

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Modelación Hidrogeoquímica en Tres
Ambientes Naturales en México: Cárstico,
Volcánico y Cuenca Sedimentaria.**

Tesis que presenta

Janete Morán Ramírez

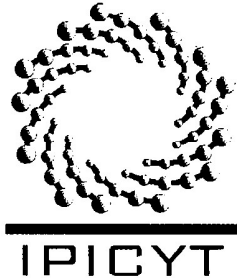
Para obtener el grado de

Doctor(a) en Geociencias Aplicadas

Director de la Tesis:

Dr. José Alfredo Ramos Leal

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto de 2016



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Modelación Hidrogeoquímica en Tres Ambientes Naturales en México**" presentada para obtener el Grado de Doctor(a) en Geociencias Aplicadas fue elaborada por **Janete Morán Ramírez** y aprobada el **11 de Agosto de 2016** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Geociencias Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José Alfredo Ramos Leal
(Director/Codirectores de la tesis)

Dr. Germán Santacruz de León
(Miembro del Comité Tutorial)

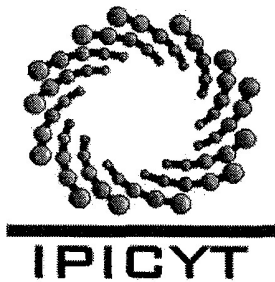
Dr. Francisco Martín Romero
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Hidrogeología de la División de Geociencias Aplicadas en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Alfredo Ramos Leal

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 33108) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 002 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Geociencias Aplicadas está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de agosto del año 2016, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Francisco Martín Romero	Presidente	UNAM
Dr. Germán Santacruz de León	Secretario	COLSAN
Dr. José Alfredo Ramos Leal	Sinodal	IPICYT
Dr. Sanjeet Kumar Verma	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTORA EN GEOCIENCIAS APLICADAS

sustentó la C.

Janete Morán Ramírez

sobre la Tesis intitulada:

Modelación Hidrogeoquímica en Tres Ambientes Naturales en México Cárstico, Volcánico y Cuenca Sedimentaria

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José Alfredo Ramos Leal

El Jurado, después de deliberar, determinó

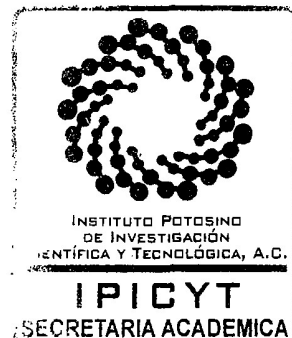
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:50 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de agosto de 2016.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



A mis padres

Quienes me dieron vida, educación y motivación para la realización de mi vida profesional. En especial a ti Isabel Ramírez Salinas por ayudarme tanto en esta etapa de ser profesionista y madre. Por siempre mi agradecimiento.

A mi esposo e hijo

Que con su amor me alentaron a seguir adelante siempre acompañándome, por su comprensión y por su cariño en los momentos complicados de esta etapa gracias OSCARS los amo.

A mis hermanas

Quienes me apoyaron y depositaron su confianza en mí. En especial a las más pequeñas, quienes estuvieron presentes en todo momento, gracias Dama por tu ayuda.

Agradecimientos

A mis asesores, el Dr. José Alfredo Ramos Leal por sus conocimientos, apoyo y amistad brindada para la realización de este trabajo. Al Dr. German Santacruz de León y Dr. Francisco Martín Romero por la orientación y ayuda durante el proceso constructivo de los diferentes artículos que conforman mi tesis.

A mis amigos y compañeros en particular a Briseida López por su amistad y compañía. A Gaby Pérez por ser mi Teacher y amiga durante este trayecto profesional.

Al CONACYT por la beca otorgada durante la realización de este doctorado

Al IPICYT por alentarme a la difusión de mi trabajo en los diversos congresos y en especial a la División de Geociencias Aplicadas.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	viii
Lista de figuras	ix
Anexos	xii
Resumen	xiii
Abstract	xv
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Generalidades	5
Capítulo 3. Metodología	23
Capítulo 4. Aplicación VISHMOD Rocas Carbonatadas	32
Capítulo 5 Aplicación VISHMOD Karst	35
Capítulo 6 Aplicación VISHMOD Rocas Volcánicas	38
Capítulo 7 Conclusiones	41
Anexos	42

Lista de tablas

Tablas Capitulo 4 /Anexo 1

1. Parámetros fisicoquímicos obtenidos en campo del Valle de San Felipe Orizatlan (VSO).
2. Fracciones de Mezcla.
3. Composición de los datos virtuales 1, obtenidos a partir de las fracciones de mezcla.
4. Composición virtual 2, con la interacción agua roca.

Lista Tablas Capitulo 5/Anexo 2.

1. Datos fisicoquímicos del Valle del Salto.
2. Fracciones de mezcla del agua subterránea.
3. Composición Virtual 1 a partir de las fracciones de mezcla.
4. Índices de saturación de los minerales que se encuentran en el área de estudio
5. Resultados del modelo virtual 2 con interacción agua roca..
6. Resultados de la modelación inversa.

Lista Tablas Capítulo 6/ Anexo 3

1. Estadística de los parámetros fisicoquímicos y algunos iones.
2. Fases fisicoquímicas bibliográficas que se consideran en la modelación.
3. Resultados de la modelación hidrogeoquímicos de las tres secciones.

Lista de figuras (opcional)

Figuras Capítulo 3

1. Diagramas de distribución graficando con elementos conservativos donde se ejemplifican los tipos de mezcla identificados por los miembros extremos.
2. Representación gráfica de la metodología.

Lista Figuras Capítulo 4/Anexo 1.

1. Localización y Geología del sitio de estudio
2. Sección con Modelo hidrogeológico conceptual del área de estudio.
3. Diagrama de Mifflin, identificación de los sistemas de flujo.
4. Distribución espacial de Cloruro, temperatura y conductividad eléctrica en el área de estudio.
5. Diagrama de Piper con muestras de agua VSFO.
6. Diagrama de dispersión Cl vs Sr donde se identifica la mezcla ternaria por medio de los miembros extremos.
7. Diagrama de Piper donde se muestra la diferencia entre los datos reales y los virtuales a partir de las fracciones de mezcla.
8. Diagrama radiales que muestran los índices de saturación de los principales minerales de la zona.
9. Diagrama de Piper donde se muestra nuevamente la diferencia entre los datos de campo y los datos Virtuales II con interacción agua roca.

Lista Figuras Capítulo 5 / Anexo 2

1. Localización y geología del área de estudio
2. Sección con modelo hidrogeológico conceptual
3. Representación gráfica de la metodología
4. Diagrama de dispersión con elementos conservativos Cl vs Sr para la identificación de miembros extremos y tipo de mezcla.
5. Diagrama de Piper de las muestras de campo
6. Diagrama de Mifflin para la identificación de Flujos de aguas subterránea
7. Diagrama de Piper de calibración entre datos de las muestras de campo y las muestra virtuales 1 (obtenidas a partir de las fracciones de mezcla)
8. Diagrama de Piper comparación entre muestras reales y virtuales II con interacción agua-roca.
9. Diagrama de deltas iónicos del modelo resultante.

Lista Figuras Capítulo 6/ Anexo 3

1. Localización del área de estudio.
2. Geología, sistema de flujo del agua subterránea e identificación de las secciones de estudio.
3. Estadística de los parámetros fisicoquímicos y principales aniones.
4. Diagrama de dispersión para la identificación de grupos de agua subterránea, a) HCO_3 Vs SO_4 (meq/L), b) $\text{Na}+\text{K}$ Vs SO_4 (meq/L), c) $\text{Ca}+\text{Na}+\text{Mg}+\text{K}$ Vs $\text{Cl}+\text{SO}_4+\text{HCO}_3$ (meq/L), d) EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) Vs Cl (meq/ L).

5. Diagrama de dispersión para la identificación de procesos antropogénicos y naturales en el agua subterránea, a) EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) Vs NO_3 meq/ L, b) Ca+Mg Vs $\text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ (meq/L), c) Ca+Mg- $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$, d) Vs Na+K-Cl (meq/L).
6. Diagrama de índices de saturación de los minerales de la región.
7. Diagramas de estabilidad representando los minerales que se pueden formar en el área de estudio.
8. Secciones con modelo hidrogeológico conceptual de las áreas modeladas.
9. Variación de parámetros fisicoquímicos de las secciones muestreadas.

Anexos

1. The VISHMOD Methodology with Hydrochemical Modeling in Intermountain (Karstic) Aquifers: Case of the Sierra Madre Oriental, Mexico. 42
2. VISHMOD methodology to understand mixing processes by water-rock interaction in karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico. 56
3. Rock-water interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling. 84

Resumen

“Modelación Hidrogeoquímica en Tres Ambientes Naturales en México: Cárstico, Volcánico y Cuenca Sedimentaria”

En el presente trabajo se desarrollan estrategias para la modelación hidrogeoquímica de acuíferos tipo. Para tener un mayor conocimiento del comportamiento del agua subterránea respecto a su origen y evolución. Por medio del desarrollo de una metodología donde se analiza desde un punto de vista de interdisciplinario.

La tesis se ha dividido en capítulos; en el primero de ellos se exponen conceptos necesarios para el entendimiento de la hidrogeoquímica.

En el segundo se da a conocer la metodología VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling) desarrollada, basada principalmente en la geología del sitio, mineralogía, hidrogeología y la hidrogeoquímica, que dan origen a la evolución del agua subterránea. Esta metodología parte de la hipótesis que el agua una vez que se infiltra inicia su evolución por medio de procesos hidrogeoquímicos los cuales se identifican al aplicar esta metodología.

Está conformada por 10 pasos que son: Modelo hidrogeológico conceptual, Caracterización hidrogeoquímica, Modelación Directa, Miembro Extremos, Identificación de Mezclas y Modelo Hidrogeoquímico, Fracciones de mezcla, Obteniendo Concentraciones a partir de las fracciones de mezcla, primera calibración (Comparación de Datos reales vs composición química virtual), Segunda calibración (comparación de composición química reales vs composición química virtual 2)

En el capítulo 3 se aplica esta metodología en una zona con rocas carbonatadas donde obtuvimos un modelo con una baja incertidumbre es decir muy similar a lo encontrado en la naturaleza. VISHMOD, resultó ser una efectiva herramienta para identificar y simular los procesos de mezcla con interacción agua roca, precipitación, disolución de minerales que ocurren en los acuíferos de la región.

En el capítulo 4 se aplica la metodología VISHMOD a un área kárstica, donde se identificó los procesos hidrogeoquímicos, de forma cualitativa y cuantitativa; obteniendo la evolución hidrogeoquímica de las aguas subterráneas.

En el capítulo 5 se trabaja con una zona volcánica como parte de la estrategia para el análisis del sistema acuífero, en el que no solo se tienen una mezcla de aguas naturales, también existe una aportación de agua antropizada, con el método se identificó la zona con contaminación.

De acuerdo con estos resultados, el enfoque de la metodología VISHMOD resultó ser una excelente herramienta para entender la evolución de las aguas subterráneas, con esta metodología de la evolución puede ser representada como una mezcla de tres miembros extremos, para identificar los procesos de interacción agua-roca que se producen en el sistema que dan lugar a la firma química del agua en cada sitio

PALABRAS CLAVE.

Hidrogeoquímica, VISHMOD, Muestras Virtuales, Modelación Directa e Inversa, Interacción Agua-Roca, Mezcla de Agua Subterránea, Miembros Extremos.

Abstract

Modeling Hydrogeochemistry in Three Natural Environments In Mexico

In this paper it is developed strategies to geochemical modeling of type aquifers for having a better understanding of groundwater behavior regarding its origin and evolution, through the development of a methodology which it is analyzed from an interdisciplinary perspective.

The thesis is divided into chapters, in the first one, there are exposed some concepts necessary for the understanding of the hydrogeochemical.

In the second chapter, it is given to know the developed methodology VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling), based mainly on site geology, mineralogy, hidrologology and the hydrochemical, which give rise to the evolution of the groundwater.

This methodology is based on the hypothesis that when the water, once it infiltrates, begins its evolution through hydrogeochemical processes. It consists of 10 steps: 1) conceptual hydrogeologic model, 2) hydrochemically characterization, 3) geochemical Modeling, 4) Member Extremes 5) Identification of Mixtures and geochemical modeling , 6) fractions mixture, 7) Getting concentrations from the fractions mixture, 8) first calibration (comparison of actual data vs virtual chemical composition), 9) first calibration (comparison of actual data vs virtual chemical composition), 10) Second calibration (comparison of actual chemical composition vs chemical composition virtual 2) .

In chapter 3, this methodology is applied in an area with carbonate rocks; where we got a model with a low uncertainty that is very similar that we found in nature.

VISHMOD, turned out to be an effective tool to identify and simulate the processes of interaction rock-water, mix, precipitation, dissolution of minerals that occur in the aquifers in the region.

In Chapter 4, the methodology is applied to a karst area where VISHMOD identified evolutionary trends in qualitative and quantitative; as well as groups and hydrogeochemical processes which give the evolution into the groundwater.

In Chapter 5, it is applied in a volcanic area as part of the strategy for the analysis of the aquifer system, which not only have a mixture of natural waters, there is also a contribution of water entropized, the method identified this contaminated area.

According to these results, the focus of the VISHMOD methodology proved to be an excellent tool for understanding the evolution of groundwater, with this methodology of evolution can be represented as a mixture of three end members for identifying interaction processes water -rock that occur in the system leading to the chemical signature of water at each site.

KEY WORDS.

Hydrogeochemistry, VISHMOD, Virtual Samples, Direct and Inverse geochemical modeling, water-rock interaction, Groundwater Mixing, End Member.

INTRODUCCIÓN

En México existe un gran déficit de agua para sus diferentes usos, la mayor parte del territorio mexicano se abastece de agua subterránea y en menor cantidad superficial. La evaluación del agua subterránea ha sido una tarea que ha adquirido gran importancia en las últimas décadas en nuestro país, como consecuencia del incremento de la demanda por el recurso (Maya, 2009).

El territorio mexicano está conformado por una gran diversidad de materiales geológicos y climas, lo cual da origen a ambientes naturales diferentes. Por otro lado, no se conoce con detalle, el estado actual de los acuíferos en México: El origen del agua subterránea, los límites hidrogeológicos, su evolución, la interacción agua roca, mezclas con diferentes tipos de agua, tiempo de residencia, condiciones minerales, clasificación de acuerdo a sus características. Una herramienta de evaluación del recurso hídrico subterráneo es a través de la modelación hidrogeoquímica, la cual nos permite conocer de manera cuantitativa y cualitativa el funcionamiento de los acuíferos.

Tradicionalmente la caracterización hidrogeoquímica se limitaba a la identificación de procesos hidrogeoquímicos y familias de aguas, esto se hacía de manera gráfica con ayuda de diagramas como Piper, Durov, Schoeller y de dispersión por mencionar algunos.

Otros trabajos han evaluado en algunos acuíferos la cantidad de mezcla entre diferentes tipos de agua (Genereux et al. 1996; Skalbeck et al. 2001; Ramos-Leal, et al. 2007; Petitta et al. 2010). Estos trabajos identifican miembros extremos que son las concentraciones extremas (máximas y mínimas) del sistema hidrogeológico; Esta identificación se realiza por medio de elementos conservativos en diagramas de dispersión. En estos diagramas también es posible interpretar mezclas de agua; las cuales pueden ser binarias o ternarias, en ambos casos se lleva a cabo por medio de los elementos conservativos, como por ejemplo Cl, Sr, Li, B y F. Sin embargo, en los elementos no conservativos,

generalmente existe una diferencia entre las muestras reales y las proporcionadas por las ecuaciones matemáticas, esto es debido a que no toman en cuenta la importancia que tiene la interacción agua-roca o los diferentes procesos que ocurren durante la mezcla de agua (oxido reducción, precipitación y disolución) lo cual en este trabajo se pretende modelar estos procesos para así tener resultados que sea lo más cercano a la realidad del acuífero que se estudie apoyándonos con la caracterización.

Otro grupo de investigadores como Salman et al. (1998); Stezenbach et al. (1999); Laaksoharju et al. (1999); Odden et al. (2000); Choi et al. (2007); Boyacioglu et al. (2007); Gómez et al. (2008); Lazhar Belkhiri et al. (2011); Carucci et al. (2012) utilizan el análisis multivariado para definir las facies hidrogeoquímicas e identificar miembros extremos. En algunos casos es utilizado para identificar los sitios con contaminación del agua subterránea y en otros para calcular las fracciones de mezcla con las que se combinan estos miembros extremos.

En otros casos con modelación hidrogeoquímica se caracteriza la evolución del agua explicando con balances de masas entre dos sitios los procesos que ocurren en el acuífero como procesos de disolución, precipitación de minerales, la conectividad existente entre dos sitios (Andre *et al.*, 2004; Hereford *et al.*, 2006; Hidalgo et al. 2000), sin considerar en conjunto todos los datos como medio geológico y las facies hidrogeoquímicas en el agua subterránea.

