8	8.54	41.14	13.96	-1.3	29.03	0.15	-72.2	-9.6
Cen2	WT 1	22.31	917	7.05	33.75	211.54	319	22.51	74.74	58.22	4.61	-2.1	3.29		-74.2	-9.8
Cen1	WT 1			7.1	22.3	163.43	333.27	23.96	25.68	124.02	7.03	0.4			-74.5	-9.9

FACIES HIDROGEOQUÍMICAS: TIPOS DE AGUA SUBTERRÁNEA DE ACUERDO A LOS DIAGRAMAS D'AMORE

Para diferenciar entre grupos de agua se consideró la localización geográfica de los pozos urbanos y agrícolas, valores hidráulicos (nivel estático, elevación del brocal), información hidrogeológica local, presencia de fallas y fracturas e información del potencial geotérmico de la región. La ubicación de los pozos se obtuvo con coordenadas UTM proporcionadas por la CEAG.

El comportamiento químicos en el acuífero JR se evaluó con el diagrama D'Amore (D'Amore *et al.*1983; Fig.2b) utilizando las concentraciones de los iones principales de las muestras en meq/L para diferenciar los grupos de agua (Fig.2). Los parámetros A-F (discutidos a continuación) se normalizaron entre + 100 y - 100 (Tabla 3). Los resultados de los diagramas de D'Amore (Fig. 2a, b) muestran las concentraciones relativas de los diferentes

iones de muestras de agua individuales de acuerdo con la tabla 3. Se identificaron seis tipos principales de agua (Fig. 2). En general, el agua subterránea del área de JR es rica en HCO_3^- y Na^+ . La evaluación geoquímica con los diagramas D'Amore y la interpretación, geológica, sugieren que los tipos de agua se alojan principalmente en tres ambientes geológicos.

El agua tipo 1 (WT 1), ubicada en la zona de recarga, muestra enriquecimiento en $\text{Ca-Mg-HCO}_3-\text{SO}_4^{2-}$ y debido al flujo de agua subterránea a través de material carbonatado, presenta altos contenidos de Ca^{2+} y Mg^{2+} , liberados durante la interacción del agua con carbonato o material metamórfico dolomítico (C, D y E). En este grupo las muestras presentan bajas concentraciones de K^+ (Tabla 3; Fig.1, 2b, y 3). Este tipo de agua pertenece a la U4, material carbonatado sin termalismo.

Los tipos de agua 2 y 3 (WT 2 y 3) están situados en una zona de transición, entre rocas volcánicas y carbonatadas (Pertenece principalmente a la U1). Esta agua muestra un enriquecimiento en $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ en el noroeste y un enriquecimiento en $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ en el noreste del área de estudio, respectivamente.

Los tipos de agua 4 y 6 (WT 4 y 6) están localizados en el centro de la cuenca de la zona de estudio. El acuífero está constituido por depósitos aluviales del Pleistoceno al Reciente intercalados con rocas volcánicas (pertenecientes a la U2). Estos tipos de agua muestran un enriquecimiento en Na^+ y HCO_3^- debido al flujo a través de rocas volcánicas alteradas (ignimbritas, tobas riolíticas, y brecha o matriz vítrea) y material sedimentario arcilloso (como caolinita o montmorillonita). El tipo de agua 5 (WT 5) se encuentra en el acuífero superficial, el cual está constituido por depósitos aluviales intercalados con rocas basálticas. Este tipo de agua subterránea muestra un enriquecimiento en $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$, $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$ y $\text{Ca}^{2+}-\text{Na}^+-\text{HCO}_3-\text{Cl}$ principalmente, debido a que fluye a través del depósito aluvial y las rocas volcánicas (basaltos, ignimbritas y tobas riolíticas) y posiblemente rocas carbonatadas (pertenecientes a la U3). Entre el tipo de agua WT3, WT 4 y WT6 existen similitudes en el dominio iónico del $\text{Na}^+-\text{HCO}_3^-$; sin embargo, existen diferencias en la temperatura de los pozos medidas en campo, donde el tipo de agua WT3 no supera los 40°C y en la dirección del flujo entre los tipos de agua WT 4 y WT 6, donde el primer tipo proviene del norte y el tipo de agua WT 6 proviene del sur de la zona de estudio.

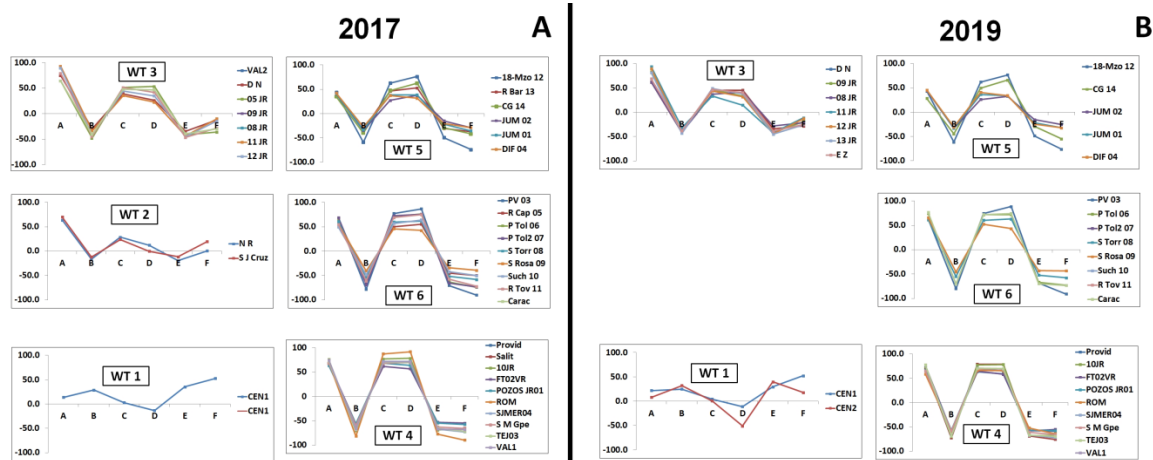


Figura 2. Diagramas D'Amore de los distintos tipos de agua de la zona de estudio con información del A) 2017 y B) 2019.

Tabla 3. Explicación de todos los parámetros utilizados en el diagrama D'Amore, A, B, C, D, E, F

	A	B	C	D	E	F
Relación	$100x\{(\text{HCO}_3^-) / (\text{SO}_4^{2-}) / \sum \text{aniones}\}$	$100x\{[(\text{SO}_4^{2-}) / \sum \text{aniones}] - [(\text{Na}^+) / \sum \text{cationes}]\}$	$100x\{[(\text{Na}^+) / \sum \text{cationes}] - [(\text{Cl}^-) / \sum \text{aniones}]\}$	$100x\{[(\text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}) / \sum \text{cationes}]\}$	$100x\{[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / \sum \text{cationes}] - [(\text{HCO}_3^-) / \sum \text{aniones}]\}$	$100x\{[(\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{K}^+) / \sum \text{cationes}]\}$
Valores Positivos	es aplicado para distinguir entre agua que circula a través de rocas calcáreas	es aplicado para discriminar entre agua enriquecida en sulfatos que circulan a través de material evaporítico	es usado para distinguir entre agua derivada de flysch o volcanitas y de aquellos que provienen de rocas evaporíticas carbonatadas (cercana a cero)	es aplicado para distinguir agua que no ha fluido a través de calizas dolomitizadas	individualiza el tipo de agua que ha circulado en carbonatos	este parámetro muestra el incremento de la concentración de K ⁺ en muestras de agua, como una consecuencia de alteración de silicatos como Ca-plagioclasas
Valores negativos	material evaporítico	agua enriquecida en sodio que circulan a través de material sedimentario arcilloso	O de un basamento regional que provienen de esquistos cuarzíticos	agua que fluyó a través de calizas dolomitizadas	agua que circuló en depósitos que contienen sulfatos	o Na-plagioclasas y K-feldespatos
Otras consideraciones	si $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$ entonces el ambiente dominante es calcáreo	litología que muestra plagioclasa sódica	Todos los tipos de agua que tienen alto contenido de Na ⁺ pero el primer tipo tiene baja concentración de cloruro con respecto al segundo. Si la concentración de Na ⁺ es la misma que la del Cl ⁻ (cercano a cero), esto indica que la disolución de halita ocurre; Na ⁺ <Cl ⁻ indica ablandamiento reversible (salmuera o agua de mar) (negativo) y Na ⁺ >Cl ⁻ indican una fuente de Na-complagioclasa (positivo)	Los valores negativos están relacionados con la interacción del agua subterránea con las dolomitas, los valores positivos pueden estar relacionados con la meteorización por silicatos.	en algunas situaciones el elevado contenido de HCO ₃ ⁻ puede ser consecuencia de interacción con silicatos	Es usado para diferenciar reacciones de alteración de silicatos donde son incluidas las Ca-plagioclasasNa-plagioclasas o K-feldespatos

COMPARACIÓN ENTRE EL CONTENIDO DE NITRATOS EN AGUA SUBTERRÁNEA EN 2017 Y 2019

En el año 2017 la concentración de NO₃⁻ en el acuífero estaba en el rango de 0.53 a 45.56 mg/L mientras que en el año 2019 varió entre 0.56 y 227.59 mg/L.. En 2017 los valores más elevados de NO₃⁻ fueron cuantificados en los pozos menos profundos en la porción suroeste de la zona de estudio que pertenecen a un flujo local (Fig. 3c y e), y para el año 2019 el contenido de NO₃⁻ incrementó en toda la región, superando el valor máximo permitido según la OMS y la NOM-127 (NO₃⁻ = 44.27 mg/L o N-NO₃⁻ = 10 mg/L) en pozos del acuífero intermedio y profundo y principalmente al norte y al centro de la zona de estudio (Tablas 1 y 2, Fig. 3d y f) donde el agua es alimentada por el flujo subregional y regional (Fig. 3f). Este comportamiento pudiera tener relación con el descenso del nivel estático del acuífero y la presencia de algunas fallas y fracturas en toda la zona (Fig. 3a y b). El muestreo realizado en 2017 se llevó a cabo en época de lluvia, y el muestreo de 2019 se realizó en época de estiaje, algunos autores indican mayor concentración de NO₃⁻ en agua subterránea en años secos, en época de estiaje o antes de la época de lluvias respecto a los años húmedos (Ónema *et al.*1998) y menor concentración en época de lluvias (Kaçaroglu y Günay 1997). Se ha observado que las precipitaciones tienen efectos de dilución en las concentraciones de nitratos y que los pozos más vulnerables a la contaminación regularmente son los que están en las partes bajas de los acuíferos que están sujetos a agricultura de riego intensiva (Muñoz *et al.*, 2004).

En los últimos 30 años el nivel estático ha tenido un fuerte descenso, principalmente en el centro de la cuenca, debido a la excesiva extracción de agua subterránea para la agricultura (Fig. 3a, b y c). Según datos de la Comisión Estatal del Agua de Guanajuato (CEAG), el abatimiento del nivel piezométrico anual es de 1.0 a 1.8 m (Romero *et al.*, 2017) lo que ha provocado que en dicha zona el nivel estático llegue a una profundidad de más de 150 m cuando en los años 80's no superaba los 50 m. Además, en toda la zona de estudio existen fallas tectónicas profundas y fallas generadas por subsidencia, con direcciones preferenciales NE-SW, NW-SE, N-S, y E-W. Estas estructuras, bajo ciertas circunstancias, actúan como zonas impermeables debido a que están rellenas de material arcilloso o pueden funcionar como canales de migración de contaminantes (al acuífero somero principalmente), producto de las actividades humanas (Rodríguez *et al.*, 2006; Rodríguez y Schroeder, 2010; Rodríguez *et al.*, 2016).

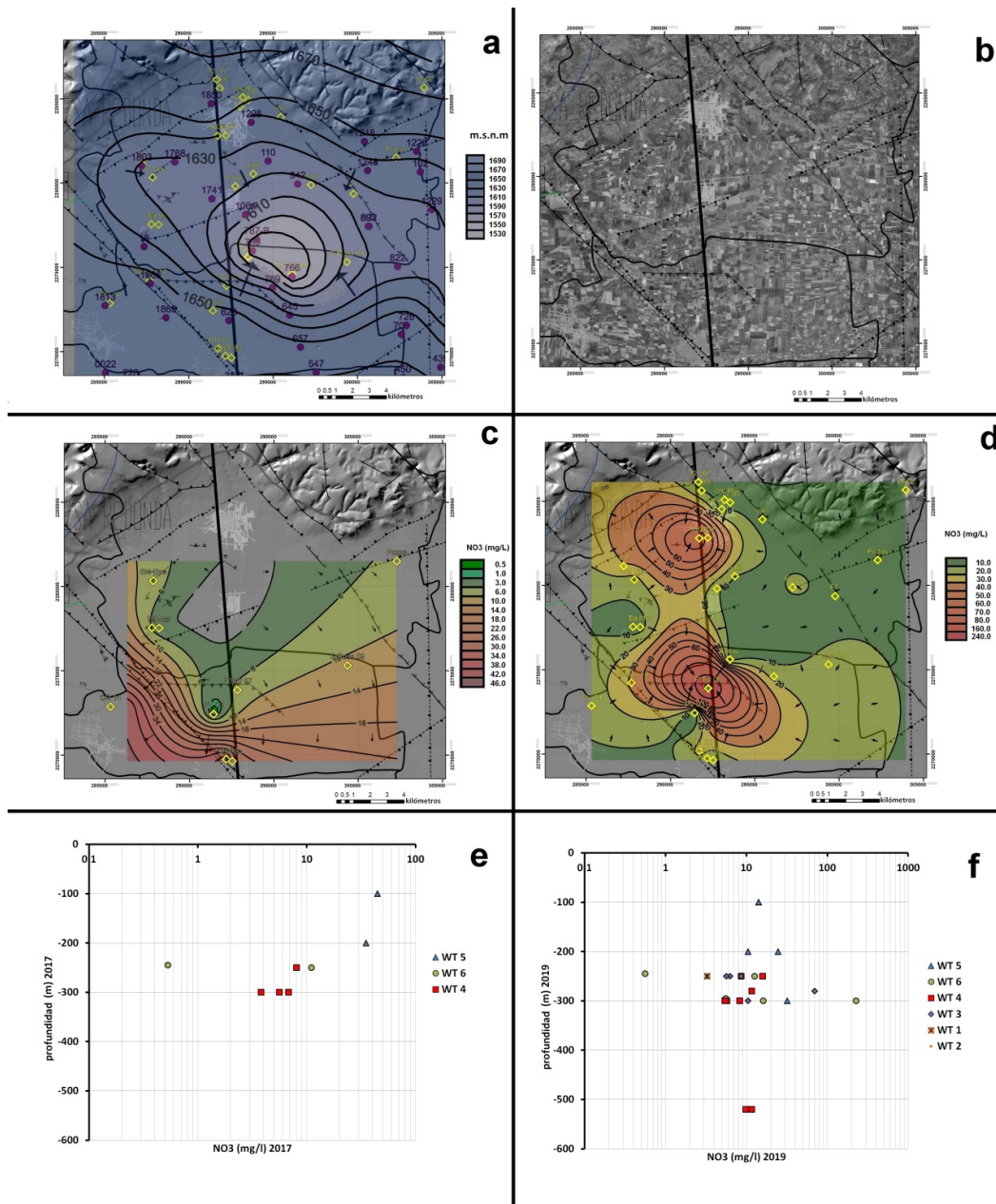


Figura 3. a) Nivel estático 2018 medido por la CEAG en piezómetros de observación; b) Distribución de los campos agrícolas y la ubicación de las diversas fallas y fracturas; c) Distribución del contenido de nitratos en el año 2017, específicamente en la porción sur y suroeste de la zona de estudio; d) Distribución del contenido de nitratos en el año 2019 en la zona de estudio; e) diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ del año 2017 vs profundidad de los pozos; f) diagrama comparativo entre el contenido de NO₃⁻ del año 2019 vs profundidad de los pozos.

COMPORTAMIENTO HIDROGEOQUÍMICO DE NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- Y DE LA RELACIÓN MOLAR $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$

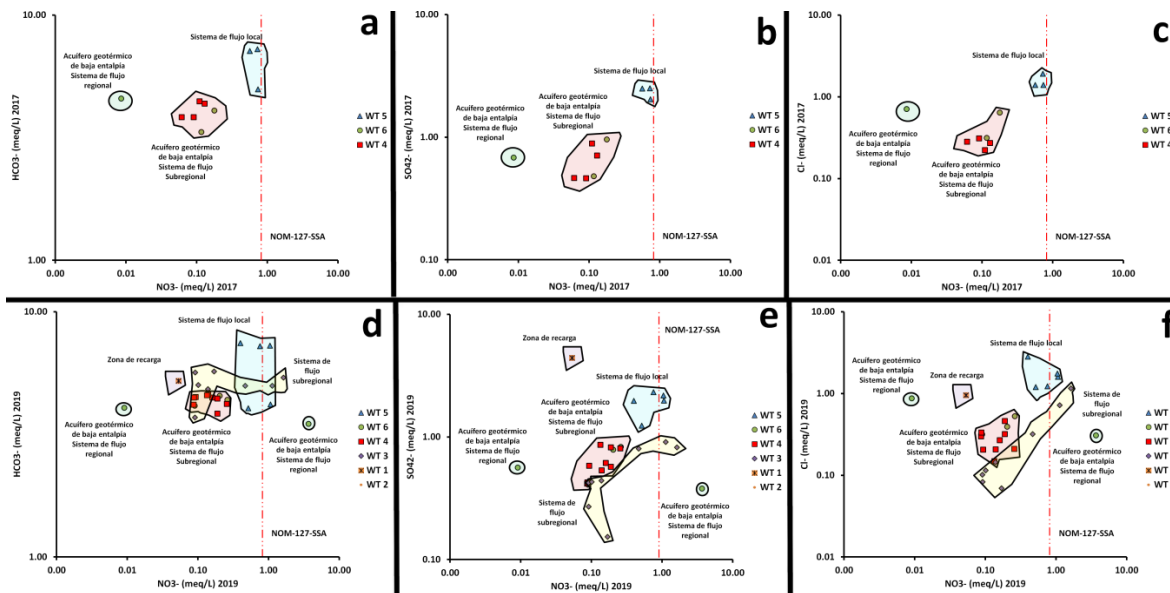


Figura 4. a) Diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- vs HCO_3^- del año 2017; b) Diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- vs SO_4^{2-} del año 2017; c) Diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- vs Cl^- del año 2017; d) Diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- vs HCO_3^- del año 2019 e) diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- vs SO_4^{2-} del año 2019; f) Diagrama comparativo entre el contenido de NO_3^- vs Cl^- del año 2019.

Los resultados de la evaluación de los elementos mayores indican que el rango de concentración de HCO_3^- no tuvo un cambio significativo del año 2017 al 2019 (203.26 - 302.57 mg/L a 213 - 296.78 mg/L), principalmente en los pozos con contenidos elevados de NO_3^- . Las concentraciones de SO_4^{2-} no tuvieron una variación relevante del 2017 al 2019 (8.6 - 50.49 mg/L a 7.36 a 50.25 mg/L), asimismo las concentraciones de Cl^- no presentaron una variación significativa de un año al otro (2.64 - 19.86 mg/L a 2.46 - 21.70 mg/L) (Fig. 4), pero al realizar una evaluación con respecto al tipo de agua se observa que el contenido de HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- versus NO_3^- varía entre los tipos de agua WT4, WT 5, y WT 6 (Fig. 4a, b y c), y también es evidente que en el año 2017 el tipo de agua WT 5 presenta los valores más elevados de todos los aniones.

Bajas concentraciones de Cl^- en muestras de agua indican una influencia mínima o nula de fuentes de contaminación (Yue *et al.*, 2018) y los pozos que presentan contaminación por NO_3^- debido a actividades agrícolas e industriales, incrementan el contenido de Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ y K^+ (Lang *et al.*, 2006); lo cual fue observado en los resultados (Fig. 4a, b y c),.. Por otro lado, los pozos del tipo de agua WT6 y algunas muestras del tipo de agua WT 4, pertenecientes al sistema de flujo subregional termal, tienen una concentración de aniones menor que el tipo de agua WT 5, aunque ciertas muestras presentan un contenido elevado de NO_3^- (Fig. 4a, b y c), lo que significa que este elemento ha migrado a un nivel más profundo del acuífero, sin superar el límite máximo permitido por la NOM-127 (Fig. 4a, b y c) Por último, una muestra del tipo de agua WT 6 que presenta termalismo asociado a agua profunda (con un posible aporte de agua perteneciente al sistema de flujo regional), tiene el valor más elevado de NO_3^- de toda la zona.