Con la metodología VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling) desarrollada este trabajo, se pretende tener un mayor conocimiento del comportamiento del agua subterránea (origen y evolución) que permita la implementación del manejo responsable de este recurso en las zonas estudiadas. Por medio del desarrollo de una metodología que utilice principalmente miembros extremos, con las cuales se obtienen las fracciones de mezcla en las que con

modelos hidrogeoquímicos se reproducen los procesos que dan origen a la composición hidrogeoquímica de cualquier muestra del sistema hidrogeológico.

JUSTIFICACIÓN

El conocer la evolución y todos los procesos que ocurren en el agua subterránea y dan origen a su composición química, no es sencillo, es más complejo pero de gran importancia. Para llevar a cabo esta tarea, es necesario aplicar herramientas como la modelación hidrogeoquímica que permitan simularlos. Al identificar los procesos hidrogeoquímicos, se puede establecer el modelo más adecuado, que considere todos estos procesos y los componentes químicos del agua subterránea.

Por lo que en este trabajo se propone una metodología que a diferencia de otros, se integrara un modelo geológico, un modelo hidrogeológico y un modelo hidrogeoquímico. Tomará en cuenta procesos hidrogeoquímicos; tales como, la interacción agua roca, oxido-reducción, mezcla de diferentes aguas, intercambio iónico, disolución y/o precipitación de minerales.

La metodología propuesta en este trabajo tiene la ventaja de ser sencilla, económica y precisa que facilita el entendimiento del sistema acuífero con todas sus complejidades.

HIPÓTESIS

Una vez que el agua se infiltra en el subsuelo, su composición química cambia en tiempo y espacio, estos cambios dan lugar a la evolución hidrogeoquímica del agua subterránea, la cual es acotada por miembros extremos (muestras con valores máximos y mínimos en la composición química del sistema). A partir de los miembros extremos se obtienen modelos de mezcla (teóricos) que pueden ser modelados y calibrados con datos reales de un sistema, con lo que será posible establecer y simular estos procesos evolutivos del agua subterránea.

OBJETIVOS

Objetivo General

- Desarrollar un modelo a partir de datos sintéticos que permitan simular los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en ambientes naturales.

Objetivo Específicos

- Caracterizar hidrogeológicamente los acuíferos tipo.
- Identificar los procesos hidrogeoquímicos de los acuíferos tipo.
- Identificar miembros extremos.
- Identificar el origen y evolución del agua.
- Desarrollar estrategias para el manejo de datos de química del agua durante la simulación de los procesos naturales.
- Modelar los procesos hidrogeoquímicos de agua subterránea.

2. Generalidades

La hidrogeoquímica, es la ciencia que estudia la composición química de las aguas subterráneas y principios termodinámicos que gobiernan los cambios en la composición química del agua, como un resultado de los procesos químicos, físicos y biológicos que ocurren en el ambiente circundante (Lloyd y Heathcote, 1985).

2.1 Factores que controlan la composición del agua subterránea

Existen factores de tipo geológico, hidrogeológico, geomorfológico, pedológicos, climático, microbiológicos que influyen directamente en la evolución química del agua subterránea (Fagundo et al. 1990).

2.1.2 Factores geológicos. En los factores geológicos es importante considerar las secuencias estratigráficas, la tectónica, el agrietamiento, la textura y porosidad de las rocas.

Las rocas otorgan características químicas al agua, debido a que los procesos de interacción agua - roca, son condicionados durante el proceso para alcanzar el equilibrio entre el medio circundante y el agua subterránea (Tóth 1999).

2.1.3. Factores hidrogeológicos. Estos factores están relacionados con el lugar que ocupa el agua en el ciclo hidrológico, la permeabilidad del acuífero, el tipo de flujo, su velocidad; así como, la zona por donde se mueve el agua el tipo de roca que conforma el acuífero; así como, sus características físicas y químicas de dicha agua (González, 2003).

2.1.4 Factores geomorfológicos. El flujo del agua puede dar manifestaciones geomorfológicas como resultado erosiones del terreno, en algunos casos tenemos la formación de barrancos, valles fluviales, flancos de valles asimétricos, coladas de lodo y corrimiento de tierra.

La participación del agua subterránea, es muy evidente como en el caso de los ambientes karsticos sobre calizas o yesos. En estos escenarios el sistema de flujo es dinámico en el subsuelo, produciendo estructuras características como dolinas, surgencias, cavernas, ríos subterráneos, debido a la interacción química del agua

subterránea sobre la roca. Esta interacción de agua con el medio, facilita la incorporación de iones e influye en la composición química de las aguas.

2.1.5 Factores edafológicos. Éstos Influyen sobre la composición química del agua, el cual está asociados al tipo de suelo que sobreyace a las secuencias estratigráficas. El suelo puede ser el resultado del intemperismo de la roca o tratarse de una cobertura de origen fluvial o glacial; su espesor puede variar, desde un grosor apreciable hasta llegar a ser muy escaso o ausente. El efecto que este factor provoca, se ve reflejado en el grado de evaporación que puede sufrir el agua antes de infiltrarse. Cuando hay ausencia de suelo, el proceso de infiltración es más rápido, como en caso de las zonas fracturadas; sin embargo, si es espesor de suelo es considerable, el agua retarda su infiltración y tiene una mayor evaporación (Tóth 1999).

2.1.6 Factores geomicrobiológicos. Cuando las bacterias, actúan como agentes geoquímicos activos en la zona superior de la litosfera y en la hidrosfera, participan eficazmente en procesos de alteración y transformación de minerales, que a su vez pueden caracterizar el agua subterránea, al incorporar elementos químicos al agua (Ehrlich, 1998). Los factores climáticos intervienen de forma activa en la dinámica de la meteorización mecánica y química de los macizos, al permitir en el primer caso la fragmentación, traslado y acarreo de los minerales lejos del lugar de origen; así como, facilitar en el segundo caso, la disolución de los minerales de las rocas. Mientras más intensa sea la acción mecánica, más se facilita al agua su acción corrosiva. Según Bakalowicz (1992), el clima, es uno de los factores que influyen de manera activa en el proceso de karstificación; sin embargo, no es el factor más importante.

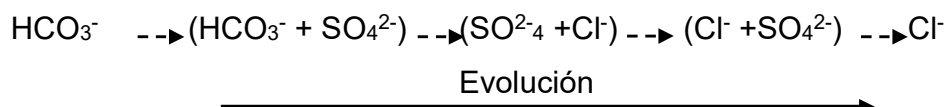
2.1.7 Factores químicos y mineralógicos. Estos se relacionan con la composición mineral de las rocas, las cuales tienen un papel muy importante, debido a que otorgan las principales características químicas al agua subterránea, estos factores están regidos por leyes de la cinética y la termodinámica. En

hidrogeoquímica se determina por lo general las facies dominantes en una región, es decir, la familia de agua que se obtiene con las concentraciones químicas de los principales iones (Fagundo et al. 1990). Cuando tenemos un aumento en los sólidos totales disueltos en la dirección de flujo del agua subterránea, también aumenta la facie anicónica evolucionando de un agua bicarbonatada, a sulfatada y finalmente clorurada. Cuando hay disminución en oxígeno disuelto y CO_2 , se producen cambios en el potencial de óxido reducción, pasa de positivo a negativo, los pH son ácidos y pasan a básicos. En zonas de recarga los procesos de disolución son comunes y en zonas de descarga, tenemos procesos de precipitación de minerales.

Los procesos como la erosión, cementación, diagénesis, disolución de las rocas y minerales, no son más que manifestaciones de la interacción con el agua subterránea (Tóth 1999).

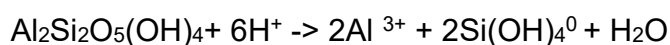
2.2.1 Procesos hidrogeoquímicos. Desde sus primeros contactos con el medio geológico, el agua natural está sometida a una serie de procesos geoquímicos que influirán en su calidad y le otorgan una huella química, sus aniones, cationes y elementos traza que nos permite clasificarla en familias de agua; así como, identificar el tipo de rocas por donde ha fluido y que tipo de procesos ha llevado a su evolución (Fenzl, 1988).

2.2.2 Disolución y precipitación de minerales. La composición del agua subterránea depende en gran medida de procesos como la dilución y precipitación de minerales (esto implica cambios de fase de especies disueltas en el agua hacia especies precipitadas en los sedimentos). Desde su infiltración en el subsuelo, el agua tiene un fraccionamiento iónico que otorga una evolución química, la cual es descrita por Chevoratev en 1995, quien compiló los análisis químicos de más de 9,719 muestras de agua subterránea y 3,364 núcleos de diferentes partes del mundo como Europa, Australia, Estados Unidos, Rumania, Venezuela, Asia, Canadá, encontrando que la evolución del agua inicia como a continuación se describe:

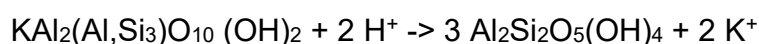


2.2.3. Profundidad y Tiempo. Las minerales más importantes y abundantes en los acuíferos son: calcita, dolomita, halita, yeso, aragonita, anhidrita. Estos minerales aportan los iones más importantes en las aguas naturales como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (Toth, 1999).

2.2.4. Hidrólisis. Los procesos de hidrólisis contribuyen en la formación de nuevos minerales, consiste en la descomposición de un mineral por los iones H_3O^+ y/o OH^- . Estas reacciones pueden desarrollarse en el medio hidrotermal (durante la formación de un depósito mineral) o como procesos exógenos (bajo condiciones atmosféricas). El intemperismo de los silicatos, constituyen el 80% de los minerales que componen la corteza terrestre; esto se debe fundamentalmente a las reacciones de hidrólisis, donde se liberan iones Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , entre otros. Un factor que influye directamente, es el clima a través de los parámetros de la humedad y temperatura por ejemplo en condiciones de humedad y calor la hidrólisis de una arcilla como caolinita y la formación de gibsita y en climas áridos la arcilla predominante será del tipo illita-esmectita.



Caolinita



Illita

Caolinita

(Appelo y Postma, 1993)

2.2.5. Procesos de mezcla. Es la representación de cualquier mezcla dispersiva entre dos o más miembros extremos a lo largo de una línea de flujo ó aguas

bombeadas de diferentes zonas hidrogeológicas (acuíferos, acuitardos) o por combinación de cuerpos de agua superficial (lagos, ríos, océanos) con el agua subterránea. Los miembros extremos aportan diferentes fracciones de su composición a las aguas que se encuentran acotados entre éstos (Genereux *et al.* 1996; Ramos *et al.* 2004).

2.2.6. Adsorción física, Absorción e intercambio iónico. La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida), como los minerales y sustancia orgánica, que al estar en contacto atraen moléculas de agua o partículas con deficiente carga iónica de forma superficial a este proceso, también es conocido como adsorción física o de Van der Waals por la debilidad entre la unión del adsorbente y el adsorbido.

El proceso de absorción, es aquel, en el cual las moléculas o átomos de una fase interpenetran, casi uniformemente en los de la otra fase como puede ser los minerales arcillosos y las sustancias orgánicas (Fenzl, 1988; Morell, 1997).

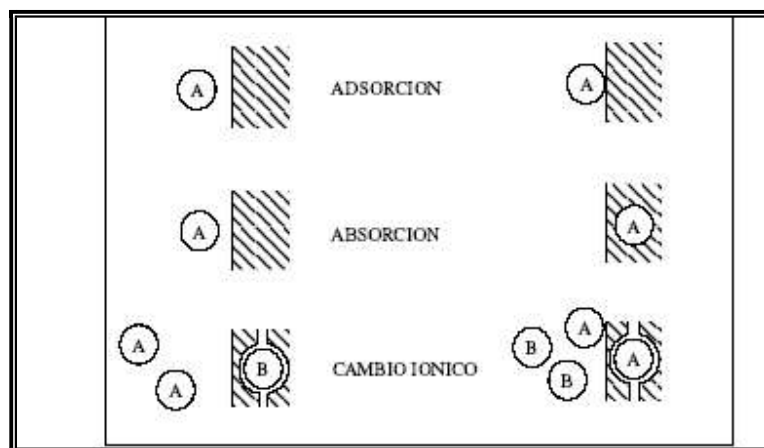
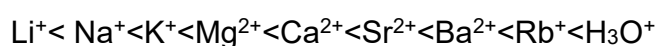


Figura 9. Procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico (Tomado de Appelo y Postma, 1993).

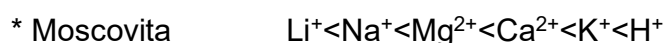
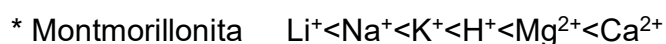
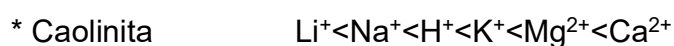
El proceso de intercambio iónico, es un cambio de una sustancia o ión por otra sobre la superficie de un sólido. Este fenómeno, es muy común en materiales geológicos sedimentarios con presencia de arcillas, las cuales tienen partículas de tamaño coloidal con la capacidad de intercambiarse por absorción en la superficie, debido a que se generan cargas eléctricas que interactúan con el agua. Los sitios cargados, adquieren grupos OH^- que quedan adsorbidos entre la superficie del mineral y otras capas de cationes y aniones en la zona adyacente con los grupos OH^- donde se establecerá una carga neta, que puede ser negativa o positiva, dependiendo de las condiciones ácido-base en el medio (Parks, 1976; Morell, 1997).

La capacidad de intercambio iónico depende del tipo de arcillas, es más elevado en tamaños finos, por ser mayor la superficie específica esta capacidad depende de la estructura, por ejemplo en el caso de la Montmorillonita todos los cationes situados dentro de la estructura son intercambiables, pero en la Illita, no son tan fácilmente de intercambiar por su estructura que forma parte de una red. Así mismo, el tamaño de radios iónicos traen consigo una disminución gradual de la capacidad de intercambio en las arcillas (Fenzl, 1988; Morell, 1997).

Existen diferentes series de selectividad de intercambio de los iones como por ejemplo, la de Schoeller:



Esta serie no siempre se cumplen y depende de la influencia de otros iones presentes en el agua y de factores fisicoquímicos como la temperatura y pH. Otros ejemplos de intercambio iónico para las arcillas son las siguientes:

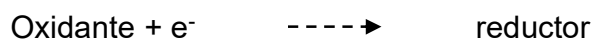


2.2.7. Oxido reducción. Las reacciones de óxido-reducción o REDOX son aquellas en las que está involucrado un cambio en el número de electrones

asociado a un átomo determinado, cuando este átomo o el compuesto del cual forma parte se transforman desde un estado inicial a otro final con liberación de energía.

En el agua subterránea, este proceso ocurre por la presencia de microorganismos y/o de ciertos iones y sustancias como Fe^{3+} , Mn^{3+} , SO_4^{2-} , H_3O^+ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

El potencial redox, consiste en que las sustancias oxidantes son capaces de fijar electrones, mientras que las reductoras los ceden esta relación que define el equilibrio cuantitativo está dado por la ecuación siguiente:



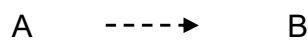
Sin embargo, como los electrones no pueden existir en estado libre en solución, la reacción tiene que ser completa. Para que un oxidante pueda fijar los electrones, es necesaria la presencia de un reductor que sea capaz de cederlos. En la práctica, es preciso contar con la actuación de los sistemas redox para producir una reacción química.

En los modelos hidrogeoquímicos de especiación, desarrollados en las últimas décadas, esta variable juega un papel fundamental en la determinación de la calidad de las aguas subterráneas (González et al. 2003).

2.2.8. Cinética y equilibrio químico. El estudio de la composición química de las aguas subterráneas está controlado por dos leyes; las leyes de equilibrio y las de cinética química para entender la interacción agua –sólido (Appelo y Postma, 1993).

Con las leyes de cinética química se estudia los mecanismos de reacción en la interacción agua-roca en un sistema acuífero; así como, los mecanismos utilizados en el paso de un estado a otro y el tiempo que tarda esta transición. En

estas reacciones pueden ser muy simples, donde de un compuesto A se transforma en B; en donde se definirá la velocidad de reacción por la siguiente expresión:



$$v = -d(A)/dt$$

Donde v es la velocidad de la reacción, (A) es la variación del compuesto con respecto al tiempo, las unidades dependen del tipo de la reacción por ejemplo pueden ser en mol, L⁻¹ s⁻¹. Para la concentración del reactivo (A) que disminuye con el tiempo, la velocidad será negativa, pero para el producto (B) que aumentando con el tiempo, será positiva lo cual lo podemos representar como:

$$v = -d(A)/dt = d(B)/dt$$

A esta variación se le conoce como orden de reacción, donde la velocidad de reacción varia con la concentración de una de las especies reaccionantes.

$$V = k(A)^\alpha(B)^\beta(C)^\delta \quad n = \alpha + \beta + \delta$$

Donde la orden de reacción será α para la especie A, con respecto a B será β y respecto a C le corresponde δ y el coeficiente k se refiere a la constante de velocidad específica que es igual a la velocidad de reacción cuando la concentración de todas las especies es igual a uno (Appelo y Postma, 1993).

Esta velocidad de reacción aumenta exponencialmente como lo describe la ecuación de Arrhenius.

$$k(T) = A_0 e^{-E_a/RT}$$

Donde A₀ es el factor pre-exponencial

E_a: energía de activación

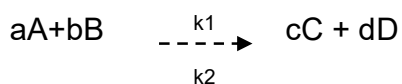
R constante de los gases

T: temperatura en K.