Esta información es relevante pues indica que la contaminación ha llegado al acuífero más profundo, por transporte de nitratos del agua subterránea somera a la profunda (Yue et al, 2018).

El contenido de HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- no tuvo una variación significativa con relación a las muestras del tipo de agua WT 6 y 4.

Algunos de los pozos pertenecientes al tipo de agua WT 3 y 5, presentan concentraciones elevadas de NO_3^- , superiores a los valores permitidos por la NOM-127, estos dos grupos presentan las muestras con mayor contenido de HCO_3^- (Fig.4d). El tipo de agua WT 5 presenta el mayor contenido de SO_4^{2-} y Cl^- (Fig. 4e y f) mientras que el tipo de agua WT 3 se observa un incremento lineal entre las concentraciones de Cl^- vs NO_3^- (Fig. 4f) y un comportamiento inverso en la variación de las concentraciones de SO_4^{2-} vs NO_3^- (conforme un anión incrementa el otro disminuye). La relación NO_3^- vs Cl^- (meq/L) en el tipo de agua WT3 podría explicarse a partir de una variación en las características oxidantes o reductoras del medio como se ha observado en otros sitios (Montiel-Palma *et al.*, 2014).

Es necesario mencionar que durante el año 2019, se realizaron clandestinamente obras para extraer hidrocarburo de manera ilegal en sitios cercano al pozo más contaminado (P tol 06), esto debido a que por esa zona pasan ductos de PEMEX, esta podría ser una de las razones por las cuales solo ese pozo profundo termal está contaminado considerando lo que se ha mencionado previamente.

La muestra del tipo de agua WT 1 pertenece a un pozo ubicado en la zona de recarga el cual presenta elevados contenidos de SO_4^{2-} , y valores bajos de NO_3^- el agua se extrae de rocas sedimentarias marinas del Mesozoico.

CONCENTRACIÓN DE NITRATOS Y CLORUROS PARA DEFINIR FUENTES EN EL AGUA SUBTERRÁNEA

Se utilizó el contenido de cloruros y nitratos para realizar una interpretación de su posible origen, ya que estos elementos en conjunto son buenos indicadores de impactos antropogénicos (Hall, 1992), principalmente porque el Cl^- no responde a procesos fisicoquímicos y microbiológicos comunes en agua subterránea (Liu *et al.*, 2006). Elevados contenidos de Cl^- se relacionan comúnmente con fuentes de halita, sin embargo, en la zona no hay reportes de su presencia, por lo que los incrementos en el contenido de Cl^- pudieran deberse a procesos naturales o por procesos vinculados a la potabilización, incluso a residuos animales, efluentes sépticos o insumos agrícolas donde se consideran fertilizantes químicos o estiércol como el origen. Existen ejemplos en otros países que presentan elevados contenidos de Cl^- en muestras de agua localizadas en zonas de escorrentía agrícola y doméstica (Koba *et al.*, 1997; Li *et al.* 2010b, 2014). Se ha observado que un elevado contenido de NO_3^- en agua subterránea está relacionado con actividad agrícola, producto de residuo de granjas y/o establos, por la aplicación de fertilizantes de N y plaguicidas en agricultura de riego y temporal, por la presencia de tanques sépticos y/o agua residual e incluso por aplicación de excretas de animales en áreas de cultivo (Hall, 1992; Brenes *et al.*, 2011).

El tipo de agua WT 3 (Fig. 4 y 5) tiene un contenido elevado de nitratos y cloruros, y su origen parece estar relacionado con una mala disposición de residuos por parte de la planta de tratamiento de aguas residuales que está ubicada en la zona.

Otras muestras que presentan concentraciones de Cl^- elevadas en conjunto con las de NO_3^- fueron tomadas de pozos urbanos someros (Fig. 4c y g), lo que indica que la contaminación podría deberse a la infiltración de agua residual doméstica (Butaciu *et al.*, 2016). Para confirmar este proceso e identificar procesos de mezcla y biológicos en el agua, se revisó si existe una elevada correlación entre ambos elementos considerando los distintos tipos de agua. Una elevada correlación se asocia al retorno de riego, ya que los cloruros lixivian los nitratos, y este proceso es evidente en el agua WT 3 del año 2019 con una elevada correlación ($R^2_{\text{WT3-2019}}=0.99$) (Fig. 4f y 5b) la cual no se observó ningún otro grupo de agua, ni en 2017 ni en 2019 ($R^2_{\text{WT4-2017}}=0.06$, $R^2_{\text{WT5-2017}}=0.2$, $R^2_{\text{WT6-2017}}=0.1$, $R^2_{\text{WT4-2019}}=0.06$, $R^2_{\text{WT5-2019}}=0.03$, $R^2_{\text{WT6-2019}}=0.2$).

Los resultados de la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ indican que hay un grado de contaminación por fuentes antropogénicas, principalmente por aplicación de fertilizantes y, posiblemente, en ciertos casos por excretas animales o aguas residuales (Fig 5a y b) como ha sido reportado en otros estudios (Liu *et al.*, 2006; Lang *et al.*, 2006; Chen *et al.*, 2009; Liu *et al.* 2010). La afectación podría estar ocurriendo a distintas profundidades (más visible en el año 2019), principalmente por contaminación agrícola (Fig. 5a y b).

Igualmente, los resultados de la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ indican que posiblemente ocurren procesos de desnitrificación en algunos pozos pertenecientes al tipo de agua WT 5 en ambos años, y un pozo del tipo de agua WT 3 de 2019 (Fig. 5 a y b), aunque sería necesario realizar un estudio más profundo para confirmar este proceso. Por otro lado, para el tipo de agua WT 5 el contenido de cloruros es más elevado en comparación con todos los demás pozos; además, solo una muestra del tipo de agua WT 4 en el año 2017 (termal) cae en el campo como posible fuente por residuos animales o aguas residuales.

Los resultados de la variación en la relación molar $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ vs la concentración molar de Cl^- en los tipos de agua WT4 y WT6 indican una tendencia en el comportamiento que podrían estar relacionadas con fertilizantes para ambos años (Fig. 5a y b). Es evidente que la concentración de nitrato disuelto coincide con contenidos elevados de cloruros para algunas muestras, y esta tendencia es más marcada en pozos del tipo de agua WT 3, ya que se presenta un incremento muy marcado en el contenido de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ conforme incrementa el contenido de Cl^- (Fig. 5b). Este proceso ya se había observado previamente (Fig. 4f).

En el caso de contaminación por agua residual y/o excretas de ganado regularmente se genera un incremento en la concentración de Cl^- y SO_4^{2-} y una disminución en los valores de la relación $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ya que el N algunas veces está en forma de amonio y posiblemente no se ha convertido en nitrato, lo que ayuda a descartar el potencial de la relación como indicador de agua residual y estiércol aplicado en los campos (Liu *et al.*, 2006; Yao *et al.* 2007; Panno *et al.*, 2008; Chen *et al.*, 2009). Valores elevados relativos de $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ se han asociado, en épocas de lluvia, con procesos de nitrificación de fertilizantes de N reducido, utilizando información isotópica de $\delta^{15}\text{N}$ (Kendall y McDonnell, 1998; Kendall *et al.*, 2007; Chen *et al.*, 2009). También se ha observado que el excremento animal puede generar valores altos de Cl^- y de $\delta^{15}\text{N}$ superior a los de fertilizantes químicos (Widory *et al.*, 2013). En todos los casos se debe considerar la presencia de posibles procesos bioquímicos que pudieran afectar el comportamiento químico del N.

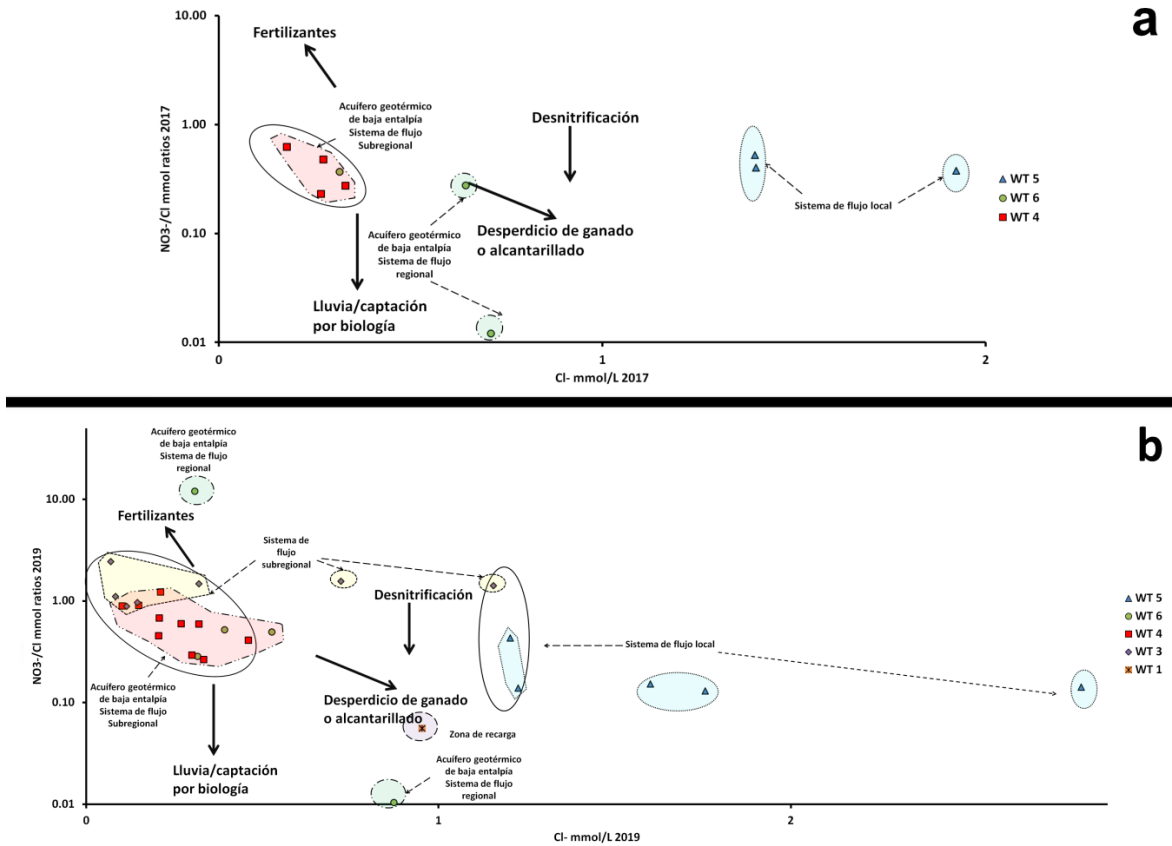


Figura 5. Relaciones entre las concentraciones de $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$ y Cl^- ; a) Información del año 2017; b) Información del año 2019 en el agua subterránea de los municipios de Santa Cruz de Juventino Rosas y Villagrán.

EVIDENCIAS ISOTÓPICAS Y DE ELEMENTOS TRAZA

$\delta^{18}\text{O}$ vs δD

El origen y las condiciones de recarga del agua se determinaron utilizando los valores de $\delta^{18}\text{O}$ y δD , y la línea de agua meteórica local (en inglés Local Meteoric Water Line LMWL) como referente debido a la falta de datos isotópicos de la lluvia en el área de estudio. Se estableció que el agua subterránea es generalmente de origen meteórico pues los valores de δD y $\delta^{18}\text{O}$ de las muestras se trazan a lo largo o cerca de la LMWL y de la línea de agua meteórica global (Global Meteoric Water Line GMWL abreviación en inglés). Existe una modificación en la pendiente de la línea que se forma con las muestras de agua recolectadas tanto en 2017 como 2019 y que son representativas del acuífero somero, esta modificación se ha observado que ocurre por procesos de evaporación, y los valores isotópicos de δD y $\delta^{18}\text{O}$ tienden a alejarse de la LMWL y la GMWL conforme los pozos están más cerca de la superficie, por lo que presentan una tendencia a la evaporación superficial (Fig.6a y b). Las muestras de agua del acuífero intermedio y profundo no muestran gran variación respecto a la LMWL y la GMWL, ya que su casi nula

variación está controlada por la interacción agua-roca (valores más negativos), incluso los pozos con características geotérmicas de baja temperatura.

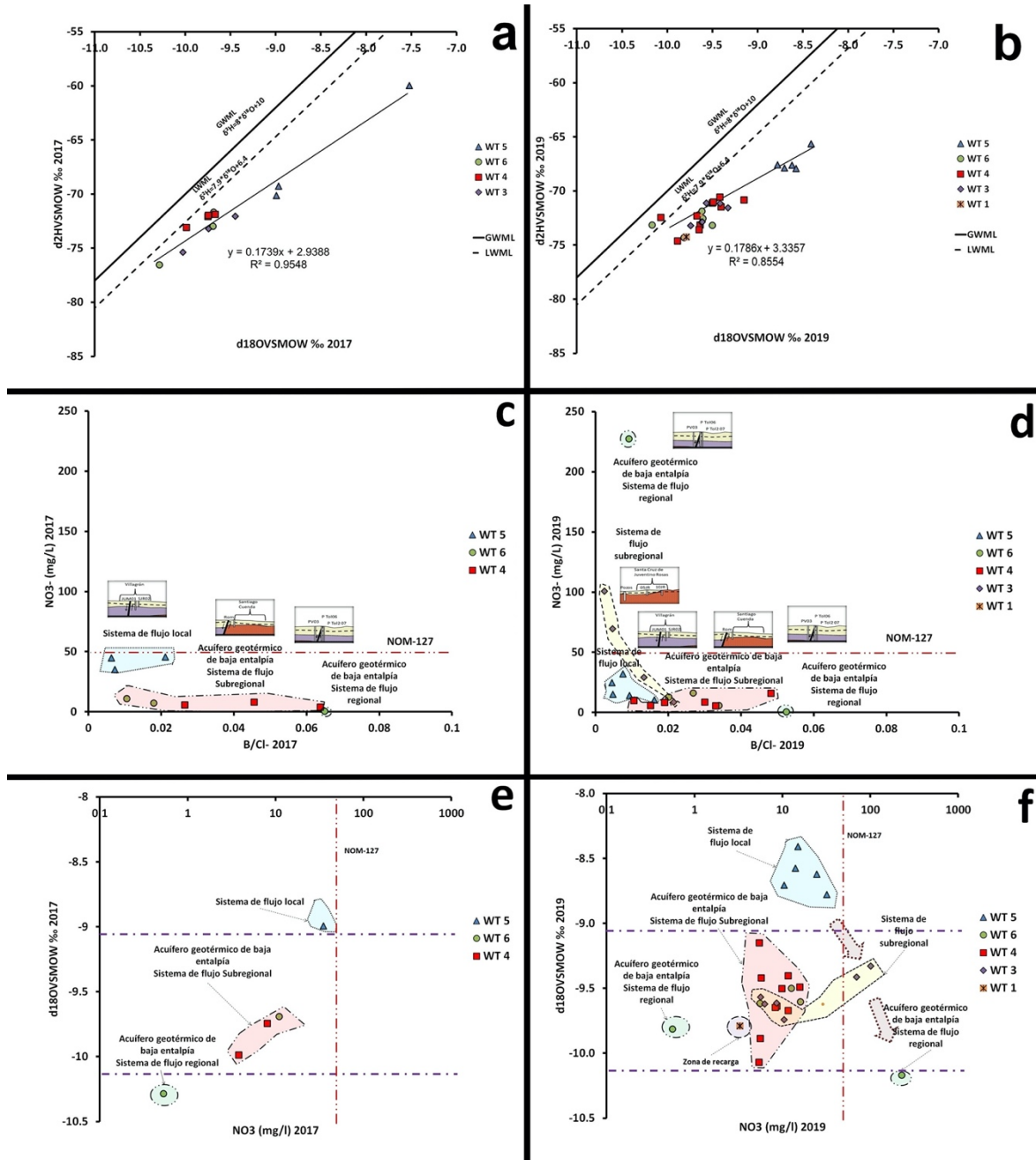


Figura 6. Relación entre δD y $\delta^{18}O$ en la porción oeste del Acuífero del Valle de Celaya; a) Muestreo de 2017; b) Muestreo de 2019. Relación entre nitratos vs B/Cl⁻ para diferenciar entre fuentes naturales y antropogénicas del B, NO₃⁻ y Cl⁻; c) Durante 2017 y d) Durante 2019. Relación entre $\delta^{18}O$ y NO₃⁻ para identificar procesos relacionados con la transformación de compuestos de nitrógeno en los que se lleva a cabo la incorporación de oxígeno e) durante el año 2017 y d) durante el año 2019.

Algunos autores han observado que un desplazamiento de los datos de isótopos desde el LMWL hacia valores mayores de $\delta^{18}\text{O}$ se atribuyen a la fuerte meteorización del silicato (Paces *et al.*, 2001; Paces y Šmejkal, 2004), proceso que ha sido reportado en la zona (Morales *et al.*, 2018a y c). Aunque hay que considerar que la infiltración lenta del agua de lluvia puede producir una evaporación significativa antes de la llegada al acuífero (Burns y Kendall 2002), también la actividad agrícola y el uso intensivo de compuestos nitrogenados y sus transformaciones pudieran estar involucrados en la modificación del $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 6a y b), así como el posible aporte del CO_2 biogénico o atmosférico durante la infiltración a través de los suelos (Eppich *et al.*, 2012, Clark, 2015).

NO_3^- vs B/Cl

El Cl y B son elementos que no sufren una significativa afectación por procesos secundarios durante la disolución de roca por lo que es factible definir el origen de ambos elementos conservativos (Mnjokava, 2007). El B permite definir el grado de madurez del sistema y su presencia tiende a depender del contenido de Cl, principalmente en entornos geotérmicos (Morales-Arredondo *et al.*, 2018). La relación B/Cl se utilizó como trazador de nitratos en el agua subterránea pues las bajas concentraciones de B está relacionado con la aplicación de fertilizantes de NH_4^+ y NO_3^- (Fig. 6c y d) (Kelling, 1999), ya que ambos elementos son conservativos en sistemas de flujos de agua profundo y superficial. El contenido de boro natural es bajo en agua subterránea, y en este caso se busca determinar la diferencia entre la contribución natural y antropogénica del boro en el acuífero. Las fuentes naturales de boro que ocurren en agua subterránea son producto de alteración de rocas, intrusión salina y precipitación, y su comportamiento puede verse afectado por sorción en minerales arcillosos (Williams *et al.*, 2001; Rudnick y Gao, 2014; Sokol *et al.*, 2018a, b).

Regularmente las aguas residuales domésticas producen elevados contenidos de B lo que podría ser otra fuente hacia el agua subterránea (Fig. 6d), principalmente porque los detergentes contienen B como peroxoborato de sodio (NaBO_3) (Rayner-Canham, 2000). Las plantas de tratamiento de agua residual generalmente remueven poco o nada del B (Kendall, 2007). Las excretas animales presentan elevados contenidos de B (13.6 g/ton), que está relacionado en el consumo de nutrientes de las plantas (Goldbach *et al.*, 2002).

Tanto en 2017 como en 2019, las muestras con elevado valor de B/Cl presentan un bajo contenido de NO_3^- , mientras que cuando el contenido de NO_3^- incrementa la relación B/Cl disminuye, esto implica que la presencia del B disminuye o se mantiene constante mientras el Cl incrementa en el medio, estos procesos son más evidentes en las muestras del año 2019 (Fig. 6d). En todas las muestras de agua no hay una variación en la concentración de B, y se estima que su contenido pudiera estar relacionado con las fuentes de contaminación humana por el tratamiento de agua residual o por la aplicación de fertilizantes, más evidente en los tipos de agua WT 3 y 5. En el tipo de agua WT 5, el contenido de nitratos es menor que en el tipo de agua WT 3, ya que los pozos que lo componen están cercanos a parcelas agrícolas. Los pozos de agua que conforman tipo de agua WT 3 están cercanos a la planta de tratamiento de agua residual. Sería necesario evaluar con estudios isotópicos la fuente de contaminación.