Cuando en el equilibrio químico, las concentraciones de cada una de las sustancias reactivos y productos las cuales se mantienen constantes sin variar con el tiempo entonces la reacción es estable y se dice que alcanzado su equilibrio,

otro caso es cuando las reacciones son reversibles cuando los reactivos forman productos; y a su vez estos forman nuevos reactivos .

Este equilibrio, está regido por la ley de acción de masas y se puede entender con una ecuación general como:



“La velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las masas activas de las sustancias reaccionantes”.

Partir de esta ecuación podemos obtener su velocidad de reacción en los dos sentidos (directa e inversa).

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b \quad \text{y} \quad v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

y en un estado de equilibrio las velocidades de ambas reacciones se iguala $v_1 = v_2$ obteniendo

$$k_1 [A]^a[B]^b = k_2 [C]^c[D]^d$$

$$K_{eq} = \frac{k_1 [C]^c [D]^d}{k_2 [A]^a [B]^b}$$

donde:

k_1 y k_2 dependen de la temperatura y siendo los coeficientes de velocidad

K_{eq} constante de equilibrio

[] Actividad química de las especies (reactivos y productos)

AyB sustancias reactivos

CyD sustancias productos de reacción

a, b, c y d: cantidad de moles de reactivos y productos.

Esta ley de acción de masas es aplicable en reacciones de disolución como en precipitación de los minerales y es utilizada para el cálculo de diferentes parámetros hidrogeoquímicos como las constantes de solubilidad de minerales, estado de saturación e índices de saturación.

Para calcular estos parámetros hidrogeoquímicos es necesario considerar la actividad de las especies que se encuentran en el agua y sus concentraciones así que se debe calcular las actividades de las mismas a partir de estas concentraciones.

$$[i] = \gamma_i(i)$$

Donde:

$[i]$: actividad del ion i.

γ : coeficiente de actividad del ion

(I): concentración del ion i (mol/kg H₂O)

Entonces, si la solución es muy diluida, la actividad es aproximadamente igual a la concentración de la solución, pero cuando aparecen otros iones esto no se cumple y el coeficiente de actividad se calcula usando la teoría electrostática de Deybe-Hücker (Lewis y Randall, 1961).

$$I = 1/2 \sum m_i Z_i^2$$

I: fuerza iónica

Z_i: carga del ion i

m_i: concentración molar del ion i (mol/L)

A partir de la fuerza iónica han desarrollado diferentes ecuaciones para el cálculo del coeficiente de actividad la más aplicada es la de Deybe-Hückel:

para $I < 0.5$

$$\log i = -A Z_i^2 I^{1/2} / (1 + a_i^0 B_0 I^{1/2})$$

y cuando $I \sim 0.5$ la ecuación es

$$\log i = -A Z_i^2 [I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) - 0.031]$$

A y B: coeficiente dependiente de la temperatura

a_i⁰: diámetro eficaz del ion

log i: coeficiente de actividad del ion

Cuando tenemos las actividades de los iones en solución podemos conocer el estado de saturación(S,) para el agua subterránea con respecto a un mineral, con la ecuación siguiente:

$$S= IAP/Keq$$

Donde

IAP: es el producto de las actividades de las especies presentes.

Keq: es la constante de equilibrio.

Como las aguas normalmente no están en equilibrio se determina su estado de saturación con respecto a los índices de saturación de los minerales.

$$IS= \text{Log } IAP/Keq$$

Y con esto se define que para

IS=0 se encuentra en equilibrio el mineral

IS> 0 se indica una sobresaturación

IS< 0 se define una condición de instauración.

Este estado de saturación es muy importante, debido a que con ellos podemos identificar en qué sentido ocurre la reacción al interactuar agua roca en un acuífero.

2.3 Modelación Hidrogeoquímica

La modelación hidrogeoquímica, se basa en principios físico-químicos que se aplican para la interpretación del origen y funcionamiento de los sistemas hidrogeológicos, por medio de la construcción teórica y conceptual de modelos que engloba el conjunto de reacciones termodinámicas, las cuales, son responsables de la composición química del agua subterránea.

La modelación directa y la modelación inversa son dos tipos de modelos hidrogeoquímicos, en donde se aplican los principios físico-químicos para describir las reacciones que ocurren en el sistema hidrológico (Parkhurst *et al.*, 1980). La primera, predice la composición del agua y la transferencia de masa que puede

resultar de reacciones químicas hipotéticas; mientras que la segunda, se define como la transferencia de masas a partir de datos químicos, isotópicos y mineralógicos observados intentando explicar el significado de un conjunto de datos hidrogeoquímicos e identificar de forma cuantitativa la reacciones hidrogeoquímicas que dan origen a dicha composición (González-Hernández, 2003).

Los cálculos comienzan con la composición inicial del agua, a partir de la cual, se realiza una especiación para obtener los índices de saturación presentes en la solución, su composición que determina la distribución de las especies presentes en la solución, su composición y actividad termodinámica; así como, el estado de saturación de la solución con respecto a las distintas fases minerales. Finalmente, se calcula con códigos numéricos la transferencia de masa entre una fase sólida y la fase acuosa en equilibrio, este proceso de interacción agua-roca es reversible. Como resultado de la modelación se obtiene la composición del agua, de la roca con la que reacciona en el sistema en equilibrio (evolución composicional) y las solubilidades de los minerales; así como, la transferencia de masa entre distintas fases. Una manera de ejemplificar este proceso es con la siguiente ecuación.

$$\text{Agua inicial} + \text{reactivos} = \text{agua final} + \text{productos}$$

Agua inicial es la composición del agua en el punto origen, el reactivos es el medió rocoso con el que interactúa, el agua final y los productos son el resultado de los procesos de interacción con el lecho rocoso.

2.3.1 Modelos geoquímicos de especiación en el agua subterránea

Una de las características más destacables de los medios subterráneos es la coexistencia e interacción de las fases sólida, líquida y gaseosa. La importancia de esta interacción desde el punto de vista de los estudios hidráulicos e

hidrodinámicos de subsuelo, se circunscribe a la distribución y conectividad de la porosidad y a las relaciones de viscosidad y densidad entre las diferentes fases.

La composición química del agua es el resultado de una compleja interacción entre procesos físicos y químicos que tienen lugar a lo largo del flujo, principalmente la interacción química con minerales, gases y materia orgánica y la mezcla con otras aguas debido a la dispersión y la difusión (Appelo y Postma, 1993; Walraevens, 2000). En general la composición de una agua subterránea puede trazarse a lo largo de una línea de flujo, desde el punto de muestreo hasta la zona de recarga.

Los cambios de composición en una solución acuosa como resultado de su flujo en un medio poroso subterráneo fueron reconocidos y puestos de relieve por Chebotarev (1955), que en su extensa contribución determinó la secuencia evolutiva de las aguas naturales. Esta secuencia evolutiva dio origen y a la clasificación de facies hidroquímicas desarrollada por Back (1961, 1966), que rápidamente se convirtió en uno de los métodos de mayor aplicación en la diferenciación de tipos de agua aplicado a estudios hidrogeológicos.

La aparición del trabajo de Chebotarev (1955), es casi contemporáneo a la introducción del uso de la aplicación de conceptos químicos a ambientes naturales, inicialmente empleada para el agua de mar, a partir del trabajo clásico de Sillen (1961). No demoró mucho en incorporarse el enfoque del equilibrio termodinámico a este mismo sistema (Garrels y Thompson, 1962; Mackenzie y Garrels, 1966) y su posterior aplicación a otros sistemas multifásicos en trabajos que abrieron un nuevo campo de aplicación, especialmente los desarrollados por Garrels y Christ (1965) y Garrels y Mackenzie (1967). Posteriormente los conceptos de equilibrio se extendieron también a ambientes hipersalinos (Hardie y Eugster, 1970; Eugster y Jones, 1979).

Sería demasiado largo continuar enumerando los trabajos importantes en los que la aplicación del concepto de equilibrio permitió desarrollar un marco teórico adecuado para la comprensión de gran parte de los procesos naturales que involucran la interacción entre fases sólidas, acuosas y gaseosas. Como resultado de esos trabajos, en la década de 1970 comenzó a difundirse la utilización de modelos hidrogeoquímicos, en gran parte gracias a la aparición de los primeros programas de computación que permitieron simplificar los cálculos de equilibrio, en especial el código WATEQ (Truesdell y Jones, 1974). La evolución de estos códigos dio lugar a otros mundialmente conocidos tales como MINEQL (Westall et al., 1976), BALANCE (Parkhurst et al., 1982), PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), MINTEQ (Felmy et al. 1984), NETPATH (Plummer et al., 1991), PHREEQC 2.0 (Parkhurst y Appelo, 1999) y otros de menor difusión desarrollados localmente por grupos de investigación de todo el mundo. El desarrollo de ecuaciones de aplicación a soluciones súper concentradas (salmueras) por Pitzer (1973) permitió también el desarrollo de modelos para este tipo de sistemas, tales como PHRQPITZ (Plummer et al., 1988).

En la última década, el rápido crecimiento de la capacidad de cálculo de los ordenadores, combinados con el desarrollo de modelos analíticos cada vez más sofisticados para sistemas hidrogeoquímicos, ha facilitado el acceso de numerosos hidrogeólogos a la modelación hidrogeoquímica, convirtiéndola en una herramienta de gran utilidad, no únicamente para el científico teórico, sino para el profesional que debe contrastar hipótesis sobre el funcionamiento de su medio. El único requisito es disponer de una formación química sólida para entender el origen y la evolución hidrogeoquímica de los acuíferos.

Si bien casi todos los modelos existentes son esencialmente modelos de equilibrio que podrían aplicarse a cualquier tipo de solución acuosa, es el campo de la hidrogeología donde mayor difusión han alcanzado fundamentalmente debido a que a favor de la relativa lentitud del flujo subterráneo, es en estos sistemas en donde los conceptos de equilibrio pueden ser utilizados en forma más válida. Por

este motivo, más de una década después de la aparición de uno de los códigos de modelación hidrogeoquímica más difundidos y utilizados, el PHREEQE (Parkhurst et al., 1980), surgieron los modelos que incorporan la posibilidad de simular el transporte unidimensional de solutos en agua subterránea, en primer término con el código PHREEQM (Nienhuis et al., 1988), seguido por la primera versión del PHREEQC en 1995 (Parkhurst, 1995).

2.10 Modelación Inversa

Se define como la transferencia de masas a partir de datos químicos, isotópicos y mineralógicos observados, que intenta explicar el conjunto de datos hidrogeoquímicos e identifica la forma cuantitativa las reacciones hidrogeoquímicas que dan origen a dicha composición (González-Hernández, 2003)

Esta es utilizada principalmente para definir el tipo de procesos que ocurren entre dos puntos que se consideran como un punto inicial y un punto final, el balance de masas nos da un panorama de que procesos fisicoquímicos se pudo llevar a cabo para obtener nuestra concentración final representada con la siguiente ecuación (Apers y Nordstrom, 1999).

$$\begin{bmatrix} \frac{\text{moles Si}}{\text{mol albita}} \\ \frac{\text{moles Si}}{\text{mol albita}} \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\text{moles Si}}{\text{mol sericita}} & \bullet & \bullet & \bullet \\ \frac{\text{moles Al}}{\text{mol sericita}} & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \\ \bullet & \bullet & \bullet & \bullet \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{\text{moles albita}}{\text{kg H}_2\text{O}} \\ \frac{\text{moles sericita}}{\text{kg H}_2\text{O}} \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\text{moles Si}}{\text{kg H}_2\text{O}} \\ \frac{\text{moles Al}}{\text{kg H}_2\text{O}} \\ \bullet \\ \bullet \\ \bullet \end{bmatrix}$$

BIBLIOGRAFÍA

- Apello CA, Postma D, 1996. Geochemistry, groundwater and pollution, A. A. Balkema, Rotterdam, 536.
- André L., M. Franceschi., P. Pouchan., O. Atteia, 2004, Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin. *Journal of Hydrology* 305,40-60.
- Bögli A., 1980. *Karst Hydrology and Physical Spelogy*. Springer. Berlin, 270 pp.
- Cardona-Benavides, A., 1990. Caracterización físico-química y origen de los sólidos disueltos en el agua subterránea en el Valle de San Luis Potosí: su relación con el sistema de flujo: México, Universidad Autónoma de Nuevo León, Tesis de Maestría, 97 p.
- Carrillo M., M., 1981, Contribución al estudio geológico del Macizo Calcáreo el Doctor, Estado de Querétaro: Univ. Nal. Auton. México, *Rev. Inst. Geol.*, V5, No. 1, 25-29.
- Carrillo-Rivera, J. J., Clark, I.D. y Fritz P., 1992, Investigating recharge of shallow and paleo-groundwaters in the Villa de Reyes basin, SLP, Mexico, with environmental isotopes: *Applied Hydrogeology*, 1, 35-48.
- Carrillo-Rivera, J. J., Cardona-Benavides, A., Moss, D., 1996, Importance of the vertical component of groundwater flow: a hydrochemical approach in the valley of San Luis Potosí, México: *Journal of Hydrology*, 185, 23-44
- Carucci Valentina, Petitta Marco, Aravena Ramon, 2012. Interaction between shallow and deep aquifers in the Tivoli Plain (Central Italy). Enhanced by groundwater extraction: A multi-isotope approach and geochemical modeling. *Applied Geochemistry*, 27, 266-280pp.
- Chebotarev 1955. Metamorphism of natural waters in the crust of weathering, *Geochimical et cosmochimica acta*, vol.8, 22-48 pp.
- Choi Byoung-Young, Kim Hyeon-Jung, Kim, Kangjoo Seok-Hwi Kim, Jeong Hwa-Jin, Eungyu Park, Seong-Taek Yun, 2007. Evaluation of the processes affecting vertical water chemistry in an alluvial aquifer of Mankyeong Watershed, Korea using multivariate statistical analyses. *Environ Geol.* DOI 10.1007/s00254-007-0820-9.
- Consejo de Recursos Minerales (CRM), 1992, *Geológico–Mineral del estado de San Luis Potosí*: Pachuca, Hidalgo: México, Copyright, 218pp.
- Comité Técnico del Agua Subterránea (COTAS) y Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), 2005, Estudio técnico respecto a las condiciones geohidrológicas y sociales del acuífero 2411 “San Luis Potosí” en el Estado de San Luis Potosí: Comité Técnico de Agua Subterránea del Acuífero del Valle de San Luis Potosí, reporte, 74 p.
- Dreybrodt, W., 1988. *Processes in Karst Systems. Physics, Chemistry and Geology*. Springer. Berlin, 288 pp.
- Dixon, W., Chiswell, B., 1992, The use of hydrogeochemical section to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland, Australia, *J. Hidrol.* 130, 299-338.

- Erlich, H.L. (1998). Geomicrobiology its significance for geology. *Earth-Sc Rev.*45:45-60.
- Fagundo J.R, P Gonzales, S. Jiménez, M. Suárez, Facundo-Sierra, A Gonzáles, E. Romero, D.Orihuela (2002). Procesos Geoquímicos Naturales e Inducidos por el Hombre en Acuíferos Kársticos Costeros. Caso de estudio: Sector Hidrogeológico Güira-Quivicán (Cuenca Sur de La Habana). *Revista Latinoamericana de Hidrogeología* (2): 71-79.
- González P; Fagundo J.R; Rodríguez M.; Suárez M; Melián C; (2004), Aplicaciones de la cinética en la hidrogeología y el medio ambiente. Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Vol. 5. ISBN 959-7136-24-4.
- Genereux D; Wood S J; Pringle C M; (1996) Chemical mixing model of streamflow generation at La Selva Biological Station, Costa Rica. *Journal of Hydrology* 199 319-330.
- Gómez J.B., L.F. Aunqué, M.J. Gimeno, 2008. Sensitivity and uncertainty analysis of mixing and mass balance calculations with Standard and PCA-based geochemical codes. *Applied Geochemistry* 23, 1941-1956 pp.
- Hereford G., Keating H., Guthrie Jr D., Chen Zhu. 2007, Reactions and reaction rates in the regional aquifer beneath the Pajarito Plateau, north-central New Mexico, USA. *Environ Geol* 52:965-977.
- Helgeson, H.C., Brown, T.H.; Nigrini, A y Jones, T.A. 1970, Calculations of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions, *Geochim. Cosmoch. Acta*, 34, 569-592.
- Hidalgo- Carmen., Cruz-Sanjulián, J. 2001, Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza Basin, Southern Spain), *Applied Geochemistry* 16, 745-758.
- Hülya Boyacioglu, Hayal Boyacioglu. 2007 Water pollution sources assessment by multivariate statistical methods in the Tahtali Basin, Turkey. Springer pp.
- Laaksoharju Marcus, Skarman Christina, Sharman Eric, 1999. Multivariate mixing and mass balance (M3) calculations, a new tool for decoding hydrogeochemical information. *Applied Geochemistry* 14, 861-871 pp.
- Lazhar Belkhir, Abderrahmane Boudoukha, Lotfi Mouni, Toufik Baouz, 2011. Statistical categorization geochemical modeling of groundwater in Ain Azel plain (Algeria). *Journal of Africa Herat Sciences* 59, 140-148 pp.
- Lee ES, Krothe NC, 2001, A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers: *Chem. Geol.* 179:129–143.
- Maya M. Victor, 2009. La demanda de agua en la ciudad de México. Universidad Autónoma de la Ciudad de México; Centro Histórico Comunicaciones y cultura de la UACM
- Morelli (1997) Procesos de transferencia de masa. Curso avanzado de contaminación de aguas subterráneas, monitoreo, evaluación, recuperación. Volumen 1, pág. 1.85-1.140.
- Odden W, Kvalheim O.M, 2000. Application of multivariate modelling to detect hydrocarbon components for optimal discrimination between two source rock types. *Applied Geochemistry* 15, 611-627 pp.

- Parkhurst DL, Apello CAJ 1999, User guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report: 99-4259.
- Petitta Marco, Primavera Paolo, Taccimei, Aravena Ramon; 2010. Interaction between deep and shallow groundwater systems in areas affected by Quaternary tectonics (Central Italy): a geochemical and isotope approach. Springer-Verlag.
- Plummer, L.N., Back, W., 1980, The mass balance approach: application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems, *Am. J. Sci.* 280,130-142.
- Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Fleming, G.W. y Dunkle, S.A, 1988, PHRQPITZ, a computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines. U.S.G.S. Water resour. Invest., 88-4153, 310 págs.
- Plummer, L.N., Busby, J.F., Lee, RW., Hanshaw, B.B., 1990, Geochemical modeling of the madison aquifer in parts of montana, Wyoming, and South Dakota. *Water Resour. Res.* 26, 1981-2014.
- Ramos-Leal J, Martínez Ruiz V, Rangel- Méndez J, Alfaro de la Torre M, 2007 Hydrogeological and mixing process of waters in aquifers in arid regions: a case study in San Luis Potosí Valley. *Mexico Environ Geol* 53,325-337.
- Ramos-Leal, JA, López-Loera, H, Martínez-Ruiz VJ, Aranda-Gómez JJ (2007). Sucesión de eventos y geometría de la parte central del acuífero del graben de Villa de Reyes San Luis Potosí, México. Inferida a partir de datos Geoeléctricos, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* V-24 pag. 31-40.
- Salman S.R., Abu Ruka'h Y.H, 1998 Multivariate and principal component statistical análisis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan. *Eviromental Geology* 38(3) pag. 265-270.
- Skalbeck John D; Shevenell Lisa; Widmer C. Michel; 2001. Mixing of termal and non-thermal waters in the Steamboat Hills area, Nevada, USA. *Geothermics* 31, 69-90pp.
- Stetzenbach Klaus J., Farnham Irene M., Hodge Vernon F. and Johannsson Kevin H., 1999 Using multivariate statical análisis of groundwater major cation and trace element concentrations to evaluate groundwater flor in a regional aquifer. *Hydrological Processes* 13,2655-2673 pp.

3. METODOLOGÍA

3.1 Introducción

El estudio de la evolución del agua subterránea es una tarea interdisciplinaria donde se logra una mejor percepción de lo que sucede en la evolución del agua subterránea durante su trayectoria.

Por este motivo esta metodología VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling), surge como una necesidad de estudiar los acuíferos de forma interdisciplinaria es decir apoyándonos de un número de herramientas fundamentadas en geología, química, física, hidrología, entre otras.

La finalidad que se busca con esta metodología es obtener modelos representativos con las características evolutivas del acuífero en estudio.

La metodología que se presenta a continuación, es la principal utilizada en el desarrollo de este trabajo, pero es susceptible a mejoras y utilizarla como parte de estrategias de modelación.

3.2 Desarrollo de la Estrategias Modelación Hidrogeoquímica en Ambientes Naturales

La implementación de las estrategias de modelación hidrogeoquímica se realizó en tres ambientes naturales: 1) zona cárstica, 2) zona volcánica y 3) zona sedimentaria (Moran-Ramírez y Ramos Leal, 2014; Moran-Ramírez et al. 2016, Moran-Ramírez et al. 2016).

La evaluación del agua subterránea es una tarea compleja por la propia naturaleza del recurso natural.

En el estudio propuesto se utilizará el software PHREEQC (Parkhurst *et al.*, 1980) el cual se basa en un modelo de asociación de iones acuosos y tiene capacidad para especiación y posterior cálculo de los índices de saturación siendo esto una modelación directa. Otro paso será una modelación inversa con este mismo software, en un sistemas natural, esta modelación se basa en el principio

de conservación de la materia y lo que se pretende interpretar son las reacciones químicas ocurridas durante la evolución del agua subterránea entre dos puntos, en nuestro caso será entre una muestra real y una virtual, esta información debe ser complementada con la geología de los sitios de estudio para la mejor interpretación de dichos procesos.

La metodología VISHMOD que se utiliza es similar a la aplicada en los modelos de flujo y transporte en agua subterránea.

Como se muestra en la siguiente figura 1, se define un propósito, se establece un modelo conceptual, se utilizan modelos numéricos, se selecciona un código numérico, el modelo es alimentado con datos reales, desarrollo de la modelación, calibración y verificación de resultados con datos reales.

La estrategia de modelación hidrogeoquímica en ambientes naturales se detallaran por etapas:

1) Modelo hidrogeológico conceptual

Cualquier área de estudio, debe tener un sistema modelo hidrogeológico conceptual en el que se muestran los diferentes flujos, materiales geológicos y estructuras (pliegues y fallas), zonas de mezclas, zonas de recarga y descarga. El modelo conceptual debe ser consistente con los posibles procesos hidrogeoquímicos que se realizan en el área de estudio. Este modelo también dará pautas para establecer un modelo hidrogeoquímico para explicar la evolución de las aguas subterráneas.

2) Caracterización hidrogeoquímica

Antes de iniciar el análisis e interpretación de datos, es muy importante para comprobar la calidad de estos, el balance iónico de los datos químicos en los que se debe tener un error de menos de 10%.

En esta etapa con los datos químicos se utiliza para generar diagramas de Piper, mapas de distribución de los parámetros hidrogeoquímicos y diagramas Mifflin, Gibbs, para definir familias, los sistemas de flujo y procesos geoquímicos. Los

diagramas de dispersión también se generan para identificar miembros extremos y definir el tipo de mezcla binaria o ternaria con el uso de elementos conservativos, para disminuir la incertidumbre. La caracterización hidrogeoquímica proporciona elementos para construir el modelo conceptual del sistema hidrogeológico y tener la información suficiente para el modelado hidrogeoquímico.

3) Modelación Directa

El agua subterránea que fluye en los materiales geológicos aumenta la composición química aniones y cationes los cuales forma mineral. Para determinar si los minerales en el precipitado del agua, se disuelven o se encuentran en equilibrio, se obtienen índices de saturación ($SI = \log IAP / K$) con los minerales que son factibles a estar presentes en el agua, esto se hace a través del modelado directo de datos químicos, calculados con modelos numérico en este trabajo se utilizó PHREEQC (Parkhurst y Apello, 1999).

4) Miembro Extremos (EM)

EM son identificados durante esta etapa, que puede estar basado en gráficos de dispersión de elementos conservadores o trazadores (Cl, Sr, B, Li, Br, F, Ba, isótopos), teniendo en cuenta las concentraciones mínimas y máximas en el sistema. En otros casos se aplican técnicas de análisis multivariado (Laaksoharju et al., 1999).

5) Identificación de Mezclas y Modelo Hidrogeoquímico

Se basan en el gráfico de dispersión de trazadores o elementos conservadores (es decir, los que no reaccionan químicamente durante la evolución de las aguas subterráneas), los miembros extremo (ME) se identifican, en el caso de una mezcla binaria son dos miembros y un ternaria son tres diferentes tipos de agua (Fig. 2,1a y b), es decir que han tenido una evolución distinta (f1, f2 y f3); las

muestras que se encuentran acotadas por las líneas entre los miembros extremos se consideran como fracciones de mezcla de los miembros finales. El sistema de muestra de agua se puede generar utilizando los tres miembros extremos, y se podrá observar la evolución de hidrogeoquímica en un acuífero. Una vez identificado el tipo de mezcla, se genera el modelo hidrogeoquímico conceptual. Este modelo debe ser coherente con el modelo hidrogeológico. Es aquí, donde se definirán en función de una mezcla ternaria simultánea o secuencial el cual se justificara con el modelo hidrogeológico.

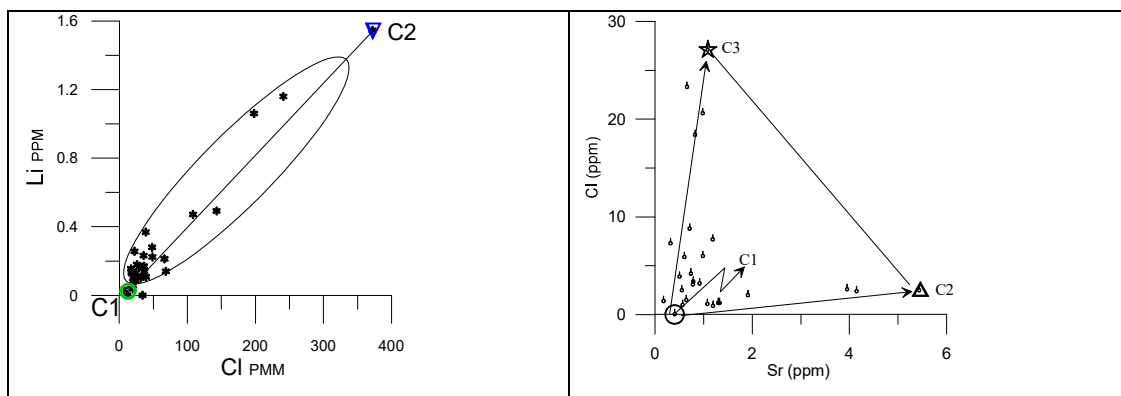


Figura 2.1. (a) Mezcla Binaria

(b) Mezcla Ternaria

6) Fracciones de mezcla

La composición química de cada muestra (Ecuación 1) representa el porcentaje de mezcla de los tres miembros de extremo en el sistema.

Cuando, f_t es la suma total de las tres fracciones de mezcla del ME, que se obtiene usando la ecuación de balance de masas (Ramos -Leal et al., 2007).

En la Ecuación 1, se iguala a 1:

$$f_t = f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (1)$$

Donde, f_1 es el ME con concentraciones más bajas en sus elementos conservativos, f_2 es el ME con altas concentraciones en uno de los elementos conservativos; f_3 es el ME con la concentración más alta de los elementos conservativos o una alta concentración en una de ellas

Para resolver la Ecuación 1 con tres variables desconocidas, se necesita un sistema de tres ecuaciones, para lo cual las concentraciones de los elementos conservativos del modelo de mezcla ternaria del ME se utilizan (ecuaciones 2 y 3).

$$f_t Cl_t = f_1 Cl_1 + f_2 Cl_2 + f_3 Cl_3 \quad (2)$$

$$f_t B_t = f_1 B_1 + f_2 B_2 + f_3 B_3 \quad (3)$$

Esto resulta en un sistema de tres ecuaciones con tres variables desconocidas.

Resolviendo para f_1 en la Ecuación 2:

$$f_1 = \frac{f_t Cl_t - f_2 Cl_2 - f_3 Cl_3}{Cl_1} \quad (4)$$

Sustituyendo f_1 en la Ecuación 1:

$$f_1 = \frac{f_t Cl_t - f_2 Cl_2 - f_3 Cl_3}{Cl_1} + f_2 + f_3 \quad (5)$$

Resolviendo para f_3 y simplificando

$$f_3 = \frac{f_t (Cl_2 - Cl_t) f_2 (Cl_2 - Cl_3)}{Cl_2 - Cl_3} \quad (6)$$

En la Ecuación 3 resolvemos para f_3 :

$$f_3 = \frac{f_t B_t - f_1 B_1 - f_2 B_2}{B_3} \quad (7)$$

Sustituyendo el valor de f_3 en la Ecuación 1 y simplificar:

$$f_3 = \frac{f_t B_t - f_1 B_1 - f_2 B_2}{B_3} + f_2 + f_3 \quad (8)$$

Resolviendo para f_1 y simplificar

$$f_1 = \frac{f_t (B_3 - B_t) f_2 (B_2 - B_1)}{B_2 - B_1} \quad (9)$$

Las fracciones de mezcla se calculan utilizando la ecuación 6 para f_3 y la ecuación 9 de f_1 .

La única solución para f_2 cuando $f_t=1$ se pueden obtener mediante la sustitución de f_1 y f_3 en la Ecuación 1:

$$f_2 = 1 - f_1 - f_3 \quad (10)$$

Utilizando la ecuación 7, 9 y 10, se obtienen las fracciones de mezcla de cada muestra del sistema.

7) Obteniendo Concentraciones a partir de las fracciones de mezcla

Dado un sistema con m muestras, la ecuación (1) se escribe:

$$\sum_{i=1}^3 f_{mi} = 1 \quad (11)$$

Donde m es el número de muestra, i es la concentración química del miembro extremo. La fracción de mezcla de cada uno de los miembros finales (f_{mi}), se multiplica por cada parámetro químico (a_{ni}) del miembro de extremo y su suma representa la composición química virtual (pH, Cl, Na, HCO₃, etc.,) de cada parámetro, de m muestra del sistema.

$$\sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{ni} \quad (12)$$

Por ejemplo, el vector V1 (muestra virtual 1), se obtiene cada parámetro, como se muestra en la ecuación 13. V2 y V3 para las muestras se muestran en las ecuaciones 12 y 13. Para la muestra n-ésimo (Vn) se obtiene por la ecuación 14, i es el elemento extremo (F₁, F₂ y F₃).

FMI, es la matriz de fracciones sistema de mezcla para cada elemento de extremo, i

Donde m es el número de muestra del sistema, n es los parámetros físicos y químicos del agua del elemento extremo.

$$V_1 = \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{1i} \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{2i} \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{3i} \dots \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{ni} \quad (13)$$

$$V_2 = \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{1i} \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{2i} \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{3i} \dots \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{ni} \quad (14)$$

$$V_3 = \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{1i} \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{2i} \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{3i} \dots \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{ni} \quad (15)$$

. . .
.
.

$$V_n = \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{1i} \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{2i} \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{3i} \dots \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{ni} \quad (16)$$

V_1 , V_2 , V_3 y V_n son vectores con la composición química de los tres miembros extremos.

$$V_{kj} = \sum_{k=i}^m \sum_{j=i}^n \sum_{i=1}^3 (f_{mi} a_{ni}) \quad (17)$$

En general, la composición química del sistema global se puede representar en la ecuación condensada 17.

Se obtiene la composición química de cada muestra en el sistema; esta composición resultante representa una composición química virtual que no tiene en cuenta la interacción agua-roca. Para esta se utiliza la modelación hidrogeoquímica.

8) primera calibración (Comparación de Datos reales vs composición química virtual).

La calibración puede realizarse cualitativa y cuantitativamente. El primero puede llevarse a cabo utilizando diagramas hidrogeoquímicas como Durov, Piper y Stiff, entre otros. Son utilizados comparando los datos reales y los virtuales y observando su comportamiento. La calibración cuantitativa del modelo con los datos reales se realiza mediante la obtención de un delta iónico, que es la diferencia entre sus parámetros. Esto nos permite observar si existen diferencias entre las composiciones químicas virtuales y los datos reales. En casos particulares, el delta iónico puede ser cercano a cero, lo que indica que la mezcla es el proceso dominante en la evolución química de las aguas subterráneas en el sistema. Cuando existe una diferencia entre estos dos (datos reales y virtuales) se realiza la modelación inversa para identificar los procesos evolutivos del agua subterránea y se modelara el resultado como una interacción agua-roca para algunos casos.

9) Modelo hidrogeoquímico de las muestras virtuales con interacción agua-roca.

Teniendo en cuenta los índices de saturación (SI) obtenidos a partir de los datos reales y que las fases minerales son consistentes con la geología del sistema hidrogeológico, la interacción roca-agua es modelada con los datos de composición virtual 1, obtenido a partir del modelo de mezcla. El resultado de este modelo, se obtiene una composición virtual 2, que considera la interacción con los principales minerales. La estabilidad de las fases minerales depende de las condiciones fisicoquímicas del sistema, utilizando diagramas de fase.

10) Segunda calibración (comparación de composición química reales vs composición química virtual 2)

El diagrama de Piper se utiliza de nuevo para comparar los datos reales y la composición química virtuales 2. Si existe un delta de iones, que sería indicativa de otros procesos. Normalmente, el modelado inverso se lleva a cabo entre dos muestras a lo largo de trayectorias de flujo del sistema, con un delta iónico diferente. Sin embargo, en esta metodología se lleva a cabo entre la muestra real y virtual para el mismo sitio. Los resultados de este modelado con interacciones agua-roca se compararon con los datos reales.

Las diferencias (deltas iónicas) de iones mayores entre las muestras reales y teóricas son graficadas en diagramas de dispersión para su el análisis e identificación de otros posibles procesos que estén ocurriendo en el medio. De existir tales diferencias se pasa a una cuarta etapa.