$\delta^{18}\text{O}$ vs NO_3^-

Diferentes fuentes de nitratos tienen firmas isotópicas con características propias, que en conjunto con elementos conservativos pueden apoyar en la interpretación isotópica (Craig, 1961). El nitrato de la precipitación atmosférica generalmente se enriquece en $\delta^{18}\text{O}$ (Kendall *et al.*, 2007). En general, el valor $\delta^{18}\text{O}$ del nitrato producido por la nitrificación oscila entre 0 y 15‰ debido al rango de condiciones y complejidad involucradas en los procesos biológicos (Mengis *et al.*, 2001). Los fertilizantes de nitrato normalmente tienen valores de $\delta^{18}\text{O}$ de 23.5 ‰, que es cercano al O_2 atmosférico (Amberger y Schmidt, 1987).

Se utilizó la firma isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ de las aguas como herramienta auxiliar para poder interpretar el posible origen de los nitratos en el agua subterránea, ya que se ha observado que la utilización de las excretas animales como fertilizante y las aguas residuales pueden modificar el valor isotópico del $\delta^{18}\text{O}$ (Eppich *et al.*, 2012), principalmente durante el proceso de desnitrificación, ya que se produce un fraccionamiento isotópico aunque también es necesario considerar la posibilidad de que el enriquecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ sea producto de efectos de evaporación o una mezcla de ambos procesos. En sitios con concentraciones elevadas de NO_3^- existe un enriquecimiento típico de $\delta^{18}\text{O}$ (Chang *et al.* 2002), este fenómeno se ha observado principalmente cuando la fuente de NO_3^- es la precipitación o debido a la aplicación de fertilizantes y procesos de síntesis del NO_3^- (Liu *et al.*, 2006) y en menor medida debido a procesos de nitrificación de fuentes reducidas de N (aplicación de NH_4^+ , urea, N orgánico de suelo y a NH_4^+ de estiércol y de agua residual) (Liu *et al.*, 2006).

Se observa que cuando hay un incremento en el contenido de NO_3^- existe un enriquecimiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig 6a). Este proceso podría indicar una relación entre la transformación química de los compuestos de N según las reacciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7, en donde la actividad agrícola que se desarrolla en la zona (principalmente en el WT 5) y los procesos de tratamiento de agua residual (principalmente en el WT 3) pudieran tener una fuerte implicación (Fig. 6e y f). Según los resultados obtenidos, el origen del NO_3^- pudiera deberse a fertilizantes sintéticos de nitratos (Fig 5a y b), principalmente en los pozos someros, esto queda en evidencia al momento de comparar los valores obtenidos de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 6e y f) (Chen *et al.*, 2009).

El acuífero somero presenta valores enriquecidos de $\delta^{18}\text{O}$ y NO_3^- en comparación con el acuífero profundo (Fig. 6a, b, e y f). Es factible que haya una modificación en la firma isotópica en estas muestras debido a un posible aporte de agua superficial que puede tener diversas fuentes (agua de riego, agua de lluvia, infiltración del río La Laja), lo cual se deduce considerando el enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}$ y NO_3^- principalmente en los tipos de agua WT 3 y 5. El enriquecimiento de isotopos pesados de $\delta^{18}\text{O}$, podría deberse a que el oxígeno residual se volvió pesado debido a procesos de evaporación del agua y a la difusión de oxígeno, aunque también sería importante definir si procesos de nitrificación o incluso la aplicación de fertilizantes de N afectan la composición del $\delta^{18}\text{O}$, ya que durante estos procesos se requieren cantidades elevadas de oxígeno (reacciones 1-7) (Fig. 6e y f).

En el acuífero profundo se observa un empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$ y NO_3^- por lo que es poco probable que una fuente superficial afecte al agua subterránea, aunque existe una muestra perteneciente al tipo de agua WT 6 que presenta un contenido elevado de NO_3^- y un empobrecimiento en $\delta^{18}\text{O}$, en este caso se sugiere que la contaminación es reciente (Fig. 6f). Se ha observado que la desnitrificación puede remover nitratos del agua subterránea y causar enriquecimiento en isotopos de N y O en el NO_3^- residual (Liu *et al.*, 2006). En este caso, sería necesario revisar con otros métodos cuales son las fuentes y procesos específicos relacionados

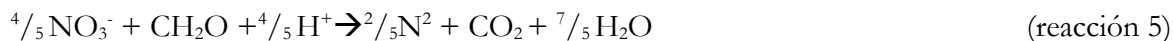
con el contenido de NO_3^- en el agua subterránea. Sería recomendable utilizar isótopos de N en los NO_3^- pues son más útiles para discernir el nitrato proveniente de la deposición húmeda, la nitrificación microbiana y el fertilizante químico (Wassenaar, 1995; Kendall *et al.*, 2007).

REACCIONES QUÍMICAS INVOLUCRADAS EN LA PRESENCIA DE NITRATOS EN EL ACUÍFERO DE LA ZONA DE ESTUDIO

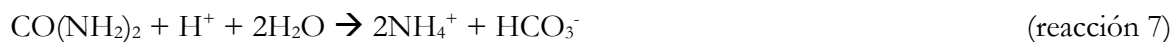
Las reacciones siguientes explican las fuentes de nitratos por nitrógeno orgánico en la zona de estudio y sus transformaciones, donde están involucrados enlaces de carbono y nitrógeno:



La descomposición de materia orgánica y su posterior transformación generan al inicio amoníaco y CO_2 y finalmente otros compuestos nitrogenados (NO_2^- , NO_3^-). En este estudio, las fuentes de la contaminación podrían estar relacionadas con la planta de tratamiento de agua residual que se encuentra al sur de la cabeza municipal de JR o la aplicación de fertilizantes orgánicos como ocurre al norte de la cabecera municipal de Vill (Fig.1 y 2a, c y d). Los compuestos nitrogenados al llegar al agua subterránea influyen en su calidad, principalmente cuando participan microorganismos (reacciones 1, 2, 3 y 4); estos procesos bioquímicos e hidroquímicos son frecuentes en la zona no saturada y en acuíferos freáticos; situación evidente en los pozos contaminados que pertenecen al tipo de agua WT 5 y WT 3 (Fig. 2a, c, d, e y f y 4d, e y f). La materia orgánica que está presente en la zona no saturada y posteriormente en la zona de saturación puede transformarse cuando hay interacción con microorganismos que habitan en esta zona y que ayudan en la transformación del ion amonio (NH_4^+) en nitritos (NO_2^-) y al final en nitratos (NO_3^-) (reacciones 3 y 4). Durante la transformación de la materia orgánica ($\text{N}_{\text{orgánico}}$) las nitrobacterias participan en la oxidación (Fig. 5 y 6e y f), la velocidad de reacción depende de las condiciones del medio. El fin último de estos procesos es el nitrógeno soluble en agua (reacción 5).



Este proceso puede ser de origen químico debido al vertido de residuos industriales o al uso de fertilizantes orgánicos (nitrogenados) en zonas agrícolas (reacción 6, 7 y 8), como es el caso en toda la región (Fig. 1, 2, 4 y 5).



La reacción reversible de los nitratos también produce nitritos (desnitrificación), al combinarse el nitrato con el carbono C, el cual es liberado de distintos procesos de descomposición de materia orgánica (por la acción de las bacterias), como queda evidente en algunas muestras del agua WT 5 (Fig. 5a y b). Durante este proceso queda libre el nitrógeno N_2 (Clark, 2015) y cuando se combina el N_2 con el oxígeno puede volver a producir nitrito (NO_2^-) y nitrato (NO_3^-) (reacción 5) (Fig. 4a y d y 5).

En extensos terrenos de la zona de estudio se utilizan fertilizantes a base de sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$) que aportan nitrógeno en forma de amonio para la agricultura (reacción 5); el cual se transforma en nitratos y además incrementa el contenido de SO_4^{2-} en agua subterránea. Este proceso explicaría el incremento en conjunto de ambos elementos principalmente en muestras del WT 3 y 5 (Fig. 4b y e; reacciones 3, 4, 6 y 7).

La migración de nitratos al acuífero podría explicarse considerando que en algunos sitios del acuífero se presentan una elevada permeabilidad relativa (Fig. 1). Esta característica regularía el comportamiento químico y biológico del agua subterránea somera. Se ha observado que acuíferos libres presentan concentraciones más altas de NO_3^- que los acuíferos confinados (Kolpin *et al.*, 1994).

CONCLUSIONES

El contenido de NO_3^- es mayor en 2019 a comparación del año 2017 y la fuente de contaminación se debe a actividades humanas. Uno de los posibles motivos que podrían explicar este comportamiento es que en el año 2019 las muestras fueron tomadas en época de estiaje mientras que en el 2017 se tomaron en época de lluvias, por lo que en el año que presentó menor contenido de NO_3^- pudiera ocurrir un proceso de dilución. No se descarta que el descenso del nivel estático del acuífero en la parte central de la zona estudiada y la presencia de fallas tectónicas profundas pudiera permitir la migración del contaminante a zonas más profundas, aunque también podría ser debido a problemas sociales en la región como la extracción ilegal de carburantes en los oleoductos.

La distribución de los contaminantes está relacionada con el comportamiento hidrogeoquímico y el tipo de agua de cada sitio estudiado, además de la profundidad, así como la época en que fueron tomadas las muestras. Se observó que para el 2019 el NO_3^- ha migrado hasta el acuífero intermedio y posiblemente hasta el acuífero profundo,

También es relevante indicar que cercano al pozo 08 JR existe una planta de tratamiento de agua residual, con lo que es factible que represente un foco de contaminación y que a partir de este sitio se haya expandido hacia los pozos EZ y SM Gpe, pertenecientes al WT 3.

Según los resultados hidrogeoquímicos, los valores más altos de NO_3^- , Cl^- y HCO_3^- se presentan en el acuífero somero y existe una disminución conforme el acuífero es más profundo. En los pozos que presentan contaminación hay una modificación en el comportamiento el contenido de Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , en especial en el WT 3 (que está cercana a la planta de tratamiento). En este tipo de agua, el comportamiento hidrogeoquímico de los aniones podría estar afectado por la elevada concentración de NO_3^- . En los demás pozos que presentan elevado contenido de nitratos se sugiere que la fuente de contaminación podría ser producto de la aplicación de fertilizantes. Sería recomendable revisar si en estos pozos ocurren procesos posteriores a la

deposición de los compuestos nitrogenados, como nitrificación, desnitrificación, amonificación y fijación del nitrógeno.

En ambos años las muestras con bajo valor de B/Cl presentan un elevado contenido de NO_3^- , esto implica que la presencia del B disminuye o se mantiene constante mientras el Cl incrementa en el medio conforme incrementa el NO_3^- principalmente en muestras del año 2019. Se considera que este comportamiento pudiera ayudar a identificar las fuentes de contaminación humana, en los que sobresalen el agua residual o la aplicación de fertilizantes (más evidente en los tipos de agua WT 3 y 5),

La actividad microbiológica y la presencia de compuestos orgánicos en el subsuelo pueden cumplir un rol fundamental sobre las variaciones detectadas en las concentraciones de algunos componentes del agua, tales como los SO_4^{2-} , HCO_3^- y NO_3^- . Sería recomendable realizar un estudio sobre el tema. También es conveniente evaluar si las reacciones redox pudieran estar relacionadas con los ciclos del carbono, hierro, nitrógeno, oxígeno y el azufre en el medio. Es bien conocido que el carbono orgánico se oxida en presencia de bacterias específicas, liberando la energía necesaria para estabilizar termodinámicamente las reacciones redox involucradas.

Los procesos de transformación de los compuestos nitrogenados pudieran estar involucrados en el comportamiento isotópico del $\delta^{18}\text{O}$ en los pozos con contenido elevado de NO_3^- , generando un enriquecimiento en el isótopo (más evidente en los tipos de agua WT 3, 5 y una muestra del tipo WT 6). Este proceso también podría deberse a procesos de evaporación e infiltración de agua somera (posiblemente en el tipo de agua WT 5), pero es muy evidente en las muestras de agua que están en el acuífero intermedio (WT 3), principalmente porque los NO_3^- incrementan en conjunto con los Cl. Por último, es evidente que el contenido de NO_3^- en el acuífero es producto de diversas fuentes de contaminación, una es debida al deficiente manejo y disposición de residuos generados durante el tratamiento de agua residual de una planta de tratamiento, y otro es debido a la agricultura. Sería recomendable revisar si existen otras fuentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero a DGAPA-PAPIIT: IA101019 para realizar esta evaluación, asimismo agradecen el apoyo de O. Cruz y A. Aguayo del Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica, UNAM. También agradecemos a R. Flores-Vargas por su ayuda en las campañas de campo.

REFERENCIAS

- Amberger, A., Schmidt, H.L. (1987). Natürliche Isotopengehalte von nitrat als indikatoren für dessen herkunft. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51: 2699-2705.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Association Water Environment Federation, APHA-AWWA-WEF. (2005). Standard methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC, USA: American Public Health Association, America
- Brenes, R., Cadena A., Ruíz-Guerrero, R. (2011). Monitoreo de la concentración de nitratos en el acuífero del Valle de Puebla. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 27(4): 313-321

- Brito–Castillo, L., Méndez Rodríguez, L. C., Chávez López, S., Acosta Vargas, B. (2010). Groundwater differentiation of the aquifer in the Vizcaino Biosphere Reserve, Baja California Peninsula, Mexico *Geofís. Int.* 49(4): 167-179
- Butaciu, S., Senila, M., Sarbu, C., Ponta, M., Tanaselia, C., Cadar, O., Roman, M., Radu, E., Sima, M., Frentiu, T. (2017). Chemical modeling of groundwater in the Banat Plain, southwestern Romania, with elevated As content and co-occurring species by combining diagrams and unsupervised multivariate statistical approaches. *Chemosphere*, 172: 127-137.
- Burns, D. A., Kendall, C. (2002). Analysis of d15N and d18O to differentiate NO₃⁻ sources in runoff at two watersheds in the Catskill Mountains of New York. *Water Resour. Res.* 38:9-1–9-11
- Chang, C. C. Y., Kendall, C., Silva, S. R., Battaglin, W. A., Campbell, D. H. (2002). Nitrate stable isotope: Tools for determining nitrate sources among different land uses in the Mississippi River Basin 59 (12): 1874-1885.
- Chen, F., Jia, G., Chen, J. (2009). Nitrate sources and watershed denitrification inferred from nitrate dual isotopes in the Beijiang River, south China. *Biogeochemistry*, 94:163-174
- Clark, I. D., & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Is Edition.
- Clark I., 2015. *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. CRC Press.
- Comisión Estatal del Agua de Guanajuato (CEAG). (2018). Compendio del Agua Subterránea en Guanajuato. Dirección General de Planeación Dirección de Estudios y Monitoreo. 426 pp. Comisión Nacional del Agua CONAGUA, 2015. Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Valle de Celaya (1115), Estado de Guanajuato. Publicado en el Diario Oficial de la Federación. 1-15. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103024/DR_1115.pdf
- Carrera-Hernández, J. J., Carreón-Freyre, D., Cerca-Martínez, M., Levresse, G. (2016). Groundwater flow in a transboundary fault-dominated aquifer and the importance of regional modeling, the case of the city of Querétaro, Mexico. *Hydrogeol. J.* 24:373–393.
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703.
- CONAGUA. (2016). Estadísticas del agua en México. México, D.F. In Design e Illustrator CC.
- Cotler, H., M. Mazari, J. De Anda (2006). Atlas de la cuenca Lerma-Chapala, construyendo una visión conjunta. Instituto Nacional de Ecología, UNAM, México.
- Coplen, B.T. (1988). Normalization of oxygen and hydrogen isotope data. *Chemical Geology isotope Geoscience section* 72(4):293-297.
- D' Amore, F., Scandiffio, G., Panichi, C. (1983). Some observations on the chemical classification of ground waters. *Geothermics*, 12:1 – 14
- Epstein, S., & Mayeda, T. (1953). Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochimica et cosmochimica acta*, 4(5): 213-224.
- Eppich, G. R., Singleton, M. J., Roberts, S. L., Wimpenny, J. B., Derubeis, E., Moran, E. J., Esser, B. K., Yin, Q. (2012). Source determination of anthropogenic NO₃ in groundwater by analysis of 15N, 18O, and 11B: A case study from San Diego County, California. Groundwater Resources Association of California, Fresno, CA. LLNL-ABS-551872. LLNL-PRES-559675. 1-12
- Foster, S., Garduño, H., Kemper, K. (2004). Los "COTAS": Avances en la Gestión Participativa del Agua Subterránea en Guanajuato. Gestión Sustentable del Agua Subterránea Lecciones de la Práctica. Colección de Casos Esquemáticos Caso 10, 1-16.
- García, N. H., López, B. J. L., Moreno, S. R., Villers, R. M. L., García, D. R. R. (2000). Delimitación y caracterización de las tierras con uso inadecuado para la agricultura en el distrito de desarrollo rural 004, Celaya, Guanajuato. *Terra Latinoamericana*, 18(1): 11-25.
- García, R. J. J., & Gámez, V. F. P. (2002). Tecnología de producción de semilla de cebada maltera en surcos. Campo Experimental Bajío-INIFAP-Impulsora Agrícola SA Fundación Guanajuato Produce A. C. Desplegable para productores, (2).

- García, R. J. J., Gámez, V. F. P., Arreola, T. J. M., Zamora, D. M. (2003). Producción de semilla de cebada maltera en diferentes sistemas de siembra. Campo Experimental Bajío CIRCE–INIFAP. Celaya, Guanajuato, México. 23.
- Goldbach, H., Renkasem, B., Wimmer, M.A., Brown, P.H., Thellier, M., Bell, R.W. (2002). Boron in Plant and Animal Nutrition. *Springer US*, 1-401.
- González, R., V., & Silos, A., J. S. (1968). Economía de la producción agrícola en el Bajío. El sistema de pequeña propiedad en la zona de Celaya. Folleto técnico.
- Hall, D.W. (1992). Effects of Nutrient Management on Nitrate levels in groundwater near Ephrata, Pennsylvania. *Groundwater* 30(5): 720-730
- Hoogesteger, J., Wester, P. (2017). Regulating groundwater use: The challenges of policy implementation in Guanajuato, central Mexico. *Environmental Science & Policy*, 77, 107-113.
- INEGI. (2009). Prontuario de información geográfica municipal de los Estados Unidos Mexicanos, Villagrán, Guanajuato. Prontuario.
- INEGI. (2016). Estructura económica de Guanajuato en síntesis.
- Instituto de Ecología del Estado de Guanajuato (IEEG). (2008). Informe Ambiental del Estado de Guanajuato. Informe.
- Kaçaroglu, F. Günay G. (1997). Groundwater nitrate pollution in an alluvian aquifer, Eskisehir urban area in its vicinity, Turkey. *Environ. Geol.* 31:178-184.
- Kelling, K. A. (1999). Soil and applied boron (A2522). University of Wisconsin System Board of Regents and University of Wisconsin Extension, Cooperative Extension. US Department of Agriculture.
- Kendall, C., & McDonnell, J. J. (2018). 1998, Isotope tracers in catchment hydrology.
- Kendall, C., Elliott, E.M., Wankel, S.D. (2007). Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. In: *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Second Edition. Michener R and Kate Lajtha (Eds) Wiley Online Library. 375-449
- Koba, K., Tokuchi, N., Wada, E., Nakajima T., Iwatsubo, G. (1997). Intermittent denitrification: the application of a ^{15}N natural abundance method to a forested ecosystem. *Geochim. Et Cosmochim. Acta*, 61:5043-5050.
- Kolpin, D.W., Burkart, M.R., Thurman, E.M. (1994). Herbicides and nitrates in near –surface aquifers in the Midcontinental United States. *United States Geological Survey Water- Supply Paper* 2413:1-34.
- Lang, Y. C., Liu, C.-Q., Zhao, Z. Q., Li, S. L., Han, G. L. (2006). Geochemistry of Surface and groundwater in Guiyang city, China: Water rock interaction and pollution in a karst hydrological system. *Appl. Geochem.* 21:887-903.
- Liu, C. Q., Li, S. L., Lang, Y. C., Xiao, H. Y. (2006). Using $\delta^{15}\text{N}$ - and $\delta^{18}\text{O}$ -Values to identify nitrate sources in Karst groundwater, Guiyang, Southwest China. *Environ. Sci. Technol.* 40:6928-6933.
- Li, J. Y., Fu, Y. L., Pike, S. M., Bao, J., Tian, W., Zhang, Y., Chen, C. Z., Zhang, Y., Li, H. M., Huang, J., Li, L. G., Schroeder, J. I., Gassmann, W., Gong, J. M. (2010). The Arabidopsis nitrate transporter NRT1.8 functions in nitrate removal from the xylem sap and mediates cadmium tolerance. *Plant Cell* 22: 1633–1646
- Li, B., Li, G., Kronzucker, H. J., Baluška, F., Shi, W. (2014). Ammonium stress in Arabidopsis: signaling, genetic loci, and physiological targets. *Trends Plant Sci.* 19: 107–114
- Lohn, P., Guimaraes, R., & Bucich, N. (2000). Evaluación Hidroquímica y de la Contaminación Químico-Biológica de la Cuenca El Carrizal - Zona Norte - Provincia de Mendoza República Argentina. *Aguas Subterráneas*, 1-23.
- López-Alvis, J., Carrera-Hernández, J.J., Levresse, G., Nieto-Samaniego, A.F. (2019). Assessment of groundwater depletion caused by excessive extraction through groundwater flow modeling: the Celaya aquifer in central Mexico. *Environmental Earth Sciences* 78:482
- Lord, I., Anthony, S. G. (2002). Agricultural nitrogen balance and water quality in the UK. *Soil Use and Management*, 18(4):363–369
- Mazabel, D. G., Caldera, A.R. (2018). Self-Sustaining, Irrigated Agriculture and Sustainability. A Study in Southern Guanajuato, Mexico. *International Journal of Research in Sociology and Anthropology (IJRSA)*, 4(1):24 – 35