Figura 2.- Representación gráfica de la Metodología VISHMOD

Esta estrategia se aplica a diferentes áreas naturales con algunas variantes dependiendo de las características geológicas, mineralógica, hidrogeológica e hidrogeoquímicas de la zona de estudio como se detalla en los siguientes capítulos donde se aplica en un área de rocas carbonatadas, volcánica y kárstico.

The VISHMOD Methodology with Hydrochemical Modeling in Intermountain (Karstic) Aquifers: Case of the Sierra Madre Oriental, Mexico

4.1 Antecedentes

Este capítulo está basado en una publicación donde se desarrolla una nueva metodología nombrada como VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling). Fue publicado en la revista *Journal of Geography and Geology* en 2014.

Anexo I:

Moran-Ramirez J, Ramos-Leal J.A (2014) "The VISHMOD Methodology with Hydrochemical Modeling in Intermountain (Karstic) Aquifers: Case of the Sierra Madre Oriental, Mexico". *Journal of Geography and Geology*; 6(2): 132-144.

4.2 Introducción

En este trabajo se desarrolla una nueva metodología (VISHMOD) para el análisis y simulación de los sistemas hidroggeoquímicos, que a diferencia de otras, la metodología VISHMOD utiliza muestras virtuales, derivadas de las fracciones de mezclas obtenidas de los miembros extremos. Esta metodología puede ser aplicada para medios carbonatados y homogéneos. El caso de estudio donde esta herramienta fue probada se ubica en la Sierra Madre Oriental de México

4.3 Metodología

Se trabajaron con datos obtenidos en Marzo del 2010 con 24 muestras tomadas en manantiales y norias en el valle de San Felipe Orizatlan. Los manantiales se localizan en margas de la Formación Chicontepepec, en tanto que las norias están en el aluvi6n. Todas las muestras fueron colectadas en botellas de 60 ml de polietileno (HDLP). El balance i6nico de los datos qu6micos tuvo un error menor al 10%.

En este caso de estudio, la metodolog6a VISHMOD se aplica en un acuífero carbonatado del Valle de San Felipe Orizatlan en el Estado de Hidalgo (VSFO). A continuaci6n se describe brevemente la metodolog6a. Primero se realiza una caracterizaci6n hidrogeoqu6mica del agua subterr6nea, con ayuda de diagramas como Piper, Mifflin, dispersi6n, distribuci6n, se identifican familias y principales procesos evolutivos. Con modelaci6n directa, se conocen los 6ndices de saturaci6n de minerales presentes. Por medio de miembros extremos, se identifican y se obtienen las fracciones de mezcla, las cuales son usadas para obtener las concentraciones Virtuales 1. Se realiza la calibraci6n al comparar los resultados con el valor real obtenido a partir de muestras de campo y el virtual obtenido a partir de tres miembros extremos. Si la diferencia i6nica (delta i6nico) es muy grande se aplica interacci6n agua roca y se obtiene la concentraci6n Virtual 2; y se realiza de nuevo la calibraci6n. Si el delta i6nico es muy cercano a cero, termina el proceso.

4.4 Conclusiones:

El modelo de mezcla gener6 la primera aproximaci6n a la composici6n qu6mica virtual del agua subterr6nea; sin embargo, hay diferencias (delta i6nico) con la composici6n qu6mica real, que est6n asociados a otros procesos fisicoqu6micos como la interacci6n agua roca, disoluci6n, precipitaci6n de minerales.

Con la modelación directa, y la mezcla con interacción agua roca se redujo notablemente las diferencias del delta iónico con la composición química real.

De acuerdo a estos resultados la metodología VISHMOD resultó ser una excelente herramienta para identificar y simular los procesos de mezcla con interacción agua roca, precipitación, disolución de minerales que ocurren en los acuíferos carbonatados de la región.

VISHMOD methodology to understand mixing processes by water-rock interaction in karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico

5.1 Antecedentes

Este capítulo está basado en una publicación donde se aplica la metodología VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling) en una zona karstica. Aceptada en Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.

Anexo II:

Janete Moran-Ramírez, José Alfredo Ramos-Leal, Francisco Martín-Romero, German Santacruz-De León, Briseida López-Álvarez, Simón Eduardo Carranco-Lozada¹, Rosa María Fuentes-Rivas. VISHMOD methodology to understand mixing processes by water-rock interaction in karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.

5.2 Introducción

En este trabajo se estudia la evolución de las aguas subterráneas a través de la metodología VISHMOD, que es una herramienta que nos ayuda a entender el funcionamiento del sistema hidrogeológico; así como, los procesos hidrogeoquímica que ocurren en el sistema. El caso de estudio se desarrolla en una región intermontana en la zona de la Huasteca, en el Estado de San Luis Potosí. El modelo de mezcla para los valles intermóntanos indica que se produce en gran cantidad recarga por su morfología del terreno, para lo cual el flujo local contribuye el 68.3%, el flujo intermedio 12.3% y el flujo regional de 19.4%. La modelación inversa muestra que la interacción agua-roca, precipitación y/o

disolución de la calcita, el yeso y la dolomita son los principales procesos que ocurren en el sistema acuífero de valles intermóntanos.

5.3 Metodología

En este trabajo se realiza una descripción más detallada de la metodología VISHMOD, incorporando el modelo hidrogeológico conceptual, que nos da otorga un panorama sobre el comportamiento hidrogeológico del agua subterránea. Se realiza una caracterización hidrogeoquímica del agua subterránea en el valle intermontano, con ayuda de diagramas como Piper, Mifflin, Durov, dispersión y distribución para la identificación de las principales facies y procesos evolutivos. Al aplicar modelación directa, se obtienen los índices de saturación de los minerales, los cuales se corroboran con la mineralogía del sitio de estudio. Se identifica el tipo de mezcla y por medio de algoritmos matemáticos se obtiene las fracciones de mezcla, con las cuales se obtiene la concentración química virtual 1, que es la primera aproximación a nuestro acuífero modelado, calibramos cada concentración por medio de deltas iónicos (diferencia entre concentración virtual y real) entre más pequeños sea este valor nuestro modelo es más certero. Se aplica la interacción agua roca como proceso secundario de la evolución del acuífero y se obtiene la concentración Virtual 2. Se realiza nuevamente una calibración, y se lleva a cabo una modelación inversa entre la concentración Virtual 2 y los datos reales.

5.4 Conclusiones:

El modelo de mezcla de los valles intermóntanos muestra que la recarga local contribuye 68.3%, 12.3% de flujo intermedio y recarga regional de 19.4%.

La modelación inversa, indica que la precipitación y / o disolución de la calcita, dolomita y yeso, son los principales procesos que ocurren en el acuífero en los valles intermóntanos.

La disolución de la calcita es el proceso dominante en el sistema (73%), seguido por la disolución de yeso (15%).

De acuerdo con estos resultados, el enfoque de la metodología VISHMOD resultó ser una excelente herramienta para entender la evolución de las aguas subterráneas, con esta metodología de la evolución puede ser representada como una mezcla de tres miembros extremos, para identificar los procesos de interacción agua-roca que se producen en el sistema carbonatado que dan lugar a la firma química del agua en cada sitio.

Rock-water interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling

6. 1 Antecedentes

Este capítulo está basado en una publicación donde se aplica una estrategia de modelación que es una parte de la metodología VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling) en una zona Volcánica. Publicada en Revista Applied Geochemistry.

Anexo III

J. Moran-Ramírez a, R. Ledesma-Ruiz b, J. Mahlkecht b, **, J.A. Ramos-Leal (2016). Rockwater interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling. Applied Geochemistry 68 (2016) 79-94.

6.2 Introducción

Con el fin de comprender el funcionamiento hidrogeoquímico de sistema acuífero de Toluquilla-Atemajac en el área metropolitana de Guadalajara, se desarrollaron modelos de evolución hidrogeoquímica con los que se evaluaron los procesos químicos de las aguas subterráneas. Los modelos no sólo ayudaron a conceptualizar la hidrogeoquímica de las aguas subterráneas, sino también para evaluar la influencia termal y antropogénica al sistema. Con la información hidrogeológica y litológica, los procesos de mezcla, intercambio iónico, interacciones agua-roca y la contaminación por nitratos fueron identificados con el uso de modelos de equilibrio de masas

6.3 Metodología

La estrategia de modelación que se utilizó parte de la metodología VISHMOD, se realizaron el modelo hidrogeológico conceptual, tomando tres secciones, se

realizó la caracterización hidrogeoquímica e identificación de procesos evolutivos, con el uso de elementos conservativos se identificaron los miembros extremos, se identificó la mezcla y se obtuvieron las fracciones de esta, ya con el resultado de la muestra virtual se procedió a realizar la modelación inversa.

6.4 Resultado

Las interacciones de agua en roca volcánica produjeron un tipo de agua dominante Na-HCO₃, seguido de Na-Mg-Ca-HCO₃ y Na-Ca-HCO₃. Para el modelado de evolución hidrogeoquímica, se seleccionaron tres secciones con diferentes condiciones. Los procesos de recarga están dominadas por la disolución del suelo CO₂ gas, Calcita, Yeso, Albita, Biotita y el intercambio de Ca-Na. Los procesos sin recarga, muestran que la producción de ácido carbónico y el intercambio de Ca-Na, disminuyen, mientras que otros minerales como halita y SiO₂ amorfo precipitan. El origen de la contaminación por nitratos en las aguas subterráneas, son fertilizantes en parcelas rurales y las aguas residuales en áreas urbanas.

6.5 Conclusiones:

De acuerdo con estos resultados, el enfoque de la metodología VISHMOD resultó ser una excelente herramienta para entender la evolución de las aguas subterráneas, y complementar la estrategia de modelación para identificar los diferentes orígenes del agua que conforman este acuífero.

Con la metodología empleada se pretende ofrecer una visión de las interacciones agua roca que controlan la química del agua, incluyendo los procesos de mezcla; así como, las contribuciones antropogénicas.

La robustez de los modelos hidrogeoquímicos numéricos se concedió siguiendo varios pasos: conceptualizar el modelo hidrogeológica, la caracterización de la composición química de las aguas subterráneas, la identificación y la estimación

de las fracciones de mezcla, la evaluación de la saturación geoquímica y la estabilidad, la evaluación de las fuentes de mineralización de las aguas subterráneas, minerales reactivos plausibles y trayectorias de contaminación.

7. Conclusiones y Perspectivas

En la naturaleza cada sistema hidrogeológico tiene condiciones particulares, por lo cual en este trabajo fue necesario establecer una metodología versátil que permita adaptarse a las diferentes condiciones de la naturaleza.

El desarrollo de la metodología VISHMOD, surgió como una necesidad, para el análisis y entendimiento de los procesos evolutivos que ocurren en los acuíferos.

Esta metodología estandariza la forma de abordar la modelación hidrogeoquímica en los sistemas hidrogeológicos.

Con la metodología VISHMOD es posible identificar los procesos dominantes en la evolución del agua subterránea.

La metodología VISHMOD puede ser aplicada para medios homogéneos, heterogéneos y sistemas complejos.

En este trabajo la metodología VISHMOD fue utilizada para abordar escenarios de variación química espacial; sin embargo, en futuros trabajos será posible su aplicación para el análisis de variación química temporal.

Por otro lado, aunque la metodología VISHMOD fue utilizada para explicar la evolución del agua subterránea, también puede ser utilizada para investigar las variaciones químicas en cuerpos de agua superficiales.

Otro de los escenarios que puede ser abordado con la metodología VISHMOD es la identificación de problemas de contaminación natural o antropogénica.

Para estudios de conexión hidrogeológica entre dos cuencas, puede ser aplicada la metodología VISHMOD con algunas modificaciones.

En casos especiales en donde existen mezclas secuenciales, la metodología VISHMOD es muy eficaz debido al uso de muestras virtuales.+

The VISHMOD Methodology with Hydrochemical Modeling in Intermountain (Karstic) Aquifers: Case of the Sierra Madre Oriental, Mexico

Janete Moran-Ramirez¹ & Jose Alfredo Ramos-Leal²

¹ Graduate in Applied Geosciences, Institute for Scientific and Technological Research of San Luis Potosi, IPICYT, San Luis Potosi, Mexico

² Applied Geoscience Division, Institute for Scientific and Technological Research of San Luis Potosi, IPICYT, San Luis Potosi, Mexico

Correspondence: Jose Alfredo Ramos-Leal, Applied Geoscience Division, IPICYT, San Luis Potosi, Mexico. Tel: 52-444-834-200. E-mail: jalfredo@ipicyt.edu.mx

Received: March 5, 2014 Accepted: April 30, 2014 Online Published: May 7, 2014

doi:10.5539/jgg.v6n2p132

URL: <http://dx.doi.org/10.5539/jgg.v6n2p132>

Abstract

Hydrogeochemistry can be studied qualitatively using graphics such as scatter plots and Piper, Durov, and Schoeller diagrams, among others, and quantitatively by applying mass balance mixing models. The VISHMOD methodology (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling) combines these two forms of hydrogeochemical characterizations. It is performed by applying hydrogeochemical modeling to virtual samples. This method makes standardization and control possible in order to demonstrate the extent to which a model is able to reproduce field measurements. Therefore, hydrogeochemical models of hydrogeological systems must be calibrated. This methodology was applied to carbonate and homogeneous media in the Sierra Madre Oriental in Mexico. Using the VISHMOD methodology in this region resulted in the classification of the water type as calcium bicarbonate (Ca-HCO₃), representing a ternary mixture in which 45.5% was associated with local flow, 38.5% to intermediate flow and 16.5% to water-rock interaction. The main mineral phases were saturated calcite and sub-saturated dolomite, both from limestone contained in the Tamaulipas Formation.

Keywords: end member, groundwater, hydrochemical modeling, ternary mixing, virtual composition, water-rock interaction

1. Introduction

The evolution of groundwater begins when rainwater seeps into the land and is enriched with ions due to interaction with the geological environment during its path. This interaction produces different chemical compositions in the groundwater, based on which different types of groundwater families can be identified.

The evolution of groundwater can be analyzed qualitatively and quantitatively. The former can be accomplished with hydrogeochemical diagrams such as scatter plots, histograms and Piper, Durov, Schoeller, Stiff, Wilcox and Gibbs diagrams. These identify processes such as mixing, ion exchange and water-rock interactions, among others (Gibbs, 1970; Mifflin, 1988; Mazor, 1991; Abu-Jaber, 2001). These models are identified by end members (EM) containing the extreme (maximum and minimum) chemical concentrations in the hydrogeological system. Hydrogeochemical tools such as binary patterns or ternary mixtures are used to quantify these processes (Geneux et al., 1996; Skalbeca et al., 2001; Ramos-Leal et al., 2007; Gómez et al., 2008; Petitta et al., 2010). This identification using EM is based on conservative elements that do not interact with the environment. Chemical reactions are not taken into account by these mixing models.

Another quantitative interpretation tool is hydrogeochemical modeling, in which physical and chemical principles are applied to the simulation of the system. The main objective of modeling is to create or devise theoretical reaction models that can provide elements to explain what is observed in the actual system. These models are constructed using data such as the chemical composition in the aqueous phase, isotope geology and the mineralogy of the system (Hereford et al., 2007; Andre et al., 2004; Lee & Krothe, 2001; Hidalgo et al., 2001). Chemical modeling can be performed in two ways: 1) direct modeling which involves predicting the water composition and the mass transfer that could result from hypothetical reactions and 2) inverse modeling,

which defines mass transfer based on the chemical, mineralogical and isotopic data observed between two points in the system. This paper develops a new methodology, called VISHMOD (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling), which unlike other models uses virtual samples constructed from the sum of the mixing fractions of each end member.

The VISHMOD method makes standardization and control possible in order to demonstrate the degree to which a model is able to reproduce field measurements. Therefore, hydrogeochemical models in hydrogeological systems need to be calibrated.

This methodology can be applied to carbonate and homogeneous media. The case study where this method was tested is located in the Sierra Madre Oriental, in Mexico.

2. Method

The details of the sequence of steps taken using the VISHMOD methodology are described below.

(1) Hydrogeochemical Characterization

Chemical data is used to generate Piper diagrams, distribution maps of the hydrogeochemical parameters and Mifflin diagrams to define families, flow systems and geochemical processes. Scatter diagrams are also generated to identify end members and define the type of binary or ternary mixture. The hydrogeochemical characterization provides elements used to build the conceptual model of the hydrogeological system.

(2) Direct Modeling

Groundwater flows through geological material which supplies it with chemical components that form minerals and enrich its composition. To determine whether the precipitation of these minerals is possible, saturation indices ($SI = \log IAP / K$) are obtained through direct modeling with actual data, calculated with the numerical model PHREEQC (Parkhurst & Apello, 1999).

(3) End Member ID (EM)

EM are identified during this stage, which can be based on scatter plots of conservative elements (Cl, Sr, B, Li, Br, F, Ba, isotopes), taking into account the minimum and maximum concentrations in the system. Other cases apply multivariate analysis techniques (Laaksoharju et al., 1999).

(4) Identification of Mixtures

Based on the scatter plot (eg, Cl and Sr) of conservative elements (ie, those that do not chemically react during the evolution of groundwater), three water samples representing the end members (C1, C2 and C3) of a ternary mixture are identified; the remaining are located between the bounds of the mixture lines and are regarded as mixing fractions of the end members. Any water sample from the system can be generated using the three end members.

(5) Mixing Fractions

The chemical composition of each sample (Equation 1) represents the mixing percentage of the three end members in the system.

Where, C_w is the total sum of the three mixing fractions of the EM, obtained using the mass balance equation (Ramos -Leal et al., 2007).

In Equation 1, the total is set equal to 1:

$$C_w = C_1 + C_2 + C_3 = 1 \quad (1)$$

Where, C1 is the EM with lower concentrations in its conservative elements, C2 is the EM with high concentrations in one of the conservative elements; C3 is the EM with the highest concentration of the conservative elements or a high concentration in one of them.

To solve Equation 1 with three unknown variables, a system of 3 equations is needed, for which the concentrations of the conservative elements (eg. C1 and Sr) from the ternary mixture model of the EM are used (Equations 2 and 3).

$$C_w * Cl_w = C_1 * Cl_1 + C_2 * Cl_2 + C_3 * Cl_3 \quad (2)$$

$$C_w * Sr_w = C_1 * Sr_1 + C_2 * Sr_2 + C_3 * Sr_3 \quad (3)$$

This results in a system of 3 equations with three unknown variables.

Solving for C1 in Equation 2:

$$C1 = \frac{Cw*Clw - C2*Cl2 - C3*Cl3}{Cl1} \quad (4)$$

Substituting C1 in Equation 1:

$$Cw = \frac{Cw*Clw - C2*Cl2 - C3*Cl3}{Cl1} + C2 + C3 \quad (5)$$

Solving C3 and simplifying:

$$C3 = \frac{Cw(Cl1 - Clw) + C2(Cl2 - Cl1)}{Cl1 - Cl3} \quad (6)$$

In Equation 3 we solve for C3:

$$C3 = \frac{Cw*srw - C1*sr - C2*sr2}{sr3} \quad (7)$$

Substituting the value of C3 in Equation 1 and simplifying:

$$Cw = \frac{C1(sr3 - sr1) + C2(sr3 - sr2) + Cw*srw}{sr3} \quad (8)$$

Solving for C1 and simplifying:

$$C1 = \frac{Cw(sr3 - srw) + C2(sr2 - sr3)}{(sr3 - sr1)} \quad (9)$$

The EMs are calculated using Equation 6 for C3 and Equation 9 for C1.

The only solution for C2 when CW = 1 can be obtained by substituting C1 and C3 in Equation 1:

$$C2 = 1 - C1 - C3 \quad (10)$$

(6) Resulting Virtual Samples

Based on the mixing fraction of each of the end members, the chemical composition of each sample in the system is obtained; this resulting composition represents a virtual chemical composition that does not consider the water-rock interaction. It is used in the process to chemically model system.

(7) First Calibration (actual versus virtual chemical composition data 1)

Calibration can be performed qualitatively and quantitatively. The former can be conducted using hydrogeochemical diagrams such as Durov, Piper and Stiff, among others. Piper diagrams are used by the methodology presented herein, with which the modeled results are compared to the actual data corresponding to the different stages. The quantitative calibration of the model with actual data is performed by obtaining an ionic delta, which is the difference between its parameters. This enables us to observe whether there are differences between the virtual chemical compositions and the actual data. In particular cases, the ionic delta can be close to zero, indicating that mixing is the dominant process in the chemical evolution of groundwater in the system. Inverse modeling or water-rock interactions are not needed for these cases.

(8) Modeling with Water-Rock Interaction

Taking into account the saturation indices (SI) obtained from the actual data and that the mineral phases are consistent with the geology of the hydrogeological system, the rock-water interaction is modeled with the data from virtual composition 1 obtained from the mixing model. Using this modeling, virtual composition 2 is obtained, which considers the interaction with the major minerals. The stability of the mineral phases depends on the physicochemical conditions of the system, for which phase diagrams are used.

(9) Second Calibration (actual versus virtual chemical composition data 2)

The Piper diagram is used again to compare actual data to virtual chemical composition 2. If an ion delta exists, that would be indicative of other processes occurring, such as ion exchange, dissolution and/or precipitation of the main mineral phases. In these cases, inverse modeling is applied as a next step to identify and quantify these processes. If the ionic delta is close to zero, this would indicate that the mixing and the water-rock interaction were the dominant processes in the system. And lastly, calibration is performed.

3. Results

3.1 Case Study

The VISHMOD methodology was applied to the Sierra Madre Oriental (SMO) in eastern Mexico. The hydrogeochemical data were obtained in March 2010 with 24 samples from springs and wells in the valley of San Felipe Orizatlan (VSFO) (Figure 1, Table 1). All samples were collected in 60 ml polyethylene (HDLP)

bottles. For anions, the bottles were washed and rinsed seven times with deionized water, while for cations and trace elements they were washed with 10% HCl and then rinsed seven times with deionized water.

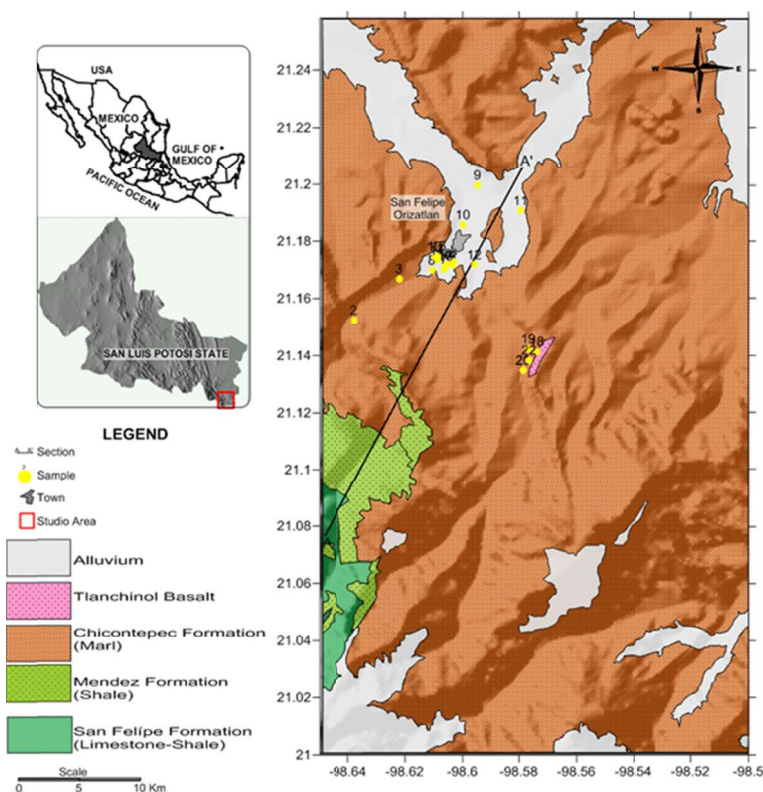


Figure 1. Location and geology of the study area

For cations and trace elements, after the sample was obtained, it was acidified with concentrated HNO_3 to reach a $\text{pH} < 2$. Anion samples were not acidified. All samples were stored at a temperature under 4°C . For each sample, the following was measured in situ: pH, total electrical conductivity, alkalinity by titration, oxide reduction potential (ORP), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS) and temperature. The major ions and trace elements were sent to the Geosciences Laboratory of the National Autonomous University of Mexico where they were analyzed using Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, Thermo Model ICAP 6500Duo. The anions (SO_4 and Cl) were analyzed with colorimetry at the Potosino Institute for Scientific and Technological Research. The ionic balance of the chemical data had an error of less than 10%.

a) Geology

The springs are located in the marl Chicontepec Formation and the wells in the alluvium. The subsoil consists of sedimentary rocks ranging in age from Mesozoic to Recent (Figures 1 and 2). The oldest rocks are Lower Cretaceous (Cenomanian-Berasian) from the undifferentiated Tamaulipas Formation, which consists of a sequence of limestone and shale. Above this is the Agua Nueva Formation, a transitional layer consisting of a limestone-clay sequence from the Cenomanian-Turonian age. The San Felipe Formation was deposited on top (transitional and evenly) which contains a sequence of calcareous marl with interbedded shale from the Coniacian-Santonian age. Uneven sandy-clay rocks from the Paleocene-Eocene age are found above in the Chicontepec Formation. These rock outcroppings are present throughout most of the area, forming an irregular alternation of sandstone and shale whose thickness varies at times. Miocene volcanic rocks are present, characterized by small basaltic and andesitic flows, identified as Tlanchinol Basalt. Lastly, deposits from the Holocene age are found covering Tertiary sediments, made up of round and partially round fragments of different grain sizes such as sand, gravel, clay and silt deposited in rivers and streams by water courses and transported to and deposited in meanderings and floodplains; these deposits unevenly cover all the units described above.

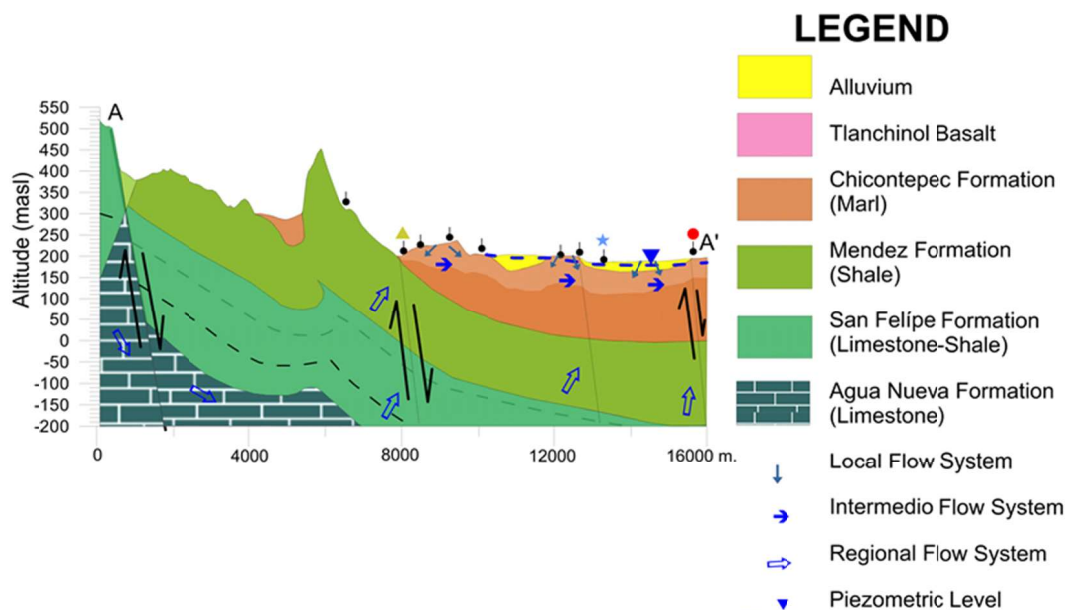


Figure 2. Model hydrogeological section conceptual

b) Hydrogeology

The hydrogeological system is composed of 6 units grouped into aquifers (Agua Nueva F., Chicontepec F., Alluvium and basalts) and aquitards (San Felipe F. and Méndez F.). Figure 2 represents a SW-NE section showing the layout of the Cretaceous and Tertiary formations, synclinal valleys and anticlinal mountains.

The main recharge area is located in the highlands of the SMO in the western portion of the study area (C1), where exposed Cretaceous rocks are found, such as those of the Agua Nueva Formation (Figure 2). The infiltrating water is confined by argillaceous limestone from the San Felipe Formation and shale from the Mendez Formation (C2). Nevertheless, the presence of normal faults facilitates the upward vertical flow in end member 3 (C3), producing the springs in the study area (Figure 2). The flow direction is mainly from west to east (Figure 2). The marl belonging to the Chicontepec Formation is located on top of the aquitards in the San Felipe and Mendez Formations, through which the water from end member 2 (C2) flows (intermediate flow) from west to east (Figure 2). Alluvial deposits made up of gravel and sand that capture the local flow (C1) are found on top.

The presence of faults and fractures that cut through the SMO bends provide the hydraulic connection that results in regional flows (C3) mixing with shallow flows C1 and C2 (Figure 2).

c) Results and Discussion

The Mifflin diagram, which compares $\text{Na} + \text{K}$ vs $\text{Cl} + \text{SO}_4$, identifies three main flow systems: a local system with a low content of these components, an intermediate with the highest concentration and a system of regional flow with high $\text{Na} + \text{K}$ and $\text{SO}_4 + \text{Cl}$ values (Figure 3).

The recharge area of the system, is located in the mountainous area to the SW of the study area, which is characterized by low temperatures ($< 21^\circ\text{C}$) Electrical Conductivity less than $400\ \mu\text{S}/\text{cm}$ and Chlorides with lower values $2\ \text{mg}/\text{L}$ (Fig.4).

The discharge area is located to the north, is identified as having high temperatures ($> 25^\circ\text{C}$), CE greater than $900\ \mu\text{S}/\text{cm}$ and concentrations greater than $18\ \text{mg}/\text{L}$ of chloride (Figure 4).

Groundwater flow is from the higher areas of the SW to the valleys in the NE (Figures 1 and 3). This coincides with the distribution of samples in Mifflin diagrams and ternary mixture model, where the samples near the origin are in the recharge area and the most evolved or regional flow toward the other extreme (Figures 1, 2, 3).

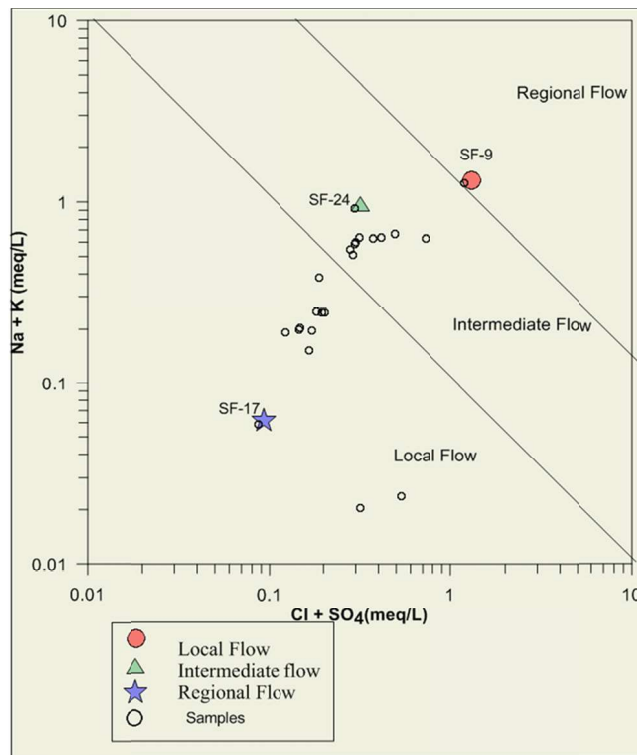


Figure 3. Mifflin diagram, flow identification systems

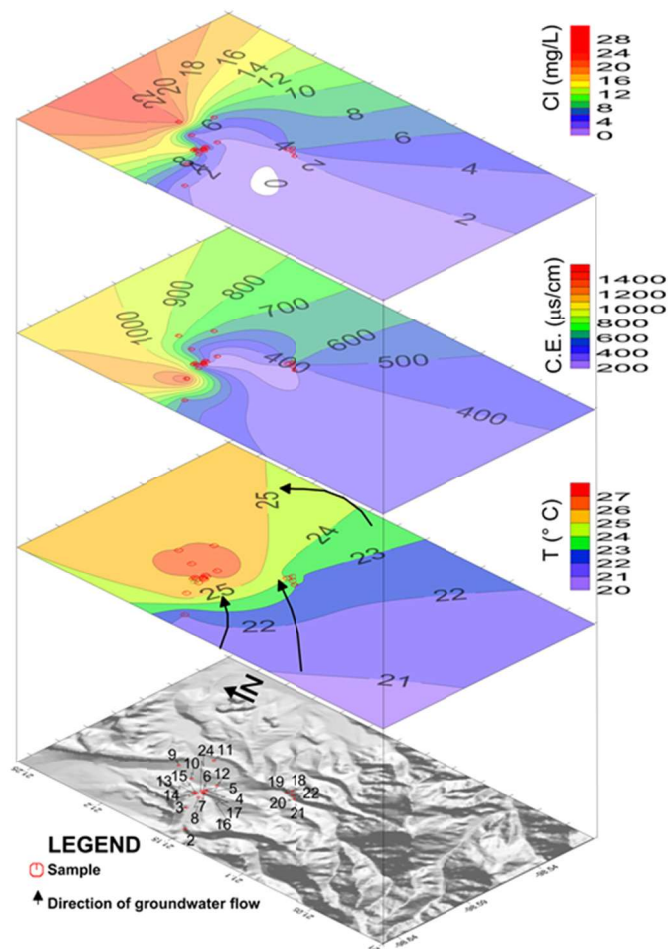


Figure 4. Distribution of chloride, temperature and electrical conductivity in the study area

The Piper diagram presented in Figure 5 shows a calcium bicarbonate water family (Ca-HCO_3^-). This family is produced by the movement of groundwater through limestone, which dissolves the carbonate rock as it flows due to the water-rock interaction.