- Mengis, M., Walther, U., Bernasconi, S.M., Wehrli, B. (2001). Limitations of using d18O for the source identification of nitrate in agricultural soils. *Environ. Sci. Technol.* 35:1840–1844.
- Montiel-Palma, S., Armienta-Hernández, M. A., Rodríguez-Rodríguez, C., Domínguez-Mariani, E. (2014). Identification of nitrate pollution zones in groundwater south of the Mexican Basin. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 30(2):149-165
- Morales-Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., Villanueva-Estrada, R.E. (2016^a). The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: a hydrochemistry hypothesis. *Hydrogeological Journal.* 24: 1-16.
- Morales-Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., Villanueva-Estrada, R. (2016b). A low-temperature geothermal system in central Mexico: hydrogeochemistry and potential heat source. *Geochemical Journal.* 50(3): 211-225.
- Morales-Arredondo, J. I., Esteller-Alberich, M. V., Armienta-Hernández, M. A., Martínez-Florentino, T. A. K. (2018^a). Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico, *Journal of Geochemical Exploration*; 185: 93-104.
- Morales Arredondo J.I., Armienta Hernández M.A., Rodríguez Castillo R, 2018b. Estimación de la exposición a elevados contenidos de fluoruro en agua potable en distintas comunidades de Guanajuato México. *TECNOLOGIA Y CIENCIAS DEL AGUA*; IX (3).
- Morales-Arredondo, J.I., Armienta-Hernández, M. A., Hernández-Mendiola, E., Villanueva-Estrada, R. E., Morton-Bermea, O. (2018c). Hydrogeochemical behavior of uranium and thorium in rock and groundwater samples from southeastern of El Bajío Guanajuatense, Guanajuato, Mexico. *Environmental Earth Sciences.* 77:567.
- Muñoz, H., Armienta, M.A., Vera, A., Cenicerros, N. (2004). Nitrato en el agua subterránea del Valle de Huamantla, Tlaxcala, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* 20(3): 91-97.
- NOM-127-SSA1-1994: Norma Oficial Mexicana "Salud ambiental, aguapara uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"(Modificada 2000). 1-7.
- NOM-230-SSA1-2002: Norma Oficial Mexicana. "Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano, requisitos sanitarios que se deben cumplir en los sistemas de abastecimiento públicos y privados durante el manejo agua. Procedimientos sanitarios para el muestreo". 1-19
- Óenema, O., Boers, P. C. M., van Eerdt, M. M., Fraters, B., van der Meer, H. G., Roest, C. W. J., Schröder, J. J., Willems, W. J. (1998). Leaching of nitrate from agriculture to groundwater: the effect of policies and measures in the Netherlands. *Environ. Pollut.* 102-S1.
- Ortega-Gutiérrez, J. E. (2019). Caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea en el municipio de Villagrán, Guanajuato: Procesos relacionados con la presencia de arsénico y fluoruro en el acuífero. Tesis Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. 1-109.
- Osman, M. A., Boschetti, T., Djibril, Y. S., Baudron, P., Dirir, A. K., Assowe, O. D., Mahdi, M. A., Idriss, S. A., Ahmed, M. D., Moussa, N. E., Mohamed, J. (2016). Geochemical study of the Sakalol-Harralol geothermal field (Republic of Djibouti): Evidences of a low enthalpy aquifer between Manda-Inakir and Asal rift settings. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 331:26-52.
- Paces, T., Pacesova, E. (2001) Weathering of rocks in soil budgets of trace metals. In: *Water - Rock Interaction WRI-10*, Villasimius, Italy, 10:15.
- Paces, T., Smejkal, V. (2004). Magmatic and fossil components of mineral waters in the Eager-river continental rift. *Water – Rock Interaction*. R. B. Wanty and R. R. Seal II, eds. A.A. Balkema Publishers, 167-172.
- Panno, S. V., Kelly, W. R., Hackley, K. C., Hwang, H. H., Martinsek, A. T. (2008). Sources and fate of nitrate in the Illinois river basin, Illinois. *Journ. Hydrol.* 359:174–188.
- Rayner-Canham, G. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva* 2nd edition. Prentice Hall editorial. ISBN: 9789684443853. 1-595

- Rodríguez, R., Reyes, R., Rosales, J., Berlín, J., Mejía, J. A., Ramos, A. (2001). Estructuración de mapas temáticos de índices de vulnerabilidad acuífera de la mancha urbana de Salamanca, Gto. Municipio de Salamanca. Reporte Técnico CEAG, IGF-UNAM. 1-99.
- Rodríguez, R., Armienta, A., Morales, P., Silva, T., Hernández, H. (2006). Evaluación de Vulnerabilidad Acuífera del valle de Irapuato, Gto. Reporte Técnico JAPAMI, CONCyTEG, IGF UNAM.
- Rodríguez, R. C., Rodríguez-Velázquez, I. (2006). Consecuencias sociales de un desastre inducido, subsidencia. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 63(2): 265-269.
- Rodríguez, R. C., Schroeder, A. (2010). Structural control on the subsidence faults alignment in Irapuato Mexico. *AQUA mundi*, 1007:045-049.
- Rodríguez, R. C., Lira, J., Rodriguez, I. (2012). Subsidence risk due to groundwater extraction in urban areas using fractal analysis of satellite images. *Geofis. Intl.* 51(2): 157-167
- Rodríguez, R. C., Morales-Arredondo, I., Rodríguez, I. (2016). Geological Differentiation of Groundwater Threshold Concentrations of Arsenic, Vanadium and Fluorine in El Bajío Guanajuatense, Mexico. *Geofis. Intl.* 55(1): 5-15.
- Rodríguez, R., Morales, I., Armienta, A., Villanueva, R., Segovia, N. (2015). Geothermal systems of low temperature in Mexican Highlands: Alternative uses and associated risks. *Procedia Environmental Sciences*, 214-219.
- Romero, J. H., Palacios, O. L., & Escobar, B. S. (2017). Estimación de la sobreexplotación producida en el acuífero Valle de Celaya (México). *Tecnología y Ciencias del Agua*, VIII(4), 127-138.
- Rudnick, R.L., Gao, S. (2014). Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L. *The Crust. Treatise on Geochemistry*, v. 4 (second edition). Elsevier, Netherlands, 1-51.
- Schroeder, J. J., Scholefield, D., Cabral, F., Hofman, G. (2004). The effect of nutrient losses from agriculture on ground and surface water quality: the position of science in developing indicators for regulation. *Environmental Science & Policy*, 7:15-23.
- Sokol, E., Kokh, S., Kozmenko, O., Novikova, S., Khvorov, P., Nigmatulina, E., Belogub, E., Kirillov, M., 2018a. Mineralogy and geochemistry of mud volcanic ejecta: a new look at old issues (a case study from the Bulganak field, Northern Black Sea). *Minerals* 8: 344.
- Sokol, E. V., Kokh, S. N., Kozmenko, O. A., Lavrushin, V. Yu., Kikvadze, O. A. (2018b). Mud-volcanoes as important pathway for trace elements input to the environment: case study from the Kerch-Taman province, Northern Black Sea. In: 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference proceeding 18(1.1): 307-322.
- Tóth, J. (2009) *Gravitational systems of groundwater flow: theory, evaluation, utilization*. Cambridge University Press, New York, 297.
- Wassenaar, L. I. (1995). Evaluation of the origin and fate of nitrate in the Abbotsford aquifer using the isotopes of ^{15}N and ^{18}O in NO_3 . *Applied Geochemistry* 10(4): 391-405.
- Wick, K., Heumesser, C., Schmid, E. (2012). Groundwater nitrate contamination: *Factors and Indicators*. *J. Environ. Manage.*, 111(3): 178-186.
- Widory, D., Kloppmann, W., Chery, L., Bonnin, J., Rochdi, H., & Guinamant, J. L. (2004). Nitrate in groundwater: an isotopic multi-tracer approach. *Journal of contaminant hydrology*, 72(1-4): 165-188.
- Williams, L. B., Hervig, R. L., Holloway, J. R., Hutcheon, I. (2001). Boron isotope geochemistry during diagenesis. Part I. Experimental determination of fractionation during illitization of smectite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(11):1769-1782.
- Yao, L. X., Li, G. L., Tu, S. H., Gavin, S., He, Z. H. (2007). Salinity of animal manure and potential risk of secondary soil salinization through successive manure application. *Sci. Total Environ.* 383:106-114.
- Yue, F. J., Li, S. L., Zhong, J., Liu, J. (2018). Evaluation of factors driving seasonal nitrate variations in Surface and underground systems of a karst catchment *Vadose Zone Journal*, 1-10

‘PREFERRED TRAJECTORIES’ DEFINED BY MASS AND POTENTIAL VORTICITY CONSERVATION

José Ochoa†, Antonio Badan†, Julio Sheinbaum¹, and Jorge Castro².

Received: September 23, 2019; accepted: April 22, 2020; published online: July 1, 2020

RESUMEN

La mayoría de los métodos para estimar velocidades geostróficas "absolutas", en ausencia de mediciones directas de velocidad, utilizan restricciones que definen la dirección del flujo a diferentes niveles verticales. Estas restricciones permiten determinar, a menudo mediante la solución de problemas de cuadrados mínimos, las constantes de integración de la ecuación de viento térmico. Ejemplos de tales direcciones son las definidas por la intersección de superficies de temperatura potencial constante y de superficies isohalinas, que, bajo aproximaciones adecuadas, son superficies materiales. En este trabajo nos enfocamos en la circulación oceánica de gran escala que puede considerarse como un flujo adiabático, no difusivo, en balance hidrostático y geostrófico, pero que puede ser compresible. Bajo estas suposiciones definimos dos restricciones ortogonales más estrechamente relacionadas con la dinámica que las de conservación de temperatura potencial y salinidad para determinar la dirección del flujo.

Dichas restricciones son la conservación de densidad potencial "local" y la de vorticidad potencial en su reducción consistente con las características del flujo antes mencionadas. En la literatura se han definido superficies denominadas "Neutrales", "Ortobáricas" y "Topobáricas" las cuales son aproximadamente superficies materiales que resultan de la conservación de densidad potencial "local", pero su construcción como superficies globales requiere de suposiciones adicionales. Esto se debe a que la restricción de conservación de densidad potencial "local" es una ecuación diferencial inexacta que no permite definir, unívocamente, dichas superficies. En este trabajo mostramos explícitamente que para definir la dirección del flujo no hay necesidad de construir superficies globales partir de diferenciales inexactos y hacer suposiciones adicionales, como sería el caso si buscáramos superficies de vorticidad potencial constante. En su lugar, utilizamos "Trayectorias preferenciales" que son trayectorias bien definidas que se obtienen al integrar a lo largo de la dirección del flujo sin necesidad de ser la intersección de superficies globales. Se incluyen ejemplos con fines ilustrativos. Análisis adicionales incluyendo el de propagación de errores está más allá del alcance de este trabajo y se deja para futuros estudios

Palabras clave: circulación geostrófica de gran escala, compresibilidad, restricciones de dirección, superficies neutrales.

*Corresponding author
julios@cicese.mx

¹ Departamento de Oceanografía Física/ CICESE,
Ensenada, Baja California, México

² Instituto d Universidad del Mar/ Puerto Angel,
Oaxaca, México

ABSTRACT

Most schemes to estimate ‘absolute’ geostrophic velocities, in the absence of actual velocity measurements, use directional constraints of the flow at different vertical levels. These constraints allow the determination, often as a least square problem, of the integration constants in the thermal-wind equation. Examples of such directions are those defined by the intersection of constant potential temperature and isohaline surfaces, which under appropriate approximation are material surfaces. Here we show that under adiabatic, non-diffusive, geostrophic, hydrostatic motions, but allowing for compressibility, hence the focus being on the large-scale circulation, a pair of orthogonality constraints, much closely related with dynamical balances than the conservation of potential temperature and salinity, yield a flow direction.

These constraints are the conservation of ‘local’ potential density and potential vorticity, in their reduction consistent with such approximations. ‘Neutral’, ‘Orthobaric’, and ‘Topobaric’ surfaces are approximately material surfaces defined as a result of the conservation of ‘local’ potential density, but in order to build such global surfaces additional assumptions are required. The conservation constraint is an inexact differential equation that cannot define, uniquely, a global surface. Here we explicitly show that to define the flow direction, there is no need to build global surfaces out of inexact differentials, as would also be the case with the iso-potential vorticity surfaces, thus avoiding additional assumptions. The ‘Preferred Trajectories’ are then well-defined paths as integrals along this flow direction without being the intersection of global surfaces. Some examples are included for illustrative purposes. Further analysis including error propagation are beyond the scope of this work and left for future studies.

Key words: large-scale geostrophic, compressibility, direction constraints, neutral surfaces.

INTRODUCTION

Geostrophic balanced flows for large scale, steady, mean flow are the primordial ingredient to decipher and understand long term effects of the ocean circulation (e.g., Wunsch and Ferrari, 2019). The thermal wind equation (e.g., system (7) in Wunsch and Ferrari, 2019) is the classical step to infer absolute geostrophic velocities at depth. However, it needs reference velocities or directional constraints that vary with depth. The classical study of Stommel and Schott (1977), or, for example, Needler (1985) and Chu (1995), address the topic of achieving the geostrophic reference velocity from directional constraints. These studies are done using potential isopycnal surfaces as material surfaces, which is the common shortcut to deal with compressibility. In the incompressible fluid limit, the intersection of isopycnal and iso-potential vorticity surfaces set the direction of geostrophic flows. In this study, the ocean fluid compressibility is amply considered, without the need of global material surfaces.

Present-day knowledge of the mean surface circulation (e.g., Niiler *et al.*, 2003; Chu, 2020) provides, directly, the integration constant, although for abyssal flows such reference velocity is far away; hence the integration is prone to cumulative errors for the deep, slow motion environment. Deep flows still deserve the traditional perspective: Do mean hydrographic distributions allow a robust estimate, via geostrophic and other approximate balances, of the mean circulation? The question of determining flow properties with hydrographic information alone still deserves attention. The essential physical nature of conditions to derive the absolute (mean) velocity are given in numerous studies, all of which relate to thermocline theories, for

example Behringer (1979), Chu (1995), Coats (1981), Davis (1978), Killworth (1984), Killworth (1986), Needler (1985), Olbers and Willebrand (1984), Stommel and Schott (1977), McDougall (2013) and Wunsch (1994), to mention just a few. This list is far from exhaustive, but all of them deal with mapping potential vorticity on some sort of isopycnal surfaces. Any simplified thermodynamic and dynamical models in use have corresponding reduced versions of the mass and potential vorticity conservations, and therefore directional constraints.

Jackett and McDougall (1997) argue that for the compressible ocean fluid, a better approximation than potential density iso-surfaces are the ‘Neutral surfaces’, in which case the intersection of ‘Neutral surfaces’ and iso-potential vorticity surfaces set the directional constraints. Alternatives to ‘Neutral surfaces’ are the ‘Orthobaric surfaces’ (de Szoeke *et al.*, 2000), ‘Topobaric surfaces’ (Stanley, 2019), as proposed by Eden and Willebrand (1999) or Klocker *et al.* (2009), all these versions are here considered as improvements of potential isopycnals. Examples of flow trajectories, under several simplifying assumptions, are commonly shown by plotting contours of potential vorticity over these improvements of potential isopycnals (Needler, 1985; McDougall, 2013; Chu, 2000). This practice is used even in numerical models (Zhang *et al.*, 2003). Before the advent of ‘Neutral surfaces’, or its close relatives (i.e., ‘Orthobaric’, ‘Topobaric’ and others), iso-potential densities surfaces were used with the same purpose (Coats, 1981).

Even in numerical studies, trajectories to characterize flow properties are useful, for example, in Malanotte-Rizzoli *et al.* (2000), following Killworth (1986), contours of the Bernoulli function along outcropping isopycnal surfaces signal distinctive features of the North Atlantic Subtropical Cell. These trajectories are in agreement with observations shown by Zhang *et al.* (2003), which benefit from direct measurements of the surface circulation and therefore allows the determination of the Bernoulli function.

In addition to the polemic concept of ‘Neutral surfaces’ (Tailleux, 2016, McDougall *et al.*, 2017, Tailleux, 2017), Bennett (2019) points out the ill-defined mathematical problem of constructing ‘Neutral surfaces’, which is a well-known limitation (McDougall and Jackett, 1988, McDougall, 1995). We show here that ‘Neutral surfaces’ are unnecessary for determining flow trajectories. This study shows that, without the incompressibility and Boussinesq approximations, the fundamental restrictions (i.e., orthogonality conditions on the velocity field) that oblige the conservation of ‘local’ potential density, and potential vorticity in their limit of the geostrophic steady mean flow, fully define unique trajectories; here called ‘Preferred Trajectories’. The added condition, brought by the conservation of potential vorticity, on the neutral trajectories of Bennett (2019) selects a unique subset of them (i.e., the ‘Preferred Trajectories’).

The following section presents the theory, framed within some historical perspective, as well as the discussion, a third section shows examples of ‘Preferred Trajectories’ in the North Atlantic, and the fourth and last section summarizes the conclusion.

THEORY AND DISCUSSION

A) BACKGROUND THEORY

Under steady, adiabatic, non-diffusive, geostrophic, and incompressible flow conditions, the equations

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \rho = 0 \quad (1.1)$$

and

$$\mathbf{u} \cdot \nabla (f \partial \rho / \partial z) = 0, \quad (1.2)$$

where ρ and \mathbf{u} are the mass density and velocity fields respectively, z is the vertical coordinate in the direction opposite to gravity, and $f \equiv 2\Omega \sin \varphi$ is the Coriolis parameter (Ω is the magnitude of Earth's angular velocity, φ is the latitude), are the conservations of mass and potential vorticity. It should be noted that the incompressibility approximation is far from valid in deep regions, but required for system (1). These constraints on velocity, or their close relatives in less simplified models, are the prime candidates for determining 'absolute' geostrophic velocities. The reason for naming 'absolute' the velocities derived under such constraints is that provided the isopycnal and iso-potential vorticity surfaces do not coincide, they determine the, previously free, integration constants of the thermal wind equations.