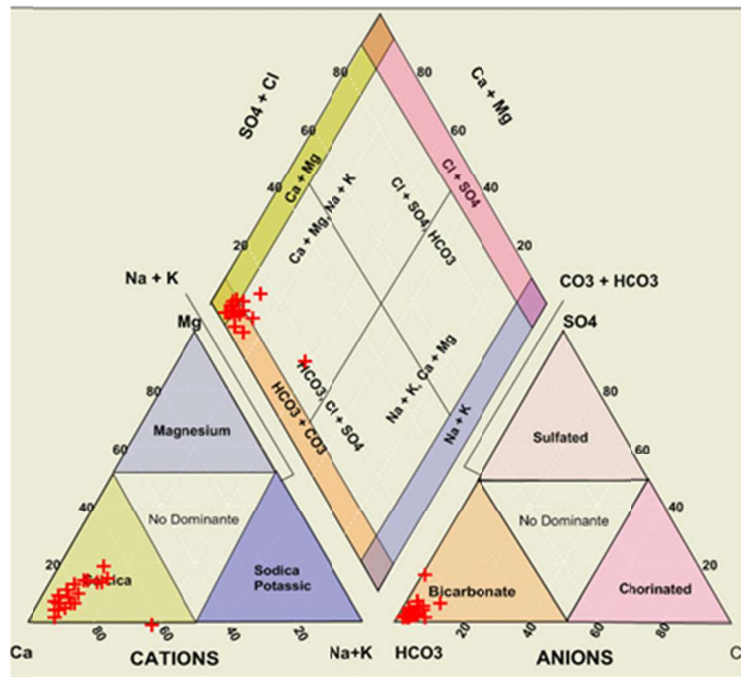


Figure 5. Piper Diagram of Water Sampled in the Intermountain VSFO valleys

The scatter plot of Cl and Sr also identifies three end members (C1, C2, C3), indicating the different sources of input into the system. Each supply source has a different evolution (Figure 6).

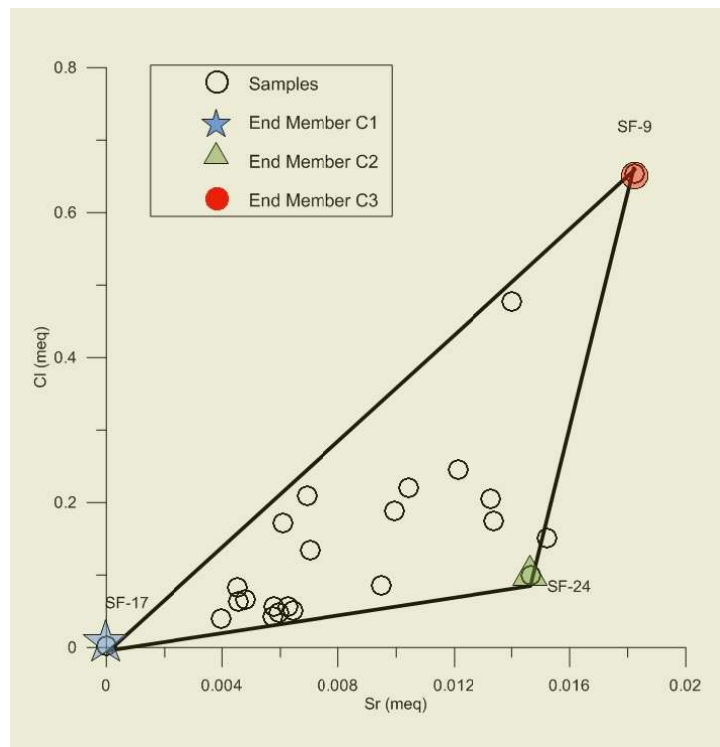


Figure 6. Ternary mixture model using Cl and Sr concentrations, in the inter-mountain valley where C1, C2 and C3 are end members

Table 1. Physicochemical data samples from the VSFO (meq/L)

Sample	X	Y	Temp °C	pH	Eh mV	Cond MS/cm	Alkalinity meq/L	Cl meq/L	SO ₄ meq/L	Ca meq/L	K meq/L	Mg meq/L	Na meq/L	Sr meq/L
SF-01	534484	2334053	21	7.3	0.83		2.623	0.063	0.104	2.350	0.021	0.167	0.130	0.005
SF-02	537515	2339032	22	7.3	0.45	580	2.951	0.066	0.083	2.700	0.069	0.167	0.130	0.005
SF-03	539166	2340663	26	6.8	94	1440	5.459	0.174	0.125	6.500	0.033	0.750	0.565	0.013
SF-04	541137	2341192	26	7	80	420	3.689	0.209	0.208	3.450	0.159	0.667	0.478	0.007
SF-05	541165	2341337	26	7.2	83	470	4.262	0.134	0.146	4.500	0.154	0.333	0.391	0.007
SF-06	540945	2341248	26	7.1	81	430	3.689	0.171	0.125	4.050	0.192	0.417	0.391	0.006
SF-07	540814	2341042	26	7.3	59	300	2.459	0.083	0.208	2.300	0.121	0.500	0.391	0.005
SF-08	540369	2341013	25	7.1	74	610	5.656	0.189	0.125	3.400	0.110	0.750	0.522	0.010
SF-09	542027	2344338	26	6.9	106	840	5.902	0.654	0.542	6.450	0.041	1.917	1.217	0.018
SF-10	541501	2342776	27	6.9	100	530	4.426	0.086	0.104	5.200	0.036	0.667	0.348	0.010
SF-12	543662	2343331	26	6.9	105	680	6.492	0.206	0.167	6.650	0.021	0.583	0.609	0.013
SF-13	541923	2341218	27	8.1	50	280	2.459	0.057	0.125	2.650	0.031	0.417	0.217	0.006
SF-14	540470	2341530	25	6.8	98	740	5.902	0.477	0.250	6.850	0.021	0.833	0.609	0.014
SF-15	540563	2341396	24	7.3	0.3	360	3.000	0.043	0.104	3.650	0.023	0.250	0.174	0.006
SF-16	540620	2341553	26	6.8	110	720	5.902	0.246	0.250	6.800	0.054	0.667	0.609	0.012
SF-17	540867	2341171	22	6.6	147	20	0.393	0.003	0.083	0.100	0.015	0.000	0.043	0.000
SF-18	540863	2341179	25	7	74	710	6.590	0.151	0.167	6.200	0.023	1.333	0.826	0.015
SF-19	544273	2337829	23	6.8	73	650	5.311	0.220	0.313	6.900	0.021	0.500	0.478	0.010
SF-20	543958	2337927	24	7.2	92	340	3.049	0.057	0.146	3.350	0.026	0.417	0.217	0.006
SF-21	543762	2337093	23	7.1	79	290	2.754	0.049	0.125	3.050	0.021	0.417	0.174	0.006
SF-22	543762	2337093	21	8	18	190	1.967	0.040	0.083	1.650	0.015	0.333	0.174	0.004
SF-23	543977	2337480	24	6.8	103	350	3.197	0.051	0.146	3.400	0.026	0.417	0.217	0.006
SF-24	541501	2343331	24.6	7.1	74	521.5	7.086	0.100	0.179	6.665	0.025	1.433	0.887	0.015

C1 is associated with local recharge and is located in the central part of the VSFO in the valley's alluvial materials. Cl and Sr were low and the temperature was 22 °C. The lowest values (Cl of 0.0045 meq/L and Sr less than 0.01 meq/L) were found in sample 17 (Figures 2, 3 and 6).

C2 is represented by sample 24 and is located in the northern part of valley. It is associated with intermediate flow, had a temperature of 24.6 °C, concentrations of Cl (0.099 meq/L) and a high concentration of Sr (0.0146 meq/L) (Figures 2, 3 and 6).

C3 is represented by Sample 9, located in the limestone found in the region. It is associated with regional flow from the SMO. Sample 9 is the most representative of this member, and had a temperature of 26 °C, Cl concentrations of 0.654 meq/L and Sr of 0.0182 meq/L (Figures 2, 3 and 6). By applying the ternary mixture model, the percentages supplied by each flow system represented by the end members were obtained (Table 2).

According to the ternary mixture model for the water in the study area, C1 (local recharge) is associated with 45.5%, C2 (intermediate flow) with 38.5% and C3 (regional flow) 16% (Table 2). Mostly binary mixtures were identified in samples 15, 18, 21, 23.

The virtual chemical composition of the water samples (Table 3) was obtained based on the mixing fractions. The Piper diagram (Figure 7) shows a difference between the virtual chemical composition and the actual data from the water in the study area. This difference is largely because up to this point the virtual composition was not considered in the water-rock interaction process.

In response to the above, the actual samples were directly modeled to obtain the mineral phases present in groundwater (Figure 8), which were used for the water-rock interaction in the virtual composition samples (Table 3) in order to identify the hydrogeochemical processes involved in the actual chemical composition.

Table 2. Mixing fractions for groundwater from the VSFO

Station ID	C1	C2	C3	CT
SF-01	0.7	0.25	0.05	1
SF-02	0.68	0.27	0.05	1
SF-03	0.12	0.75	0.13	1
SF-04	0.6	0.1	0.3	1
SF-05	0.56	0.29	0.15	1
SF-06	0.64	0.12	0.24	1
SF-07	0.71	0.2	0.09	1
SF-08	0.37	0.42	0.21	1
SF-09	0	0	1	1
SF-10	0.35	0.63	0.02	1
SF-12	0.14	0.67	0.19	1
SF-13	0.61	0.37	0.02	1
SF-14	0.22	0.06	0.72	1
SF-15	0.6	0.4	0	1
SF-16	0.24	0.47	0.29	1
SF-17	1	0	0	1
SF-18	0	0.94	0.06	1
SF-19	0.35	0.38	0.27	1
SF-20	0.58	0.41	0.01	1
SF-21	0.59	0.41	0	1
SF-22	0.73	0.26	0.01	1
SF-23	0.55	0.45	0	1
SF-24	0	1	0	1

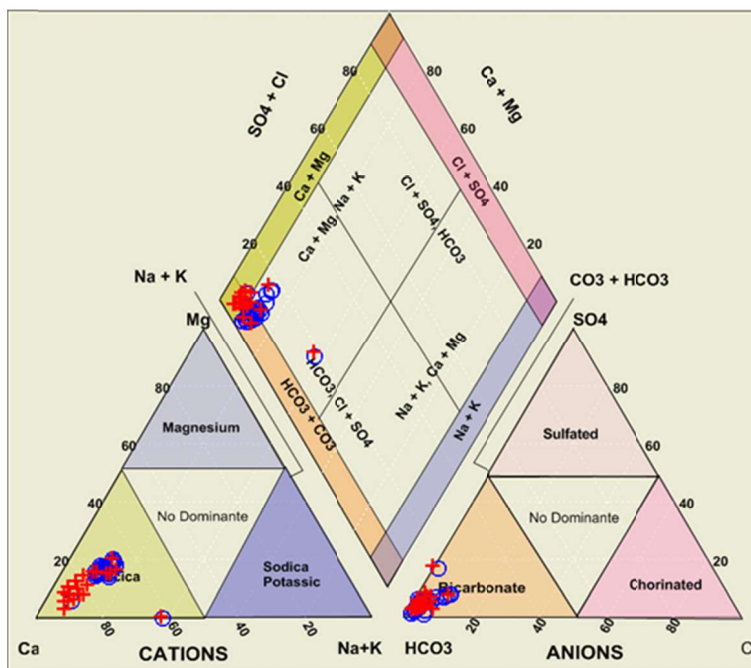


Figure 7. Piper diagram representing the difference between the actual mixtures and the mixing model (O represents the theoretical samples, + represents the actual samples)

Table 3. Virtual chemical composition 1, of the mixture

Station ID	X	Y	Temp	pH	HCO ₃	Cl	SO ₄	Na	Ca	K	Mg
SF-01	534484	2334053	21	7.3	2.349	0.062	0.129	0.312	2.063	0.0189	0.43
SF-02	537515	2339032	22	7.3	2.447	0.0657	0.131	0.326	2.161	0.0191	0.47
SF-03	539166	2340663	26	6.8	6.14	0.174	0.215	0.83	5.862	0.0258	1.31
SF-04	541137	2341192	26	7	2.721	0.208	0.229	0.479	2.665	0.0239	0.709
SF-05	541165	2341337	26	7.2	3.179	0.134	0.18	0.466	2.975	0.0219	0.698
SF-06	540945	2341248	26	7.1	2.518	0.171	0.204	0.426	2.411	0.0226	0.624
SF-07	540814	2341042	26	7.3	2.212	0.082	0.142	0.314	1.967	0.0195	0.448
SF-08	540369	2341013	25	7.1	4.345	0.188	0.22	0.643	4.178	0.0247	0.99
SF-09	542027	2344338	26	6.9	5.89	0.654	0.541	1.216	6.443	0.041	1.891
SF-10	541501	2342776	27	6.9	4.693	0.085	0.151	0.593	4.334	0.0217	0.921
SF-12	543662	2343331	26	6.9	5.921	0.205	0.236	0.833	5.707	0.0266	1.31
SF-13	541923	2341218	27	8.1	2.979	0.057	0.127	0.379	2.656	0.0193	0.561
SF-14	540470	2341530	25	6.8	4.758	0.477	0.417	0.937	5.06	0.0343	1.445
SF-15	540563	2341396	24	7.3	2.735	0.042	0.116	0.338	2.398	0.0186	0.495
SF-16	540620	2341553	26	6.8	5.183	0.245	0.261	0.78	5.027	0.0272	1.214
SF-17	540867	2341171	22	6.6	0.393	0.0028	0.083	0.043	0.1	0.0153	0
SF-18	540863	2341179	25	7	7.05	0.15	0.202	0.915	6.72	0.026	1.458
SF-19	544273	2337829	23	6.8	4.407	0.22	0.243	0.478	6.9	0.0205	0.493
SF-20	543958	2337927	24	7.2	3.225	0.057	0.127	0.405	2.888	0.0195	0.606
SF-21	543762	2337093	23	7.1	3.07	0.048	0.121	0.379	2.715	0.0191	0.563
SF-22	543762	2337093	21	8	2.108	0.04	0.106	0.259	1.786	0.0176	0.363
SF-23	543977	2337480	24	6.8	3.07	0.051	0.121	0.38	2.726	0.0191	0.566
SF-24	541501	2343331	24.6	7.1	7.086	0.117	0.179	0.886	6.666	0.0248	1.415

The resulting hydrogeochemical model is an approach to the actual processes occurring in the aquifer and reflects interaction with carbonate rocks in the region. This suggests interaction with rocks composed of limestone from the undifferentiated Tamaulipas Formation, marl from the San Felipe Formation and shale from the Chicontepec Formation, since the most important mineral phases are calcite and dolomite. The calcite in the study area is slightly saturated, while gypsum and dolomite are under-saturated, indicating a dissolution of these minerals from contact with the water as it passes through these rocks. In some cases, the dolomite may be saturated due to the presence of Mg. Celestite is under-saturated in all samples. Barite is very close to equilibrium and, therefore, it is sometimes under-saturated or saturated (Table 4 and Figure 8).

As shown by the Piper diagram (Figure 9), the chemical composition obtained by the virtual mixing modeled with rock-water interaction fits the actual samples, indicating that the main process occurring in the system are the mixture with water-rock interaction (Table 4).