Compressibility effects make Eq (1.1) useless when dealing with the global-scale flow, but modified versions of system (1) might be acceptable. A thermodynamic variable not affected by compressibility is salinity (S), hence the equation

$$\mathbf{u} \cdot \nabla S = 0, \quad (2.1)$$

implies that displacements take place along isohaline surfaces (i.e., isohaline surfaces are then material surfaces), and therefore is another candidate to help determine constants in the integration of the thermal wind equations. However, for this equation to hold, non-diffusive conditions are the natural requisite. A similar non-diffusive condition on heat does not imply displacements along isotherms (neither on constant potential temperature surfaces, except for the pressure level where the potential temperature is referenced to). Under non-diffusive and adiabatic conditions, and allowing for compressibility, the temperature equation reads:

$$\mathbf{u} \cdot \nabla T = \Gamma \mathbf{u} \cdot \nabla P, \quad (2.2)$$

where T is temperature, P is pressure and $\Gamma = \Gamma(P, T, S)$ is the adiabatic temperature lapse rate (i.e., $\Gamma \equiv (\delta T / \delta P)_{S, \eta}$, the partial derivative of temperature respect to pressure at constant salinity and entropy (η)). Rewriting Eq. (2.2) as $\mathbf{u} \cdot (\nabla T - \Gamma \nabla P) = 0$, serves better to show the orthogonality condition explicitly.

Let us remind first that, system (2) under large-scale zero-order dynamics *might* provide the constraint on the direction. Only in regions where ∇S and $\nabla T - \Gamma \nabla P$ are neither null nor parallel (i.e., linearly independent) system (2) restricts \mathbf{u} to be unidirectional.

At this point, it should be mentioned the need for the equations of state

$$\rho = \rho(P, T, S), \quad (3.1)$$

$$\Gamma = \Gamma(P, T, S) \quad (3.2)$$

to deal with compressibility issues (i.e., sound speed).

Below we show that other orthogonality conditions, besides system (2), arise closer to dynamical balances.

The reduction of the equations of motion to a geostrophic and hydrostatic balance, proper for large-scale motions, is stated by:

$$-\rho f v = -\frac{1}{r \cos \varphi} \frac{\partial P}{\partial \lambda}, \quad (4.1)$$

$$\rho f u = -\frac{1}{r} \frac{\partial P}{\partial \varphi}, \quad (4.2)$$

$$0 = -\frac{\partial P}{\partial r} - \rho g, \quad (4.3)$$

where λ is the longitude, φ is the latitude, r is the radial (or vertical z) coordinate, u and v are the zonal and meridional velocity components and g is the magnitude of gravity. Eq.s (4.1) to (4.3) can be rewritten as $\nabla P = \rho f v \mathbf{e}_\lambda - \rho f u \mathbf{e}_\varphi - \rho g \mathbf{e}_r$ where \mathbf{e}_λ , \mathbf{e}_φ and \mathbf{e}_r are the unitary vectors in the zonal, meridional and radial (vertical) directions; a spherical coordinate system where $\mathbf{u} = u \mathbf{e}_\lambda + v \mathbf{e}_\varphi + w \mathbf{e}_r$ with w as the vertical component of velocity and $\mathbf{g} = -g \mathbf{e}_r$. Mass conservation is expressed by

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0. \quad (4.4)$$

Notice the absence of the incompressibility and Boussinesq approximations in system (4). The mass flux density (i.e., $\rho \mathbf{u}$) is used throughout the rest without needing a Boussinesq approximation. The null rotational of ∇P defines the thermal wind equations and, in addition with Eq. (4.4), the Svedrup relationship or vorticity equation, in the geostrophic approximation:

$$\frac{\partial}{\partial r} (r \rho v) = -\frac{g}{f \cos \varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda}, \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial r}(r\rho u) = \frac{g}{f} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi}, \text{ and} \tag{5.2}$$

$$\beta \rho v = \frac{f}{r^2} \frac{\partial(r^2 \rho w)}{\partial r} \tag{5.3}$$

where $\beta \equiv r^{-1} df / d\varphi = r^{-1} 2\Omega \cos \varphi$. The horizontal divergence of the mass density flux (i.e., of $\rho \mathbf{u}$) allowed in the large-scale geostrophic balance relates (via Eq. (4.4), the mass conservation) the ‘vertical’ stretching/contraction of seawater parcels with their meridional excursion; Eq. (5.3) is the Svedrup relation. Notice that geometric factors, pertinent to the spherical frame of reference, modify the usual ‘Cartesian’ expressions of the conventional β -plane approximation (i.e., Eq. (5.3) reduces to $\beta v = f \partial w / \partial z$ under the notation and approximations assumed in system (1). From system (4) it follows that

$$\mathbf{u} \cdot \nabla P = -g \rho w. \tag{6}$$

This result is slightly more general, because Eq.s (4.1) to (4.3) are $2\rho \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{u} = -\nabla P + \rho \mathbf{g}$, where $\boldsymbol{\omega}$ is Earth’s angular velocity, with the horizontal component of $\boldsymbol{\omega}$ neglected. Notice in the previous notation (i.e., $f \equiv 2\Omega \sin \varphi$ in Eq. (1.2)), Ω is $|\boldsymbol{\omega}|$. This slightly more general Eq. than Eq.s (4.1) to (4.3), also leads, in the simple incompressible limit (see Killworth, 1986), to the conservation of the Bernoulli function (i.e., $\mathbf{u} \cdot \nabla(P + g\rho z) = 0$, where $P + g\rho z$ is the Bernoulli function).

B) MATERIAL SURFACES AND INEXACT DIFFERENTIALS.

For any differentiable vector field $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{r})$ where \mathbf{r} is the position vector, a valid temptation is to build surfaces (or contours in 2D) such that a scalar function $\gamma = \gamma(\mathbf{r})$ solves the differential form $d\gamma = \mathbf{C} \cdot d\mathbf{r}$, or at least $d\gamma = 0$ for $\mathbf{C} \cdot d\mathbf{r} = 0$ (which says that $\nabla \gamma$ is parallel to \mathbf{C}). In steady flows, the orthogonality condition $\mathbf{u} \cdot \mathbf{C}(\mathbf{r}) = 0$ leads to the same desire via $\alpha^{-1} d\gamma / dt = \mathbf{C}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} / dt \equiv \mathbf{C} \cdot \mathbf{u}$, where $\alpha = \alpha(\mathbf{r})$ is an ‘integrating factor’. If such desire is fulfilled, particles on any iso- γ surface remain on that surface; all particle motions occur on its specific surface and do not cross it; they are material surfaces. The condition for the existence of a scalar function $\gamma = \gamma(\mathbf{r})$ that satisfies $\nabla \gamma$ everywhere parallel to \mathbf{C} is that $\mathbf{C} \cdot \nabla \times \mathbf{C}$, the ‘helicity’, must be null, which in 2D is always satisfied (see for example Eden and Willebrand (1999), Jackett and McDougall (1997), and Phillips (1956, sec. 47)). This condition is less restrictive than $\nabla \times \mathbf{C} = \boldsymbol{\theta}$, in which case the integrating factor is trivial and there is a $\gamma = \gamma(\mathbf{r})$ such that $\nabla \gamma = \mathbf{C}$. Alternatively Eden and Willebrand (1999) use a slight variation of Helmholtz Theorem to build an optimized scalar function (in which case surfaces are set) whose

gradient best reproduces a vector field $\mathbf{C} = \mathbf{C}(\mathbf{r})$. When the helicity is not null, the form $d\gamma = \mathbf{C} \cdot d\mathbf{r} = 0$ does define ‘local’ surface differentials but is unable to produce well-defined global surfaces. Thus, for example, using $\mathbf{C} = \nabla T - \Gamma \rho \mathbf{g}$ or Eq. (2.2) sets ‘local’ surface differentials but does not warrant global surfaces.

C. THE ORTHOGONALITY CONDITION RELATED WITH MASS CONSERVATION.

From systems (2) and (6) it follows that

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \rho = \frac{1}{c^2} \mathbf{u} \cdot \nabla P, \quad (7)$$

where c is the speed of sound, a thermodynamic state variable given by system (3) since $c^{-2} \equiv (\delta\rho / \delta P)_{S,\eta} = (\delta\rho / \delta P)_{T,S} + \Gamma(\delta\rho / \delta T)_{P,S}$ (i.e., Eq. (3.2) can be replaced by $c = c(P, T, S)$). The field $c=c(\mathbf{r})$ is determined by the hydrographic distributions. In light of Eq. (6) in its coordinate independent form (i.e., $\mathbf{u} \cdot \nabla P = \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{g}$), it follows that

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{A} = 0, \quad (8)$$

where $\mathbf{A}(\mathbf{r}) \equiv \nabla \rho - \rho \mathbf{g} / c^2$ is a vector that *only* depends on the hydrographic distributions. Specifically, the vector field \mathbf{A} , in spherical coordinates, is $\mathbf{A} \equiv A_1 \mathbf{e}_\lambda + A_2 \mathbf{e}_\varphi + A_3 \mathbf{e}_r$ where $A_1 = \frac{1}{r \cos \varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda}$, $A_2 = \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi}$, and $A_3 = \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{\rho \mathbf{g}}{c^2}$. Static stability is warranted if $N^2 \equiv -g \rho^{-1} A_3 > 0$ (i.e., a positive Brunt-Väisälä frequency). Eq. (8) is a simple local orthogonality constraint on the flow, closer to the dynamics than system (2) for the simple fact that density enters directly in the equations of motions. In the limit of incompressibility (i.e., $c \rightarrow \infty$) Eqs. (7) and (8) reduce to Eq. (1.1).

Eq. (8) is the main ingredient to build ‘Neutral surfaces’ (see McDougall, 1995 and references therein); these surfaces are ill-defined in the global sense (Bennett, 2019), because the helicity of $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r})$ is not null, but various schemes have been offered to minimize the problem and produce global surfaces (Eden and Willebrand, 1999; Jackett and McDougall, 1997; de Szoeke *et al.*, 2000; Stanley, 2019; see below).

In the proposition by de Szoeke *et al.* (2000) use is made of the fact that if the sound speed is only a function of density and pressure, the helicity of $\nabla \rho - c^{-2} \nabla P$ (see Eq. (7), or Eden and Willebrand (1999)) is null. de Szoeke *et al.* (2000) use directly a sound speed which only depends on pressure and a single potential-temperature vs salinity distribution, which is equivalent to a sole dependence on density and pressure (i.e., the sound speed is approximated to that of a single component thermodynamic model instead of the usual binary model for seawater). The approximate

global material surfaces are then termed ‘Orthobaric’, or ‘Topobaric’ when refined by dividing geographical domains (Stanley, 2019). Eden and Willebrand (1999) optimize via a slight variation of the Helmholtz decomposition of a vector. Any vector field (having continuous derivatives) can be represented as the sum of one irrotational contribution that accounts for the divergence of the field in question and another solenoidal (i.e., non-divergent) contribution that has the curl of the field in question. The non-uniqueness of such decomposition arises in bounded domains; from boundary conditions and if a contribution of the field is irrotational and solenoidal (i.e., biharmonic), in which case it might be distributed in multiple fashions on the two contributions or even as a third contribution. Eden and Willebrand (1999) find a scalar function whose gradient best reproduces, in a least square fashion that takes into account the large difference in lateral and vertical density gradients, the vector field $\mathbf{A} = \mathbf{A}(\mathbf{r})$. Such a contribution to the field \mathbf{A} absorbs its biharmonic fraction. The scalar function defines global iso-surfaces along which the flow almost remains (i.e., almost material surfaces).

D. THE ORTHOGONALITY CONDITION RELATED TO POTENTIAL VORTICITY CONSERVATION.

The remnant version of the conservation of potential vorticity, given (2), (3) and (4), implies another local orthogonality condition. This version of the conservation of potential vorticity, a less simplified version than (1.2), has a closer relationship with dynamics than system (2). The ‘vertical’ derivative of $\rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{A} = 0$ produces

$$\rho \mathbf{u} \cdot \partial \mathbf{A} / \partial r + \mathbf{A} \cdot \partial \rho \mathbf{u} / \partial r = 0. \tag{9}$$

All the terms in $\partial \mathbf{A} / \partial r$ are available from the hydrography alone. Now, let us show that some terms in $\mathbf{A} \cdot \partial \rho \mathbf{u} / \partial r = A_1 \partial \rho u / \partial r + A_2 \partial \rho v / \partial r + A_3 \partial \rho w / \partial r$ cancel out due to the thermal wind equations, and more importantly, that $\mathbf{A} \cdot \partial \rho \mathbf{u} / \partial r$ is of the form $\mathbf{u} \cdot \mathbf{b}$ where \mathbf{b} is a vector field fully defined from the hydrography alone. First, by direct calculation from Eq.s (4.1), (4.2) and the definition of \mathbf{A} ,

$$A_1 \frac{\partial \rho u}{\partial r} = \frac{1}{r \cos \varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \left(-\frac{1}{fr} \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial \varphi} + \frac{1}{fr^2} \frac{\partial P}{\partial \varphi} \right) = \frac{1}{r^2 \cos \varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} \left(\frac{g}{f} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} - \rho u \right) \tag{9.1}$$

$$A_2 \frac{\partial \rho v}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \left(\frac{1}{fr \cos \varphi} \frac{\partial^2 P}{\partial r \partial \lambda} - \frac{1}{fr^2 \cos \varphi} \frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} \left(-\frac{g}{f \cos \varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} - \rho v \right) \tag{9.2}$$

from which it follows that

$$A_1 \frac{\partial \rho u}{\partial r} + A_2 \frac{\partial \rho v}{\partial r} = -\frac{\rho u}{r^2 \cos \varphi} \frac{\partial \rho}{\partial \lambda} - \frac{\rho v}{r^2} \frac{\partial \rho}{\partial \varphi} = -\frac{\rho}{r} (u A_1 + v A_2). \tag{10.1}$$

In addition, from the Svedrup relation (Eq. (5.3)) it follows that

$$A_3 \frac{\partial \rho w}{\partial r} = A_3 \left(\frac{\beta \rho v}{f} - \frac{2 \rho w}{r} \right) = -\frac{\rho}{r} w A_3 + \rho A_3 \left(\frac{\beta v}{f} - \frac{w}{r} \right), \quad (10.2)$$

hence, because of Eq.s (8) and system (10) $\mathbf{A} \cdot \partial \rho \mathbf{u} / \partial r = \rho A_3 (f^{-1} \beta v - r^{-1} w) = \rho \mathbf{u} \cdot \mathbf{b}$, where $\mathbf{b} = A_3 (f^{-1} \beta \mathbf{e}_\varphi - r^{-1} \mathbf{e}_r)$. The result is that the vertical derivative of Eq. (8) also produces a similar directional constraint, which can be written as

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (11)$$

where $\mathbf{B} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial r} + \mathbf{b} = \frac{\partial A_1}{\partial r} \mathbf{e}_\lambda + \left(\frac{\partial A_2}{\partial r} + \frac{\beta A_3}{f} \right) \mathbf{e}_\varphi + \left(\frac{\partial A_3}{\partial r} - \frac{A_3}{r} \right) \mathbf{e}_r$. Constraint (11) includes the Svedrup relation as a significant effect (see Eq. (10.2)). A modification, to produce the same units in Eq.s (1.2) and (11), is the use of $f\mathbf{B}$ instead of \mathbf{B} . However, such use should be avoided as explained by McDougall (2013, see his arguments in the section of Planetary Potential Vorticity). In the limit of incompressibility, f -plane approximation, and disposing of a negligible geometric term (A_3 / r in front of $\partial A_3 / \partial r$), Eq. (11) reduces to Eq. (1.2).

In order to produce ‘iso-potential vorticity’ surfaces, the method used by Eden and Willebrand (1999) to define ‘Neutral surfaces’ might be used with constraint Eq. (11).

E. THE DIRECT USE OF THE ORTHOGONALITY CONDITIONS: ‘PREFERRED TRAJECTORIES’.

For the intrinsic purpose of defining the flow direction, there is no need of constructing ‘large scale surfaces’. Instead of ‘repairing’ somehow ill-defined surfaces and then finding their intersection, the straightforward implication, from Eq.s (8) and (11) is to look, wherever \mathbf{A} and \mathbf{B} are linearly independent, for solutions of

$$d\mathbf{r} / ds = (\mathbf{A} \times \mathbf{B}) / |\mathbf{A} \times \mathbf{B}|, \quad (12)$$

from any starting position, and integrate along the distance variable (s). The purpose of the normalization is for dimensional reasons, and forward or backward integration are equally valid for the trajectory; the sign of \mathbf{u} is undetermined by the orthogonality conditions. The vector defined in Eq. (12) reduces, within the incompressibility and Boussinesq approximations, to the P Vector of Chu (1995) or Chu (2000). Solutions of Eq. (12) are what we call ‘Preferred Trajectories’.

The implementation of these results might prove that the differences of directions defined by Eq. (12) and ‘intersections’ of ill-defined global surfaces are indistinguishable within the noise. Nevertheless, given that no additional assumptions are used to construct the ‘Preferred Trajectories’, these should be preferred. Also note that near parallelism of vectors \mathbf{A} and \mathbf{B} , makes Eq. (12) unsuitable. This limitation is equivalent to Coats’ (1981) description of uniform potential vorticity on isopycnal surfaces.

Conditions as Eq.s (8) and (11) add to Eq.s (2.1) and (2.2), hence, either these conditions are compatible among them or the velocity is null. The last statement is an exaggeration, because we know that none of such orthogonality conditions should be taken as exact given that: 1) the measured hydrography has some inherent noise and 2) the flow does not follow such rules ‘exactly’ since, among other issues, diffusive and mixing processes have been neglected. In fact, the deviation of the actual flow relative to the direction set by the intersection of ‘Neutral surfaces’ and ‘iso-potential vorticity surfaces’ measures a Peclet number (O’Dwyer *et al.*, 2000) and is the subject of many studies (McDougall, 1995; Chu, 1995). A plausible use of several directional constraints is to weight them differently, according to some criteria, into which we will not dwell. Subsequent partial derivatives respect depth of Eq. (11) produces orthogonality conditions, in each derivative level, which only depend on hydrography; under systems (2), (3) and (4); there is an infinity set of orthogonality conditions.

SOME EXAMPLES OF ‘PREFERRED TRAJECTORIES’

Simple and crude calculations show a few solutions of Eq. (12) for Levitus’ estimate of the mean hydrographic distribution in the North Atlantic (<http://indl.ldeo.columbia.edu/SOURCES/LEVITUS94/>). The positions defining the trajectories are shown in Table 1. The measured hydrography and the approximation of differentials via finite differences and interpolations cannot be considered error-free. A complete analysis is not carried out, errors and comparisons with other methods are left for future studies. The purpose here is just to illustrate that well known features of the North Atlantic circulation are present in the ‘Preferred Trajectories’. The qualitative comparison with well-known features of the circulation shows the ‘Preferred Trajectories’ to better reproduce flow directions than thermodynamic rules, as the system (2).

Table I. Starting positions, shown in Figures 1 and 2 as small circles, for examples of trajectories computed either with Eq. (12) in Fig. 1 or the parallel result with system (2) in Fig. 2.

Trajectory Number	Latitude North	Longitude West	Depth (m)
1	37° 30'	49° 30'	600
2	37° 30'	38° 30'	500
3	37° 30'	33° 30'	500
4	15° 30'	38° 30'	100
5	15° 30'	27° 30'	50
6	15° 30'	27° 30'	30

Integrations of Eq. (12) are shown in Figure 1. In order to estimate the terms of \mathbf{A} and \mathbf{B} at any position in the domain, finite differences and linear interpolations were amply used. Finite differences provide estimates of partial derivatives in any mid-point of the grid, and linear interpolations between

such mid-points are used in other points. Figure 1 shows the ‘Preferred Trajectories’ within the Subtropical Gyre and the Subtropical Cell. Further examples, as shown in Fig. 1, are in Castro (2005). Figure 2 is the calculation of trajectories defined with the system (2), i.e., the conservation of salinity and the ‘local’ potential temperature. The discrepancy shown in the comparison of Figures 1 and 2 with known features of the circulation (Zhang *et al.*, 2003) signals the benefit of using constrains as close as possible with dynamic rather than thermodynamic rules. In particular, the Subtropical Cell is non-existent in Fig. 2, but quite clear in Fig. 1 (see Figs 3 and 4 of Zhang *et al.*, 2003).

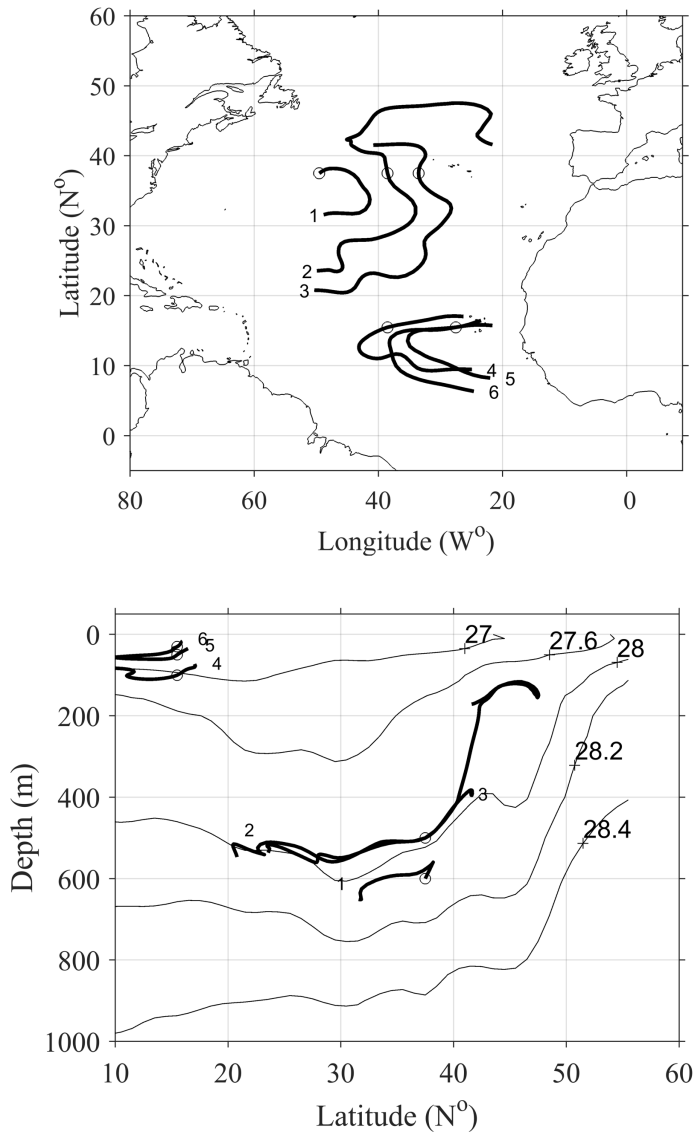


Figure 1. In the upper frame the Mercator projection and in the lower frame the meridional-depth projections of six ‘Preferred Trajectories’ (thick lines), three of them to signal the Subtropical Gyre and three of them the Subtropical Cell. The lower frame shows, in thin lines, contours of potential density referred to the surface at the longitude of 28° 30’ W. Both frames show the starting positions, with a small circle, for the integration of Eq. (12) (see Table I).

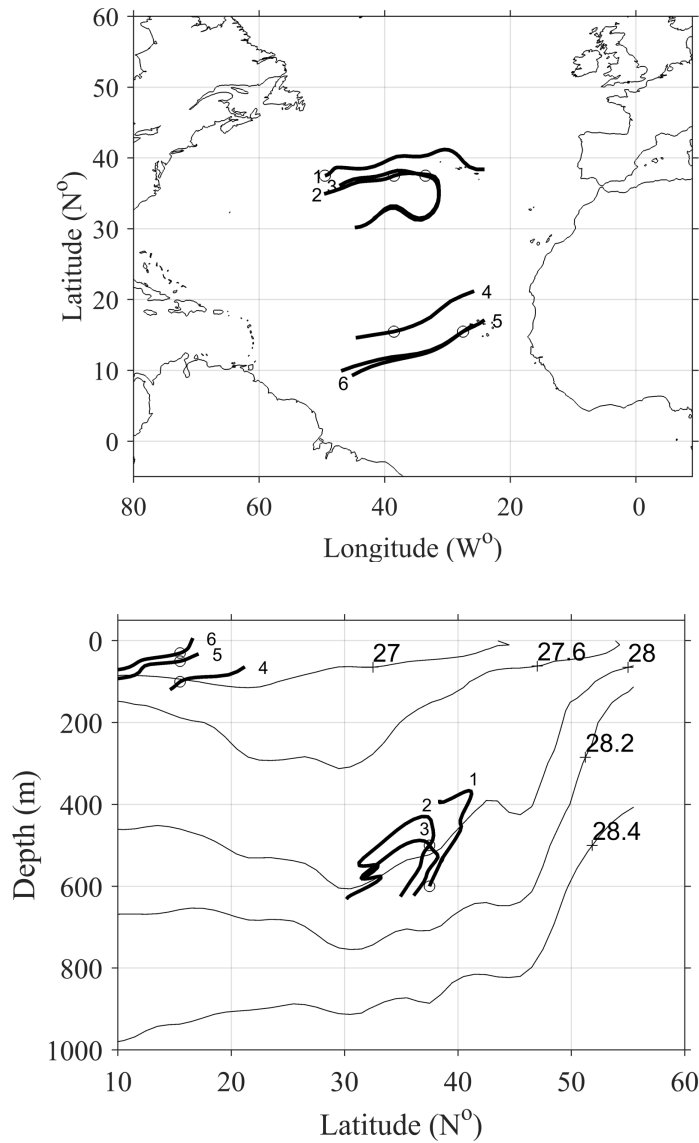


Figure 2. As in Figure 1, but with constraints of the system (2), rather than Eq. (12).

CONCLUSIONS

Multiple orthogonality constraints on the flow vector follow from the steady, non-diffusive, adiabatic, geostrophic and hydrostatic ocean model. The Boussinesq approximation is unneeded for such constraints. A pair of such constraints are Eqs. (8) and (11), which are related to: 1) the (ill-defined) ‘Neutral surfaces’ or conservation of ‘local’ potential density, and 2) the potential vorticity conservation set in the model defined by systems (2), (3) and (4). Compressibility effects and the Svedrup relation are essential in Eq.s (8) and (11). This pair of conditions produces a well-defined ‘local’ flow direction field (i.e., Eq. (12)), and, by integration, the ‘Preferred Trajectories’. Eq. (11) further restricts the ‘Neutral Paths’ (Bennett, 2019) of Eq. (8), hence producing individual, fully connected, ‘Preferred Trajectories’. We emphasize that: 1) the

additional approximations to define and build global surfaces are, for the purpose of defining flow direction, unnecessary and 2) that this pair of constraints is closer to dynamical rules (i.e., to system (4)) than to thermodynamic rules (i.e., to systems (2) and (3)). The algebra, done in spherical coordinates, stresses the pertinence of the formalism to large-scale motions.

ACKNOWLEDGMENTS

CICESE and CONACYT funded this study. We thank the reviewers for their quite constructive reviews.

REFERENCES

- Behringer, D.W., 1979: On computing the absolute geostrophic velocity spiral. *J. Mar. Res.*, 37: 459-470.
- Bennett, A.F., 2019: The Geometry of Neutral Paths. *J. of Phys. Oceanogr.*, 49: 3037-3044.
- Castro, J. 2005. Trayectorias privilegiadas. Tesis de Maestría en Ciencias. CICESE, Baja California. 30 hojas. <https://biblioteca.cicese.mx/catalogo/tesis/ficha.php?id=17219>
- Chu, P.C., 1995: P-vector method for determining absolute velocity from hydrographic data. *Mar. Tech. Soc. J.*, 29: 3-14.
- Chu, P.C., 2000: P-Vector Spirals and Determination of Absolute Velocities. *Journal of Oceanography*, 56: 591-599. doi.org/10.1023/A:1011161313505.
- Chu, P.C., 2020: A Complete Formula of Ocean Surface Absolute Geostrophic Current. *Scientific Reports*, 10: 1445, doi.org/10.1038/s41598-020-58458-w.
- Coats, D.A., 1981: An estimate of absolute geostrophic velocity from the density field in the Northeastern Pacific Ocean. *J. of Geophys. Res.*, 86: 8031-8036.
- Davis, R.E., 1978: On estimating velocity from hydrographic data. *J. of Geophys. Res.*, 83: 5507-5509.
- de Szoeké, R., S. Springer and D. Oxilia, 2000: Orthobaric Density: A thermodynamic variable for oceans circulation studies. *J. of Phys. Oceanogr.*, 30: 2830-2852.
- Eden C., and J. Willebrand, 1999: Neutral density revisited. *Deep-Sea Res.*, 46: 33-54. doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00113-1
- Jackett, D.R., and T.J. McDougall, 1997: A neutral density variable for the world’s oceans. *J. of Phys. Oceanogr.*, 27: 237-263.
- Killworth, P.D., 1984: Comments on “The level of no motion in an ideal Fluid”. *J. of Phys. Oceanogr.*, 14: 213.
- Killworth, P.D., 1986: A Bernoulli inverse method for determining the ocean circulation. *J. of Phys. Oceanogr.*, 16: 2031-2051.
- Klocker, A., McDougall, T. J., and Jackett, D. R., 2009: A new method for forming approximately neutral surfaces, *Ocean Sci.*, 5, 155–172, <https://doi.org/10.5194/os-5-155-2009>.
- Malanotte-Rizzoli, P., K Hedstrom, H. Arango, and D. Haidvogel, 2000: Water mass pathways between the subtropical and tropical ocean in a climatological simulation of the North Atlantic Ocean circulation. *Dyn. Atmos. Oceans.*, 32: 331-371.
- McDougall, T. J., 1987: Neutral Surfaces. *J. of Phys. Oceanogr.*, 17: 1950-1964.
- McDougall, T.J and D. R. Jackett, 1988: On the helical nature of neutral surfaces. *Progress in Oceanography*, 20: 153–183.
- McDougall, T.J., 1995: The influence of oceanic mixing on the absolute velocity vector. *J. of Phys. Oceanogr.*, 25: 705-725.

- McDougall, T.J., 2013: Lectures regarding TEOS-10, http://www.teos-10.org/pubs/Thermodynamics_Lecture_F_p97-104.pdf.
- McDougall, T., S. Groeskamp, and S. Griffies, 2017: Comment on Tailleux, R. Neutrality versus materiality: A thermodynamic theory of neutral surfaces. *Fluids* 2016, 1, 32. *Fluids*, 2, 19, doi.org/10.3390/fluids2020019.
- Needler, G.T., 1985: The absolute velocity as a function of conserved measurable quantities. *Progress in Oceanography*, 14: 421-429.
- Phillips, H.B., 1956: Vector Analysis. *Wiley and Sons*, 55pp.
- Nüiler, P. P., N. A. Maximenko, and J. C. McWilliams, 2003: Dynamically balanced absolute sea level of the global ocean derived from near-surface velocity observations. *Geophys. Res. Lett.*, 30, 2164, doi:10.1029/2003GL018628.
- O'Dwyer, J., R.G. Williams, J.H. LaCasce and K.G. Speer, 2000: Does the potential vorticity distribution constrain the spreading of floats in the North Atlantic? *J. of Phys. Oceanogr.*, 30: 721-732.
- Olbers, D.J. and J. Willebrand, 1984: The level of no motion in an ideal fluid. *J. of Phys. Oceanogr.*, 14: 203-212.
- Stanley, G. J., 2019: Neutral surface topology. *Ocean Modelling*, 138: 88-106, doi.org/10.1016/j.ocemod.2019.01.008.
- Stommel, H and F. Schott, 1977: The beta spiral and the determination of the absolute velocity field from hydrographic station data. *Deep-Sea Res.*, 24: 325-329.
- Tailleux, R., 2016: Neutrality versus materiality: A thermodynamic theory of neutral surfaces. *Fluids*, 1, 32, doi:10.3390/fluids1040032.
- Tailleux, R., 2017: Reply to “Comment on Tailleux, R. Neutrality Versus Materiality: A Thermodynamic Theory of Neutral Surfaces. *Fluids* 2016, 1, 32. *Fluids*, 2, 20, doi.org/10.3390/fluids2020020
- Wunsch, C., 1994: Dynamically consistent hydrography and absolute velocity in the eastern North Atlantic Ocean. *J. of Geophys. Res.*, 99: 14071-14090.
- Wunsch, C., and R. Ferrari, 2019: 100 years of the ocean general circulation. A Century of Progress in Atmospheric and Related Sciences: Celebrating the American Meteorological Society Centennial, *Meteor. Monogr.*, No. 59, *Amer. Meteor. Soc.*, <https://doi.org/10.1175/AMSMONOGRAPHS-D-18-0002.1>.
- Zhang, D., M.J. McPhaden, and W.E. Johns, 2003: Observational evidence for flow between the subtropical and tropical Atlantic: The subtropical cells, *J. of Phys. Oceanogr.*, 33: 1783-1797

RADON AS A NATURAL RADIOTRACER TO INVESTIGATE INFILTRATION FROM SURFACE WATER TO NEARBY AQUIFERS: A CASE STUDY FROM THE BARADA RIVERBANK, SYRIA

Mohamed Al-Hilal*¹

Received: November 11, 2019; accepted: May 6, 2020; published online: July 1, 2020

RESUMEN

El radón (^{222}Rn) es un gas radiactivo inerte emanado constantemente de los suelos, rocas y aguas subterráneas, lo cual se debe a la desintegración alfa del radio (^{226}Ra). La radiactividad, la inercia y la naturaleza gaseosa del radón lo convierten en un indicador ambiental significativo para el análisis de algunos problemas hidrogeológicos que implican interacciones entre las aguas superficiales y subterráneas. El objetivo principal del presente estudio es investigar la posible infiltración de las aguas superficiales del río Barada, ubicado en la cuenca de Damasco, a un acuífero adyacente, que incluye algunos pozos que son explotados para contribuir a la red de agua potable de la ciudad de Damasco. La técnica aplicada se basa en el principio de que, a medida que el agua del río de radón bajo fluye a través de la matriz del acuífero, absorbe continuamente el radón emanado de los sedimentos arcillosos del acuífero, alcanzándose el equilibrio entre la captación de radón y la desintegración radiactiva. La distribución de la variación espacial del radón en el agua subterránea se ha monitoreado en cuatro pozos preexistentes perforados en un sistema acuífero fluvial a lo largo del margen de la orilla del río Barada. Los resultados revelaron un claro crecimiento de la concentración de radón en tres o cuatro órdenes de magnitud, con lo cual se alcanzó un estado de equilibrio estable después de aproximadamente cuatro vidas medias. Con base en la ley estándar de radiactividad, se estimó el tiempo de residencia del agua del río infiltrado. Los datos hidroquímicos además de las investigaciones geológicas y las actividades de radón revelaron principalmente evidencias de infiltración del agua del río Barada al sistema de acuíferos cercano, el cual puede volverse vulnerable ante el riesgo de contaminación ambiental. Finalmente, los resultados también mostraron que el aumento de radón en el agua subterránea se correlaciona positivamente con la concentración de EC ($R^2 = 0.89$) y, en menor medida, con los valores de TDS ($R^2 = 0.67$). Esta asociación evidente probablemente se deba a la presencia de algo de materia orgánica y minerales arcillosos en los sedimentos de la matriz del acuífero.

Key words: radon, marcador ambiental, infiltración, tiempo de estadía en el agua, río Barada.

*Corresponding author
csientific3@aec.org.sy

¹Department of Geology, Atomic Energy Commission of Syria (AECS),
P.O Box: 6091, Damascus, Syria

ABSTRACT

Radon (^{222}Rn) is an inert radioactive gas that is constantly emanated from soils, rocks and groundwater due to alpha decay of radium (^{226}Ra). The radioactivity, inertness and gaseous nature of radon make it a significant environmental tracer for examining some hydrogeological issues that involve interactions between surface and ground waters. The main objective of the present study is to investigate possible infiltration from the surface water of the Barada River, located in the Damascus basin, to an adjacent aquifer, which includes some wells frequently exploited to support the drinking water network of Damascus city. The technique applied here is based on the principle that as low-radon river water flows through the aquifer matrix, it continuously absorbs radon emanated from clayey sediments present in the aquifer, with equilibrium between radon uptake and radioactive decay being reached. The distribution of spatial groundwater radon variation has been monitored in four pre-existing wells drilled in a fluvial aquifer system along the margin of the Barada riverbank. The results revealed clear ingrowth of radon concentration by three to four orders of magnitude, reaching a steady equilibrium state after about four half-lives. Based on the standard law of radioactivity, the residence time of infiltrated river water was estimated. Hydrochemical data in addition to geological investigations and radon activities revealed primarily evidences of infiltration from the Barada river water to the nearby aquifers system, which may become vulnerable to a risk of environmental contamination. Finally, the results also showed that ingrowth of radon activity in groundwater is positively correlated with the concentration of EC ($R^2 = 0.89$) and to a less extent with TDS values ($R^2 = 0.67$). This evident association is most likely due to the presence of some organic matter and clayey minerals in the sediments of the aquifer matrix.

Key words: Radon, Environmental tracer, Infiltration, Groundwater residence time, the Barada River.

INTRODUCTION

The isotope radon (^{222}Rn), hereafter simply referred to as radon, is a daughter nuclide of radium (^{226}Ra), which in turn is produced through the radioactive decay series of uranium (^{238}U). As a naturally occurring radioactive gas with half-life of 3.82 days, radon is widely used as a sensitive tracer in various fields of earth sciences. Common radon applications include monitoring of seismic activities (Al-Hilal *et al.* 1998; Yasuoka *et al.* 2006; Ghosh *et al.* 2009); detecting hidden faults (Baubron *et al.* 2002; Neri *et al.* 2016; Al-Hilal, 2016); uranium exploration (Gingrich, 1984; Jubeli *et al.* 2000). Moreover, radon has been repeatedly raised through numerous studies in the last decades as a preferable natural tracer for undertaking a wide range of issues regarding environmental and hydrogeological researches (Hoehn and von Gunten, 1989; Schubert *et al.* 2006; Murray Close *et al.* 2014; Faten Telahigue *et al.* 2018). In fact, the application of radon as a tracer for evaluating surface-groundwater interaction is particularly important in cases involving karst aquifer systems (Eisenlohr and Surbeck, 1995; Monnin and Seidel, 2002). This is because of the high transmissibility and permeability of the karst complexes due to the dissolution of soluble bedrock which commonly results in the occurrence of distinct physiographic features such as caves, fissured layers and the issues of large karst springs. Karstification is generally defined as a unique hydrogeologic terrain in which the surface water and groundwater systems are highly interconnected, due to water dissolving the limestone rocks and so the formation of

networks of solution cavities (El-Hakim and Bakalowicz 2007). In view of that, the development of karst systems would not only enhance the processes of fluid infiltration, but also it may provide the necessary pathways for significant bulk flow of soil gas to migrate over great horizontal and vertical distances. With reference to our study region, there is an intensive development of karst in thick bedded carbonate strata of the upper Cretaceous aquifer throughout the recharge area of the Barada River. Additionally, upper Quaternary fluvial-alluvial aquifer type with variable thickness has been developed throughout the riparian margins of the Barada River. The Barada River receives most of its water from the Anti-Lebanon Mountains, where it is mainly fed by karst reservoirs of Jurassic and upper Cretaceous aquifers. However, the river has suffered from severe drought and pollution in the last decades, mainly due to the lower rainfall rates and the large increase in population growth in the area. Hence, the potable aquifers adjoining and underlying the course of the Barada River may possibly become vulnerable to a risk of environmental contamination, due to river water infiltration to the nearby aquifers. Previous detailed studies have included extensive surface geological mapping, structural surveys, and a hydrogeologic assessment of the available water resources in the Damascus basin and Figeih spring (La-Moreaux *et al.* 1989). Moreover, a characterization of the groundwater in the major karst springs throughout the Damascus aquifer systems, using chemical and environmental isotope techniques was completed by Kattan (1997). Further investigations for the evaluation of water resources in the Damascus Ghotta basin, by using hydrochemical and environmental isotope methods (^{18}O , ^2H and tritium), were performed by Kattan (2006). However, considering the significance of the Barada River as a major hydrological component of the Damascus basin, more studies are imperatively required to address the water quality issue, and to assess the risk of pollution that might be caused by water infiltration from the river. Radon as a potential tracer may present additional data regarding the mechanism of groundwater percolation through the aquifer system, and thereby provide information on the hydrogeological characteristics of the subsurface structures. The location of the present study represents a small sector known locally as "Rabwe site", which lies over fluvial sediments deposited along the margins of the Barada River, about 5 km from the entrance of Damascus city where it is entirely surrounded by Mount Qassion (Figures 1 and 2). Accordingly, the primary goal of this work is to investigate the possibility of using radon as a promising tool for assessing infiltration from surface waters of the Barada River to the neighboring aquifers.

THE STUDY AREA

MORPHOLOGY AND CLIMATE

The so called "Wadi or Barada Valley" represents a significant sector of the Damascus basin, that is located northwest of Damascus city, between latitudes of $33^{\circ}.30'-33^{\circ}.45'\text{N}$ and longitudes of $36^{\circ}.00'-36^{\circ}.20'\text{E}$ (Fig. 1). The valley comprises three major hydrological components, including the Barada River, as well as the Barada and Figeih karst springs that flow from a remarkable karstified terrain and supply the Barada River with water throughout the year. At present, Wadi Barada is the home of 17 towns, and it is famous for being a distinct mountainous area hosting the Barada River, which flows over a distance of $\sim 65\text{km}$, from the Zabadani valley in NW Damascus to the Ghotta plain in the eastern margin of the city. The river descends within Wadi Barada, where it flows through a highly cultivated and populated hilly area, and just before it arrives at Damascus, it passes through a narrow gorge with a very interesting sight named the "Rabwe site", where the present study is taking place (Fig. 2). The diversity of geomorphology

characteristics in the region is quite variable, including the occurrences of irregular uplifts, hogbacks and valleys along with compressive folding and faulting, resulting in various morphological features, most notably Mount Qasioun and the Rabwe site.

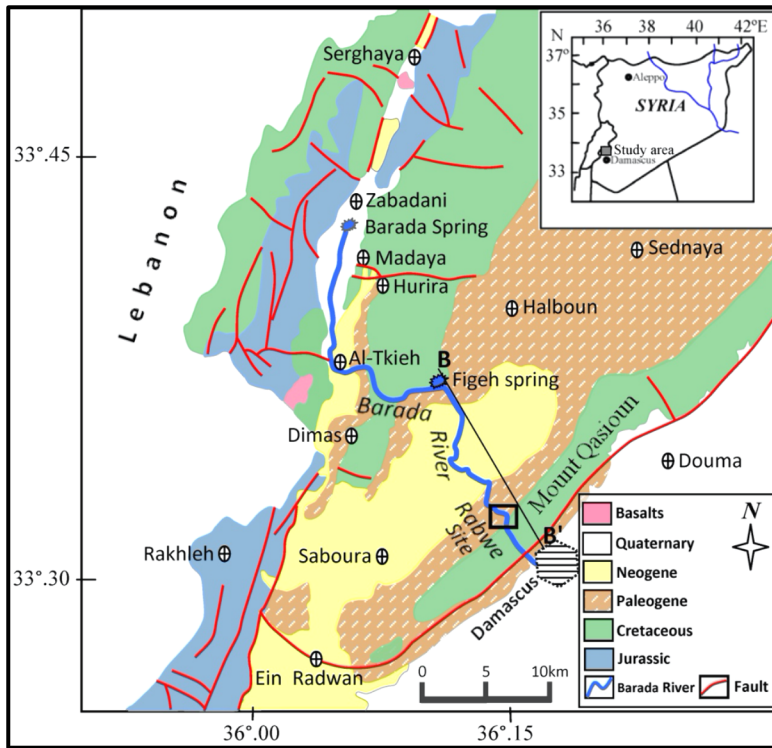


Figure 1. A geological map of Wadi Barada showing the trend of the Barada River, NW of Damascus. The rectangle indicates the location of the present study at Rabwe site; the line B-B' is the location of the geological cross-section.

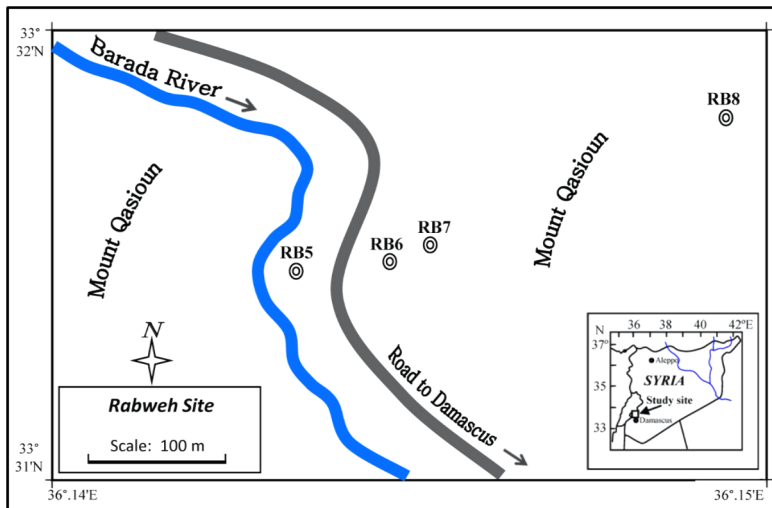


Figure 2. A sketch of the "Rabweh site" showing the locations of the observation wells (RB) with reference to the main channel of the Barada River.

The climate of the Damascus region is generally Mediterranean, continental to semi-arid type. It is commonly marked by cold humid winters and hot dry summers, with relatively short spring and autumn seasons. The air temperature decreases usually during the winter season to less than 0°C within high altitude areas, and may reach more than 42°C during summer time. Rainfall occurs only during the rainy season (November-April), and snowfall occurs mostly in the high mountainous regions (≥ 1500 m a.s.l.). The average values of annual precipitation are ~ 600 mm in Bloudan (~ 30 km NW of Damascus), and ~ 200 mm at the Damascus meteorological station. However, decreasing precipitation trends observed throughout the region, together with recent drought periods have led to a notable drop in the karstic spring discharge, and thereby increased concerns about water availability and potability under changing future climate conditions (Abou Zakhem and Kattaa 2016).

GEOLOGY AND HYDROGEOLOGY

The geology of Wadi Barada involves a broad stratigraphic succession of sedimentary rocks, beginning with the Jurassic up to Quaternary and recent formations (Fig. 3). The Quaternary deposits are commonly developed in depressions and along the margins of streams and riverbanks, and they consist mainly of alluvium, fluvial gravels, sandy loam, silt, and clays. The underlying Neogene (Pliocene) formations are basically composed of various series of conglomerates, sands and silts. The Paleogene (Eocene) is characterized by chalky limestone, calcareous marls and flints, and it is extensively outcropped on the flanks of Mount Qasioun. The upper Cretaceous unit (Cenomanian-Turonian) is widely outcropped in the catchment recharge area of Figh spring, where it is recognized by thick bedded strata (~ 720 m) of karstified limestone and dolomite rocks. This unit is distinguished by the development of intensive Karst features such as solution pits, caves and fissured layers with high water capacity, so it is considered as the groundwater-bearing reservoir having the greatest potential in the Damascus basin (Ponikarov 1967; La-Moreaux *et al.*1989).

From the hydrogeological point of view, the upper Cretaceous and the Quaternary aquifer systems are of particular importance because of their high transmissibility and permeability characteristics. The upper Cretaceous complex can be characterized as a high potential groundwater resource for a number of vital permanent springs and wells in the region with a high discharge (Al-Charideh, 2012). The Quaternary fluvial-alluvial aquifer is mostly located in low lands and extends along the margins of the Barada River where it is recharged primarily by infiltration from the surface water of the river. As mentioned previously, the Barada River is mainly fed by the groundwater of two enduring karst springs flowing from the Anti-Lebanon Mountains in southwestern Syria. The first is known as Barada spring that issues from thick karstified carbonate strata of the upper Jurassic aquifer with average long-term discharge rate of ~ 2.5 m³/s. The second is named Figh spring, which emerges from thick layers of highly karstified limestone and dolomites of the upper Cretaceous aquifer, with an average long-term discharge rate of ~ 7.7 m³/s (Al-Charideh, 2011). Although both springs are considered vital groundwater resources, the Figh spring is unique in being the groundwater reservoir with the highest potential in the Damascus basin, which provides most of potable water supply for Damascus city and its suburbs. Additionally, the groundwater of major karst springs emerging from the Anti-Lebanon Mountains are mainly originated from direct infiltration of meteoric precipitation in the exposure zones (Kattan, 1997). However, the water quality of the Barada River is generally impure, brackish, less saline upstream but becoming progressively more saline

as the river flows through the lands downstream. Thus, the salinity level of the Barada River water is commonly consistent with those of arid and semi-arid rivers (Kattan, 2006).

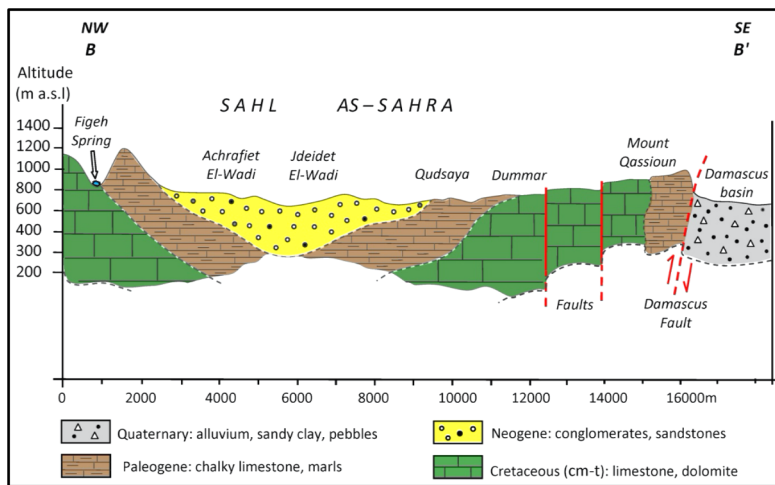


Figure 3. A geological cross-section (B-B') through the main geological units in the study region, see figure 1 for location.

MATERIALS AND METHODOLOGY

The main advantages of using the radon method as an adequate tool in various geological and hydrological studies are (1) the relatively low-cost and simplicity of conducting radon measurements in both soil gas and groundwater, (2) the results are immediately available, and (3) the avoidance of any synthetic tracer injection into the water of the aquifer. However, there is always a probability for some errors associated with radon measurements. Among the most common causes of radon errors are probably the sensitivity of radon gas and its ability to escape to the atmosphere.; the variability in the rate of radon degassing; and the relatively short half-life of radon as it could sometimes be dispersed before it reaches the surface. Therefore, radon in hydrogeological studies is usually used as tracer element (Eisenlohr and surbeck, 1995; Schubert *et al.* 2006). In view of that, the personal experience in the fieldwork is important, as well the accuracy of the device and the quality of its performance are significant. However, the multiple measurements of samples from the same point could sufficiently minimize the possible occurrence of errors. In the present study, the measurement of radon concentration in water was performed by using a portable AlphaGUARD PQ2000 Pro radon monitor. The instrument is equipped with an (ionization chamber) detector with a detection limit of 2-2000.000 Bq.m⁻³. The system consists of the AlphaGUARD detector along with an automatic pump and degassing unit with some other external accessories for setting up the AquaKIT measurement. In practice, at each operational measurement, a 100 ml water sample is carefully transferred into the degassing unit and the measurement process is properly started. The gas is bubbled and automatically drawn from the water sample into the ionization chamber with a steady continuous pumping rate of 0.3L/min. As radon activity usually shows initial growth before it stabilizes at each sampling point, the radon concentrations were registered in 10-min intervals over about a one-hour period. Consequently, based on multiple measurements, an average value of radon concentration in groundwater is determined in (Bq.m⁻³) with fairly good confidence. One point

of importance in the AlphaGUARD instrument is that each displayed value of radon concentration is followed by its appropriate statistical error value. Accordingly, the set of our radon data was statistically analyzed, and the overall error was estimated to be in the order of $\pm 17\%$.

The principle of using radon as a natural tracer to estimate both the residence time of riverbank infiltrated water and its infiltration velocity is based on the fact that surface water initially contains a low radon concentration. This is because turbulent currents cause the gas to escape (Fig. 4). However, the radon concentration starts to accumulate as water flows through the sediments of the aquifer, so that equilibrium between radon buildup and the rate of radioactive decay is achieved.

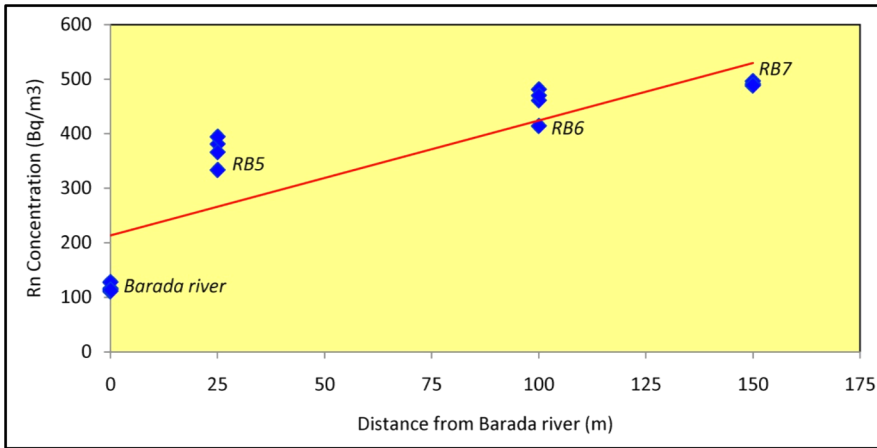


Figure 4. Increasing radon concentration in groundwater with increasing distance from the main channel of the Barada River, (RB indicates the observation wells).

The increase in radon activity (A_t) as a function of the time (t) until reaching a state of equilibrium (A_e) can be described by the standard growth law of radioactivity as follows:

$$A_t = A_e(1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

Where:

(A_t) is the radon activity in groundwater measured at the time (t),

(A_e) is the radon activity in groundwater at equilibrium,

(λ) is the radioactive decay constant of radon-222 ($\lambda_{Rn} = 0.1813 \text{ d}^{-1}$).

From equation 1, it can be shown that the ingrowth of radon activity will reach 42%, 72%, 92% and 98% of the equilibrium radon value after 3, 7, 14 and 21 days, respectively (Fig. 5). This provides a sufficient window of almost two weeks as travel time for groundwater with radon concentration ingrowth that may eventually give useful information on groundwater recharge characteristics.

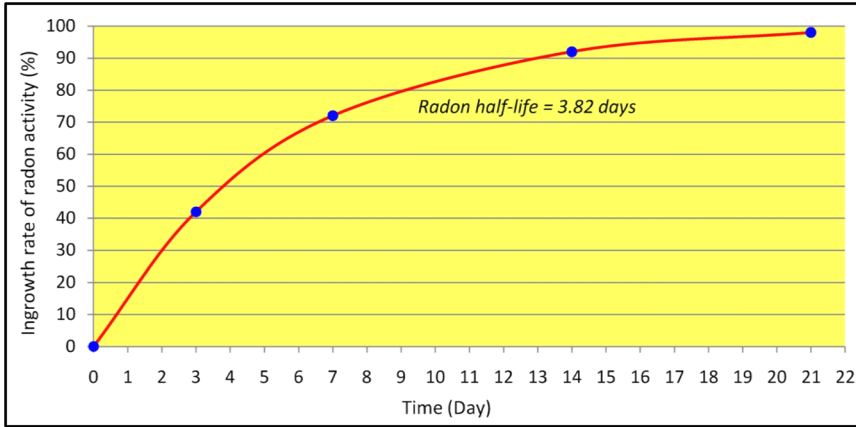


Figure 5. Ingrowth rate of radon activity in a closed system until it reaches an equilibrium value in approximately 6 half-lives (~22.9 days).

According to equation 1, the residence time of the infiltrating river water could be calculated using the following equation:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_e}{A_e - A_t} \right) \tag{2}$$

However, this requires knowledge of the equilibrium radon activity (A_e) in groundwater unaffected by the infiltrating surface water. Hence, this parameter was determined by measuring radon activity in the groundwater of well (RB8) where radon is considered at a state of equilibrium, because the well is located at a sufficient distance away from the influence of the Barada River, so its water level was constant with no water inputs for at least one month.

If taking into consideration the radon activity (A_0) at the time (t_0) of the river water, and residence time ($t_{res}=t-t_0$), equation (2) can be adapted as follows, to calculate the residence time of groundwater (t_{res}) which filtrates from the riverbank to the nearby aquifer:

$$t_{res} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{A_e - A_0}{A_e - A_t} \right) \tag{3}$$

RESULTS AND DISCUSSION

Extensive field geological investigations and monitoring of spatial groundwater radon variations were carried out in the study area during the spring season in 2018, using AlphaGUARD radon monitor. Four pre-existing wells, denoted as RB5, RB6, RB7 and RB8, were selected for achieving the purpose of this study. The observation wells were drilled in Quaternary fluvial-alluvial formations that deposited along the riparian margin of the Barada riverbank, where they are closely surrounded and underlain by thick karstified carbonate layers of the upper Cretaceous unit. The results of measured radon concentrations of the well water, along with the estimated residence time of bank-filtrated water from the Barada River to the aquifer are presented in table 1.

The use of equation (3) for determining the residence time of groundwater is possible in the cases that radon concentration in surface water of the Barada River is not negligible. Also, with the half-life

of radon-222 (3.82 days), this method can be used to calculate the residence time of groundwater at the observation wells where the equilibrium state of radon activity is not achieved.

On the other hand, the general type of local rocks of the main aquifer system is the same throughout the region, which is basically composed of highly karstified thick-bedded carbonate strata, with very low level of natural radioactivity. Thus, these rocks are almost homogenous regarding to their uranium-content, and thus give a constant radon value in the groundwater of the whole region. In view of that, the low radon values in the study area could be justified by the low corresponding values of radium found in some water samples taken from the same aquifer where the radon measurements had been carried out. The results of the chemical analysis for radium revealed a very low average value ($^{226}\text{Ra} < 1\text{Bq/l}$), with clear homogeneous distribution in the aquifer of the whole area, (Table 2). However, the source of relatively higher radiation background is most likely resulted from the absorption processes of ^{226}Ra and ^{222}Rn by organic materials and clayey sediments present in the aquifer matrix. Consequently, it can be assumed that any significant increase of radon concentration in the observed wells could be considered as an indication of local inputs or mixing processes between surface water and the groundwater.

Based on the relatively short half-life of radon and within the accuracy of the technique, the residence time of bank-filtrated water could be estimated for a time window of about 15 days (i.e. ~four half-lives). In view of that, the average value of equilibrium radon activity was determined in the well number RB8 as $A_e = 742\text{ Bq.m}^{-3}$, when the groundwater level of that well was stagnant without any water inputs for about one month (Table 1). Other measured radon concentration values were performed along the riverbank from three corresponding wells, (RB5, RB6 and RB7) located at various distances from the main channel of the Barada River. The observation wells are drilled in the recent aquifer that is hydraulically interconnected with the Barada River, and it is composed mainly of fluvial-alluvial unconsolidated deposits, with variable thickness ranging from 35 to 45m at Rabwe site. In accordance with equation (3), the residence times (t_{res}) of bank-filtrated water to the wells RB5, RB6 and RB7 were estimated to be 2.75, 4.57 and 5.86 days, respectively (Table 1 & Fig. 6).

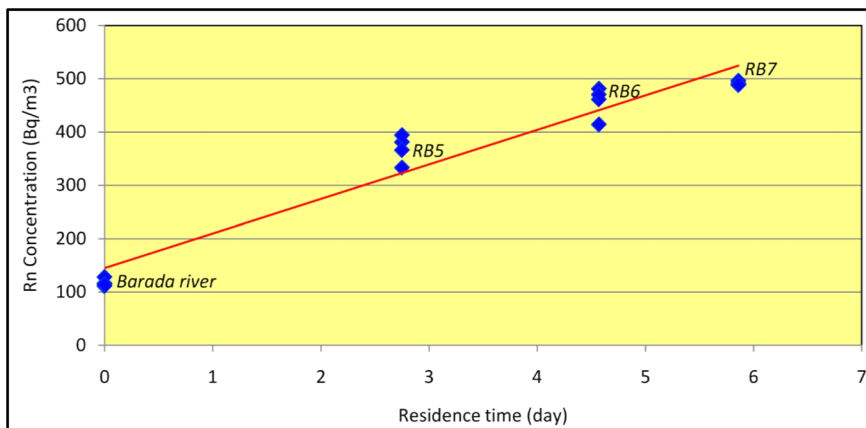


Figure 6. The relationship between radon concentration and the residence time of infiltrating river water, (RB indicates the observation wells).

Table 1. Estimated residence time of infiltrated water from the Barada riverbank to the groundwater of the nearby observation wells

Source of Sample	Altitude (m, a.s.l)	Distance to river (m)	Date of measurement	Radon (Bq/m ³)	Residence time (day)
Barada River	731	0	19-03-2018	111	—
			26-03-2018	116	
			02-04-2018	128	
			16-04-2018	114	
Well RB5	730	25	19-03-2018	381	2.75
			26-03-2018	394	
			02-04-2018	333	
			16-04-2018	366	
Well RB6	713	100	19-03-2018	481	4.57
			26-03-2018	461	
			02-04-2018	470	
			16-04-2018	414	
Well RB7	712	150	19-03-2018	488	5.86
			26-03-2018	491	
			02-04-2018	496	
			16-04-2018	489	
Well RB8	765	400	19-03-2018	761	<i>Radon activity (A_r) in groundwater of well (RB8) is at a state of equilibrium</i>
			26-03-2018	712	
			09-04-2018	690	
			16-04-2018	805	

As a matter of fact, the Barada River has been constantly suffering from gradual degradation of both water quality and quantity, due to the notable acceleration of human activities and economic development accompanied by remarkable drought periods during the last few decades. According to the ecological system of the Barada River, three different types of pollution can be distinguished as possible contaminated factors in the study area:

- Urban pollution, which is basically produced by sewage water and sludge originating mostly from urban areas, which contaminates the river, groundwater and soil.
- Agriculture pollution, which is mainly resulting from chemical and natural fertilizers, application of pesticides and direct irrigation with waste water,
- Industrial pollution by chemical agents and waste water discharging from the many industries around Damascus city.

Results of some physical parameters (TDS, EC, pH and T) along with chemical analysis for some major ions in water samples collected from the Barada River and the neighboring aquifer are listed in table 2.

Table 2. Analytical results of radon and radium concentrations along with some physicochemical parameters and major ions measured in water samples from Fiegh spring, the Barada River and three nearby observation wells.

Source of water	^{222}Rn Bq/m ³	^{226}Ra Bq/l	NO_3^- mg/l	HCO_3^- mg/l	Mg^{2+} mg/l	Ca^{2+} mg/l	TDS mg/l	EC $\mu\text{S}/\text{Cm}$	pH value	T (°C)
Barada River	117	<1	12.5	267	16.2	76.0	479	588	7.75	15.9
Well-RB5	361	<1	7.4	223	28.4	51.7	486	726	8.10	21.2
Well-RB6	456	<1	7.0	262	36.8	85.3	669	941	7.99	21.3
Well-RB7	491	<1	12.3	231	36.2	96.5	688	996	7.97	21.9
Fiegh Spring*	225	<1	5.75	150	9.33	34.38	209	280	8.0	13.0

* Reference sample from Fiegh karst spring, which distinguished by high-quality fresh potable water.

Both electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS) are defined as water quality parameters, which are commonly used to describe the salinity level in water. An elevated TDS concentration commonly indicates the presence of inorganic salts and some organic matter in water, while the EC is the measure of water capacity to conduct electrical current, which in turn is related to the amount of salts and minerals in the water. The origins of the ions that generate both TDS and EC are essentially derived from natural sources, such as seawater, geological formations, but also human activities, i.e. domestic and industrial waste and agriculture. For health reasons, the standards of quality that govern the limits of TDS in water vary between 500 and 1000 mg/l, and less than 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for EC (Rusydi, 2018). Although the relationship between the TDS and EC parameters is not always linear and so the ratio of TDS/EC cannot be defined simply, they are generally correlated and expressed by the following basic equation: $\text{TDS} = k \text{ EC}$ (at 25 °C). According to the data in table 2, the clear influence of salinity in the water samples can be observed through the enhanced values of most variables, including major ions in addition to the EC and TDS parameters. In other words, the average concentration of ions in water samples that were collected from the Barada River and the groundwater of the nearby observation wells showed increases of about 2-3 times higher than the corresponding values of the Fiegh spring water, as a fresh reference sample. Furthermore, correlation between TDS and EC in the waters of the Barada River and the observation wells (RB5, RB6 and RB7) with regards to Fiegh spring as reference water is illustrated in Fig. 7. The figure depicts the distribution of salinity contents relating to various water types in the study area, including the surface water of the Barada River; the water of Fiegh spring and the deep groundwater of the observation wells. Considering the ratio of TDS/EC and based on the data obtained through this study, the k value was found 0.81 for surface water of the Barada River compared to 0.75 for the reference freshwater of Fiegh spring. This result revealed that the k value increased along with the increase of ions concentration in the water and thereby it seems highly depends on water salinity and material contents (Rusydi, 2018).

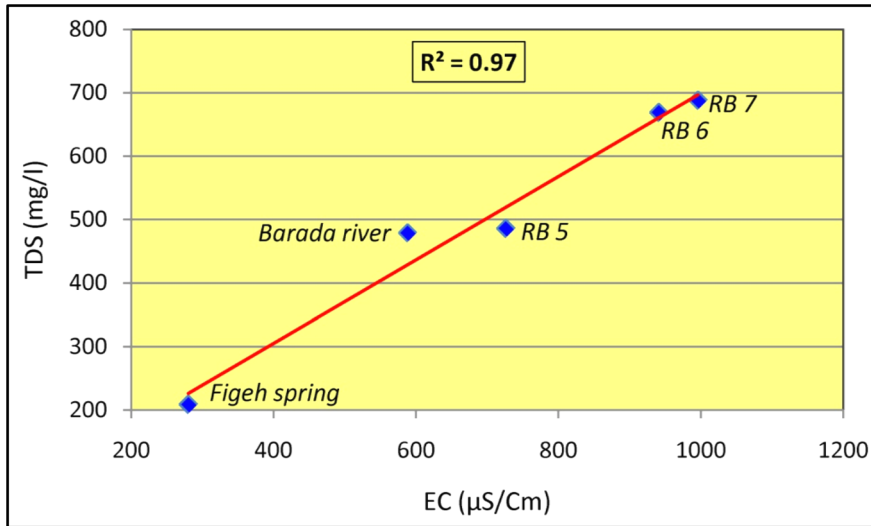


Figure 7. Correlation between EC and TDS in the waters of the Barada River, Fige spring and the observation wells, (RB indicates the observation wells).

Moreover, the hydro-chemical composition of the Barada River water and the groundwater of the nearby Quaternary aquifer shows a solute content within the range of 479-688 mg/l , with a notable progressive increase of total dissolved solids (TDS) from the river water towards the adjoining aquifer. On the other hand, radon concentration in groundwater showed some evidences of spatial increases trending in accordance with the salinity of the water. Furthermore, radon activity was found to be well correlated with EC values ($R^2 = 0.89$), and to a lesser degree with TDS values ($R^2 = 0.67$). Such correlation may be referred to the presence of some organic matter and small clay particles in the sediments of the aquifer matrix (Figs 8 & 9). However, the difference in the resultant values of (R^2) due to the correlation of radon with both EC and TDS could be related to the nature of the measured karst water, which showed higher average concentrations of EC compared to the TDS values, as shown in Table 2.

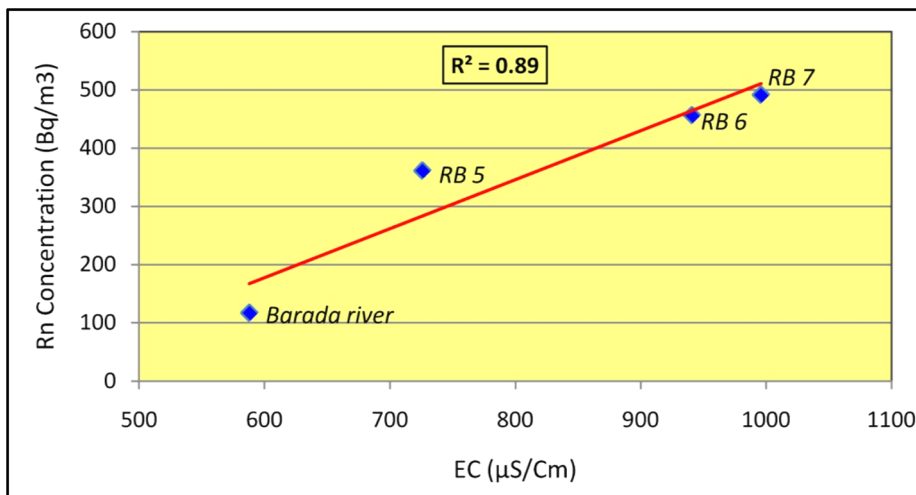


Figure 8. Correlation between radon concentration and EC in surface and groundwaters

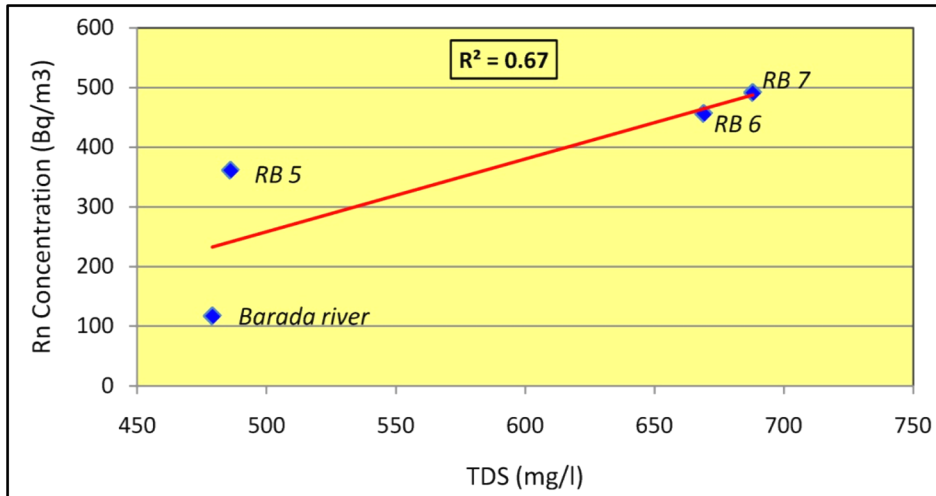


Figure 9. Correlation between radon concentration and TDS in surface and groundwaters

The mineralization of the groundwater in the study area is primarily controlled by geological conditions, particularly the interaction of water with karstified carbonate rocks which make up the most prevailing lithology in the main aquifer systems. Hence, the general composition of the water in the region is basically of calcium-magnesium and bicarbonate type, with evident increase of some major ions such as Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- (Table 2). These relatively high values mostly reflect the predominance of the dissolution of limestone and dolomite rocks in the recharge zones. Further, the content of nitrate (NO_3^-) in both the surface water and the sampled groundwater of the wells revealed values of 12.5, 7.4, 7.0 and 12.3 mg/l respectively. Although such nitrate values do not exceed the recommended level given for water domestic uses (~ 40 mg/l), they showed preliminary indications of groundwater contamination that is mostly related to sewage water and sludge produced from human activities. Additionally, the measured pH values of the water samples varied from 7.75 to 8.10. The relatively high pH values mostly indicate the outcome of water-rock interaction in such calcareous-rich geologic environment. Although the main source of the groundwater in the study area is almost the same aquifer, which is commonly composed of highly karstified limestone and dolomites of Cenomanian–Turonian age, some notable variations of pH values may possibly indicate probable anthropogenic pollution, due to mixing of groundwater with contaminated surface river water.

Based on field geological evidences, it can be observed that the karstified layers of the upper Cretaceous unit that are extensively outcropped on the flanks of Mount Qasioun and overlooking the study site at Rabwe, seem to be passing down underneath the Quaternary aquifer system. This means that the Barada River may play a major role as a source of groundwater recharge, especially for the nearby shallow fluvial-alluvium aquifer, as well the underlying karst aquifer system. Accordingly, this would allow an assumption that there is a possibility of direct hydraulic connection between both aquifer systems at depth. Hence, a probable interconnection may occur between the contaminated surface water of the Barada River and the underlying fresh groundwater aquifer. Such an assumption has unfavorable environmental implications, as this issue could be of high interest when evaluating the vulnerability of such aquifer systems to pollution. In view of that, a serious problem has been repeatedly raised in terms of pollution and balancing between the high demands of water due to high rate of population growth in the study area on the one hand and the limited freshwater resources on the other. Although fluvial-alluvial

and karst aquifer systems are considered as important water resources worldwide, they are highly vulnerable to contamination, due to high permeability and the presence of preferential flow pathways along fissures and other conduits. Based on the above discussion, it can be concluded that hydrochemical measurements in addition to geological investigations and monitoring radon activities revealed primary indications of possible vertical and lateral infiltration from the Barada River to the neighboring aquifer. Consequently, groundwater aquifers that extend along the margin of the Barada riverbed seemed to be particularly vulnerable to a risk of environmental pollution, owing to recharge processes by infiltration of surface waters.

Eventually, the application of the radon technique as a natural tracer in hydrogeological studies may provide important information on the dynamics of groundwater recharge and thereby assist characterization of the aquifer structure, especially in shallow alluvial and karst systems. This is because of the intergranular spacing of unconsolidated particles or the openings in karst aquifer systems, which constitute preferential seepage paths for radon which is carried away dynamically by the circulation of groundwater. Thus, radon could fulfill the main requirements for being used as a natural environmental tracer, because of its ubiquitous occurrence in nature, its chemical and physical properties, and the simplicity of its detection. Yet, radon application in the field of hydrogeology is not without difficulties. Problems may arise due to heterogeneity in mineralogical composition of the aquifer sediments, which is mostly led to a non-homogeneous radium concentration in the soil matrix, and so radon might not be emanated uniformly throughout the investigated medium. Moreover, local changes in the lithological nature and physical properties of the subsurface sediments or rocks could result in substantial differences in permeability, which will be of high influence on the dynamics of flow characteristics. Therefore, when using radon as tracer to solve some important hydrogeological issues, it is essential to ensure that the measurement conditions of radon are properly met and the geological setting of the study site is accurately determined.

CONCLUSIONS

Using radon as a naturally occurring radiotracer to assess infiltration from the surface water of the Barada River to the groundwater of the nearby aquifer system at Rabwe site, revealed the following conclusions:

1. Within the accuracy of the applied technique and suitability of the investigated site, radon could be used as a fast and straightforward natural tracer to examine the interactions between surface and ground waters, especially in karstic and shallow fluvial-alluvial aquifer systems.
2. Taking into consideration the relatively short half-life of radon-222 (3.82 days) and based on the standard growth law of radioactivity, the residence time of bank-filtrated water from the Barada River to the adjacent aquifer was estimated for a time window of about 15 days (i.e. ~four half-lives of radon).
3. Evidence was found that the radon concentration in groundwater varied spatially, trending in accordance with the salinity of the water. Furthermore, radon activity was found to be fairly correlated with both EC and TDS content values, and this could be referred to the presence of some organic matter and clayey minerals in the sediments of the aquifer matrix.

4. As the geology of the study terrain is marked by extensive development of karst, so radon could provide valuable information on the characteristics of the aquifer structure and the dynamics of groundwater recharge, which can be of high interest when evaluating the vulnerability of such aquifer systems to environmental pollution.

ACKNOWLEDGMENTS

The author would like to thank Prof. I. Othman, Director General of the AECS, for his constant encouragement. He would like also to thank Dr. Z. Kattan, Head of the Geology Department of the AECS, for his support. Thanks, are also due to the staff of the laboratories at the geology department of AECS for their cooperation in collecting samples and performing the chemical analyses. I gratefully acknowledge the anonymous reviewers and the Associated Editor of the *Geofísica Internacional* for their valuable suggestions that considerably improved the quality of the paper.

REFERENCES

- Abou Zakhem B., and Kattaa B., 2016. Cumulative drought effect on Figeih karst spring discharge (Damascus basin, Syria). *Environmental Earth Sciences* 75:125
- Al-Charideh A., 2011. Environmental isotope study of groundwater discharge from the large karst springs in West Syria: a case study of Figeih and Al-sin Springs. *Environ Earth Sci* 63:1–10
- Al-Charideh A., 2012. Recharge rate estimation in the mountain karst aquifer system of Figeih Spring, Syria. *Environ Earth Sci* 65(4):1169–1178
- Al-Hilal M., 2016. Establishing the range of background for radon variations in groundwater along the Serghaya fault in southwestern Syria. *Geofísica Internacional* (2016) 55-4: 215-225. DOI: 10.19155/geofint.2016.055.4.3
- Al-Hilal M., Sbeinati R., Darawcheh, R., 1998. Radon variations and microearthquakes in western Syria. *Applied Radiation and Isotopes*, 49 (1-2), 117-123.
- Baubron J.C., Rigo, A., Toutain, J.P., 2002. Soil gas profiles as a tool to characterize active tectonic areas: the Jaut Pass example (Pyrenees, France). *Earth Planet. Sci. Lett.* 196, 69–81.
- Eisenlohr L., Surbeck H., 1995. Radon as a natural tracer to study transport processes in a karst system. An exemple in the Swiss Jura. *CR. Acad. Sci.* 321 (2a), 761–767.
- El-Hakim M., Bakalowicz M., 2007. Significance and origin of very large regulating power of some karst aquifers in the Middle East. Implication on karst aquifer classification. *J Hydrol* 333:329–339
- Faten Telahigue, Belgacem Agoubi, Fayza Souid, Adel Kharroubi, 2018. Groundwater chemistry and radon-222 distribution in Jerba Island, Tunisia. *Journal of Environmental Radioactivity* 182 (2018) 74–84
- Ghosh, D., Deb, A., Sengupta, R., 2009. Anomalous radon emission as precursor of earthquake. *Journal of Applied Geophysics*, 69, 67–81.
- Gingrich J.E., 1984. Radon as geochemical exploration tool. *Journal of Geochemical Exploration*, 21, pp. 19-39.
- Hoehn E., von Gunten H.R., 1989. Radon in Groundwater: A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. *Water Resources Research* 25(8): 1795-1803.
- Jubeli Y., Al-Hilal M., Rajja G., and Al-Ali A., 2000. Radiometric Profiles of Uranium Dispersal Pattern Adjacent to Cretaceous Phosphatic Sediments in Wadi Qasser Al-Hallabat Basin, Central Syria. *Exploration and Mining Geology*, Vol. 7, No. 4, pp. 313-319.

- Kattan Z., 1997. Environmental isotope study of the major karst springs in Damascus limestone aquifer systems: Case of the Figh and Barada springs, *J. of Hydrology* 193: 161-182.
- Kattan Z., 2006. Characterization of surface water and groundwater in the Damascus Ghotta basin: hydrochemical and environmental isotopes approaches. *Environmental Geology* 51: 173-201.
- La-Moreaux, P.E.; Hughes, T.H.; Memon, B.A.; Lineback, N., 1989. Hydrogeologic assessment-Figh Spring, Damascus, Syria. *Environ. Geol. Water Sci.* 1989, 13, 73–127.
- Monnin M. and Seidel J-L., 2002. Radon concentrations in karstic aquifers, *Geofísica Internacional* (2002), Vol. 41, Num. 3, pp. 265-270
- Murray Close, Murray Matthews, Lee Burberry, Phillip Abraham and David Scott, 2014. Use of radon to characterise surface water recharge to groundwater, *Journal of Hydrology* (NZ) 53 (2): 113-127.
- Neri, M., Ferrera, E., Giammanco, S., Currenti, G., Cirrincione, R., Patan, G., Zanon, V., 2016. Soil radon measurements as a potential tracer of tectonic and volcanic activity. *Sci. Rep.* 6, 24581.
- Ponikarov V.O., 1967. The geology of Syria, explanatory notes on the map of Syria, Scale 1:200,000. Sheets I-36-XII, I-37-VII and I-37-XIV, V.O. Technoexport, Ministry of Industry, Damascus, Syria.
- Rusydi, A. F., 2018. Correlation between conductivity and total dissolved solid in various types of water. IOP Conf. Series: *Earth and Environmental Science* 118 (2018) 012019 doi :10.1088/1755-1315/118/1/012019
- Schubert M., Knöller K., Treutler H.C., Weiß H., Dehnert J., 2006. On the use of naturally occurring radon-222 as tracer for the estimation of the infiltration of surface waters into aquifers. In *Radionuclides in the Environment, Radioactivity in the Environment*, pp. 326–334, Elsevier Book Series, Amsterdam (2006).
- Yasuoka, Y., Igarashi, G., Ishikawa, T., Tokonami, S., Shinogi, M., 2006. Evidence of precursor phenomena in the Kobe earthquake obtained from atmospheric radon concentration. *Applied Geochemistry* 21 (2006) 1064–1072.