Table 4. Virtual chemical composition 2, of the mixture without water-rock interaction

Station ID	X	Y	Temp	pH	HCO ₃	Cl	SO ₄	Na	Ca	K	Mg
SF-01	534484	2334053	21	7.3	2.9	0.062	0.11	0.29	2.2	0.02	0.2
SF-02	537515	2339032	22	7.3	3.2	0.0657	0.1	0.3	2.5	0.07	0.2
SF-03	539166	2340663	26	6.8	6	0.174	0.13	0.6	6	0.03	0.65
SF-04	541137	2341192	26	7	4	0.208	0.21	0.5	3	0.16	0.7
SF-05	541165	2341337	26	7.2	4	0.134	0.15	0.46	4	0.15	0.34
SF-06	540945	2341248	26	7.1	4	0.171	0.13	0.42	4.4	0.22	0.32
SF-07	540814	2341042	26	7.3	2.5	0.082	0.21	0.38	2	0.02	0.45
SF-08	540369	2341013	25	7.1	6	0.188	0.13	0.5	4	0.12	0.99
SF-09	542027	2344338	26	6.9	5.9	0.654	0.54	1.21	6.44	0.041	1.89
SF-10	541501	2342776	27	6.9	4.6	0.085	0.11	0.4	4.9	0.03	0.92
SF-12	543662	2343331	26	6.9	6	0.205	0.18	0.7	6.5	0.026	0.6
SF-13	541923	2341218	27	8.1	3	0.057	0.13	0.3	2.6566	0.029	0.55
SF-14	540470	2341530	25	6.8	6	0.477	0.3	0.65	7	0.03	0.72
SF-15	540563	2341396	24	7.3	3	0.042	0.11	0.2	4	0.02	0.245
SF-16	540620	2341553	26	6.8	6	0.245	0.26	0.63	7	0.03	0.6
SF-17	540867	2341171	22	6.6	0.4	0.0028	0.0833	0.0434	0.1	0.015	0
SF-18	540863	2341179	25	7	6.8	0.15	0.17	0.03	0.3	0.001	0.7
SF-19	544273	2337829	23	6.8	5.5	0.22	0.3	0.03	0.4	0.01	0.012
SF-20	543958	2337927	24	7.2	3.2	0.057	0.145	0.2	3	0.02	0.6
SF-21	543762	2337093	23	7.1	3	0.048	0.13	0.2	2.8	0.02	0.56
SF-22	543762	2337093	21	8	2	0.04	0.09	0.2	1.8	0.016	0.36
SF-23	543977	2337480	24	6.8	3	0.051	0.15	0.2	3	0.02	0.56
SF-24	541501	2343331	24.6	7.1	7.086	0.117	0.18	0.9	6.66	0.024	1.415

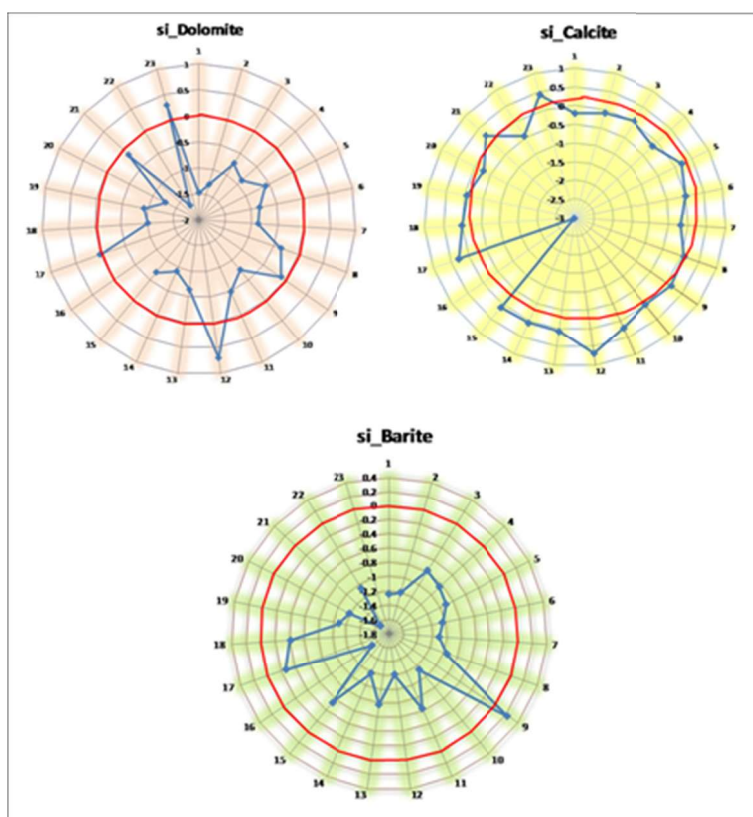


Figure 8. Saturation indices for Dolomite, Calcite and Barite

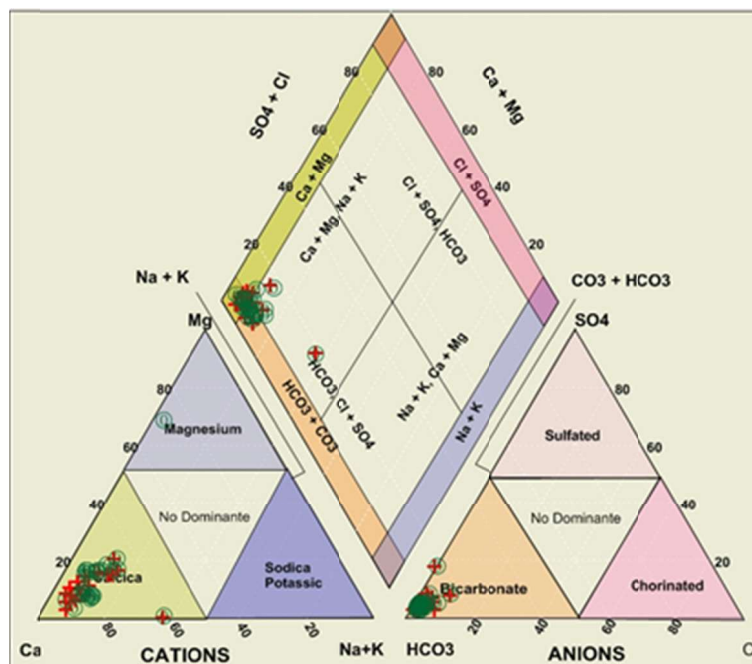


Figure 9. Field Samples with Synthetic Model 2, applying the water-rock interaction (○ represents the theoretical samples, + represents the actual samples)

4. Conclusions

The Sierra Madre Oriental has a regional recharge area, an intermediate area in the mountainous Sierra Madre Oriental and local recharge in the intermountain valleys in the region.

The main groundwater family in the intermountain valleys of the VSFO is calcium bicarbonate (Ca-HCO_3).

Water from the VSFO aquifer represents the ternary mixture of three end members that correspond to local flow (C1), representing 45.5%, intermediate flow (C2) representing 38.5% and regional flow (C3) representing 16.5%.

The mixture model provides the first approach to analyzing the virtual chemical composition of groundwater, although the chemical differences between the virtual composition and the actual data indicate that other physical and chemical processes occur, such as water-rock interactions, dissolution and precipitation of minerals. Modeling of the chemical composition with water-rock interactions notably reduced the chemical differences.

The main processes identified by the application of the VISHMOD were ternary mixture and rock-water interactions which involved the precipitation of calcite and the dissolution of dolomite.

The results from the application of the VISHMOD methodology demonstrate that it is an effective tool to identify and simulate mixing processes involving water-rock interactions and the precipitation and dissolution of minerals occurring in carbonate aquifers in the region.

References

- Abu-Jaber, N. (2001). Geochemical evolution and recharge of the shallow aquifers at Tulul al Ashiqif NE. *Jordan: Environ. Geol.*, 41, 372-383. <http://dx.doi.org/10.1007/s002540100402>
- Apello, C. A., & Postma, D. (1996). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema, Rotterdam (p. 536).
- André, M., Franceschi, P., Pouchan, O., & Atteia. (2004). Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin. *Journal of Hydrology*, 305, 40-60. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.08.027>
- Genereux, D., Wood, S. J., & Pringle, C. M. (1996). Chemical mixing model of streamflow generation at La Selva Biological Station, Costa Rica. *Journal of Hidrology*, 199, 319-330. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03333-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03333-1)

- Gibbs, R. J. (1970). Mechanisms Controlling World Water Chemistry. *Science*, 170(3962), 1088-1090. <http://dx.doi.org/10.1126/science.170.3962.1088>
- Gómez, J. B., Aunqué, L. F., & Gimeno, M. J. (2008). Sensivity and uncertainty analysis of mixing and mass balance calculations whit Standard and PCA-based geochemical codes. *Applied Geochemistry*, 23, 1941-1956. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.02.019>
- Hereford, G., Keating, H., Guthrie, Jr. D., & Chen, Z. (2007). Reactions and reaction rates in the regional aquifer beneath the Pajarito Plateau, north-central New Mexico: USA. *Environ. Geol.*, 52, 965-977. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-006-0539-z>
- Hidalgo, M. C., & Cruz-Sanjulián, J. (2001). Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza Basin, Southern Spain). *Applied Geochemistry*, 16(7), 745-758. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(00\)00078-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(00)00078-0)
- Laaksoharju, M., Skarman, C., & Skarman, E. (1999). Multivariate Mixing and mass balance (M3) calculation a new tool for decuding hydrogeochemical information. *Applied Geochemistry*, 14, 861-871. [http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00024-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00024-4)
- Lee, E. S., & Krothe, N. C. (2001). A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers. *Chem. Geol.*, 179, 129-143. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00319-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00319-9)
- Mazor, E. (1991). *Chemical and isotopic groundwater hydrology the applied approach* (p. 412).
- Mifflin, M. D. (1988). Region 5, Great Basin. In W. Back, J. S. Rosenshein & P. R. Seaber (Eds.), *Hydrogeology, Geological Society of America* (pp.69-78).
- Parkhurst, D. L., & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U. S. Geological Survey Water Resources Investigations Report*.
- Petitta, M., Primavera, P., Tuccimei, P., & Aravena, R. (2011). Interaction between deep and shallow groundwater systems in areas affected by Quaternary tectonics (Central Italy): a geochemical and isotope approach. *Environmental Earth Sciences*, 63(1), 11-30. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-010-0663-7>
- Ramos-Leal, J. A., Martínez-Ruiz, V. J., Rangel-Mendez, J. R., & de la Torre, M. A. (2007). Hydrogeological and mixing process of waters in aquifers in arid regions: a case study in San Luis Potosi Valley, Mexico. *Environmental geology*, 53(2), 325-337. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-007-0648-3>
- Skalbeck, J. D., Shevenell, L., & Widmer, C. M. (2001). Mixing of termal and non-thermal waters in the Steamboat Hills area, Nevada, USA. *Geothermics*, 31, 69-90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6505\(01\)00010-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0375-6505(01)00010-4)

Copyrights

Copyright for this article is retained by the author(s), with first publication rights granted to the journal.

This is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).

VISHMOD methodology to understand mixing processes by water-rock interaction in karstic aquifer of Sierra Madre Oriental, Mexico

J. Moran-Ramírez¹, J.A. Ramos-Leal^{2*}, F. Martín-Romero³, G. Santacruz-De León⁴, B. López-Álvarez⁴, S.E. Carranco-Lozada¹ R.M. Fuentes-Rivas¹

1 Graduate in Applied Geosciences, Institute for Scientific and Technological Research of San Luis Potosí, IPICYT, San Luis Potosí, México

2 Applied Geosciences Division, Potosin Institute of Scientific and Technological Research, C.A. (IPICYT), Camino a la Presa San José # 2055, Lomas 4^a. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, SLP, México

3 Department of Geochemistry Institute of Geology, National Autonomous University of Mexico University City. Circuito de la investigación Científica s/n, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, México

4 Water and Society Program, College of San Luis C. A. (COLSAN), Parque de Macul 155, Colinas del Parque, San Luis Potosí, México

*Correspondence: José Alfredo Ramos-Leal, Applied Geosciences Division, Potosin Institute of Scientific and Technological Research, C.A. (IPICYT), Camino a la Presa San José # 2055, Lomas 4^a. Sección, C.P. 78216, San Luis Potosí, SLP, México. E-mail: jalfredo@ipicyt.edu.mx

Abstract

The Sierra Madre Oriental is composed of ranges with important regional geological structures in highly fractured carbonate rocks (Abra Formation), which facilitates the recharge of aquifers. At the regional scale, recharge occurs in the western Sierra Madre Oriental and locally in ranges such as Palmillas, La Colmena and Abra, while the regional discharge is to the east in the Huasteca zone. Intermountain valleys such as El Salto are located near the regional discharge zone. Three end members were identified in these regions, one related to local flow, another to intermediate and a third to regional flow. These flows define ternary mixing processes in groundwater. In this paper the evolution of groundwater is studied, which is important to learn system performance and hydrogeochemical processes through VISHMOD methodology. The mixing model for the intermountain valleys indicates that many recharges occur, for which local flow contributes 68.3%, the intermediate flow 12.3% and regional flow 19.4%. The inverse modeling shows that the water-rock interaction, precipitation and / or dissolution of calcite, gypsum and dolomite are the main processes occurring in the aquifer system of the Intermountain valleys.

Key words: VISHMOD, Ternary mixing, Water-rock interaction, Direct modeling, Inverse modeling.

1. INTRODUCTION

The chemical composition of groundwater is mainly controlled by factors such as residence time, distance, mixture, mineralogy and geology of the aquifer. The evolution of groundwater begins when rainwater seeps into the land and is enriched with ions due to interaction with the geological environment during its path. This interaction produces different chemical compositions in the groundwater, based on which different types of groundwater families can be identified. Evolution of groundwater can be studied using tools like hydrogeochemistry, particularly conservative elements, which are considered tracers. The evolution of groundwater can be handled as mixing end members, where the starting point is the recharge and discharge end is (Moran-Ramirez et al. 2013; Moran-Ramirez and Ramos-Leal, 2014). In numerous publications, the amount of mixing between freshwater and seawater or between groundwater from different sources is evaluated (Dixon et al. 1992, Genereux et al. 1996; Laaksoharju et al. 1999; Lee et al. 2001; Ramos-Leal et al. 2007; Gómez et al. 2008; Petitta et al. 2010). These mixing models are identified by end members (EM) containing the extreme (maximum and minimum) chemical concentrations in the hydrogeological system. This identification using EM is based on conservative elements that do not interact with the environment. To assess water rock interaction, tools used as chemical modeling, in which physical and chemical principles are applied to the simulation of the system. The main objective of modeling is to create or devise theoretical reaction models that can provide elements to explain what is observed in nature. These models are constructed using chemical composition in the aqueous phase, isotope geology and the mineralogy of the system (Hereford et al., 2007; Andre et al., 2004; Lee & Krothe, 2001; Hidalgo et al., 2001; Abu-Jaber, 2001). Chemical modeling can be performed in two ways: 1) direct modeling which involves predicting the water composition and the mass transfer that could result from hypothetical reactions and 2) inverse modeling, in which applies to inverse modeling field samples along a flow line. However, no work, where it is used only hydrochemically of end members in modeling. Nevertheless, in these studies mixing processes do not explain the final composition of groundwater. In addition, few include the application of direct modeling of water-rock interactions and inverse modeling to explain and understand the physicochemical processes occurring in groundwater (Hereford et al. 2007; Helgeson et al. 1970; André et al. 2004; Parkhurst and Apello, 1999; Plummer and Back, 1980; Plummer et al. 1990; Hidalgo and Cruz, 2001).

In this paper, VISHMOD methodology (Moran-Ramirez and Ramos-Leal, 2014), to understand the evolution of groundwater, which can be represented as a mixture of two or more end members, to identify water-rock interaction processes that occur in the system which give rise the chemical signature of water at each site.

The called VISHMOD methodology (Virtual Samples in Hydrochemical Modeling), which unlike other models uses virtual samples constructed from the sum of the mixing fractions of each end member (Moran-Ramirez and Ramos-Leal, 2014).

In general, Methodology VISHMOD, models based on mixture with a small number of representative samples (end member) of the all system; representing the behavior of groundwater during its evolution. In this methodology, the processes occurring in the hydrogeochemical evolution, such as mixing, water-rock interaction are identified. In other cases it is necessary to apply inverse modeling to identify other processes.

In some cases it is not possible to apply inverse modeling in the first instance, so Methodology VISHMOD, It is useful to identify the processes that occur before applying the inverse modeling.

The hydrogeochemical models in hydrogeological systems need to be calibrated. The VISHMOD methodology makes standardization and control possible in order to demonstrate the degree to which a model is able to reproduce field measurements (Moran-Ramirez and Ramos-Leal, 2014).

The study area is located in San Luis Potosi State, Mexico, in the area known as Huasteca. Located in the central part of the Sierra Madre Oriental (SMO), bordering the Gulf of Mexico, it is mainly composed of limestone karst, with north-south folds forming intermountain valleys (Figure 1). This region is considered to be part of the discharge area of the Sierra Madre Oriental (Moran-Ramirez et al. 2013). In general, Poor is knowledge on the hydrodynamics of karstic systems because they are difficult to study due to steep terrains, excessive vegetation and the absence of extraction wells to study. The availability of groundwater in the area depends on climatic conditions and the topography of the intermountain region, as well as the physical characteristics of the subsurface. In this work, is performed inverse modeling data between a virtual (Composition 1) obtained from the end members and the actual sample (Composition 2).

With this methodology, work arises from a mixing model for possible hydrogeochemical processes (dissolution and precipitation of minerals, ion exchange, terms of acidity and basicity, redox, etc.) leading to the chemical composition of the system. The main objective of modeling is to create or devise theoretical reaction models that can provide elements to explain what is observed in the actual system.

2. GEOLOGICAL AND HYDROGEOLOGICAL FRAMEWORK

The region known as Valles-San Luis Potosi Platform (Carrillo-Martinez, 1981) is located in the western part of Mexico on the edge of the Sierra Madre Oriental (SMO). It consists of sedimentary rocks aging from Mesozoic to Recent. The valleys of the area consist of a system of close anticlines and synclines folds with a north-south orientation. Salto Valley and Chantol are the main valleys in the study area, which are bordered by three major mountain ranges—Palmillas, La Colmena and Cerro Alto.

The oldest rocks are associated with the Guaxcama Formation from the Lower Cretaceous, which consists of evaporite deposits (gypsum); this unit is distributed toward the northwest Rioverde and is not exposed in the study area (Figure 1).

Covering the Guaxcama Formation is the Abra Formation, consisting of limestone platform and reefs with thick to massive stratification (Lopez-Doncel, 2003). This unit is the main aquifer in the San Luis Valley Platform, with a thickness that exceeds 1000 m; its main recharge zone is located in the Sierra Madre Oriental. Nonetheless, given its characteristics of fracturing and high primary and secondary permeability, its recharge is significant in the western part of the study area, throughout the entire SMO.

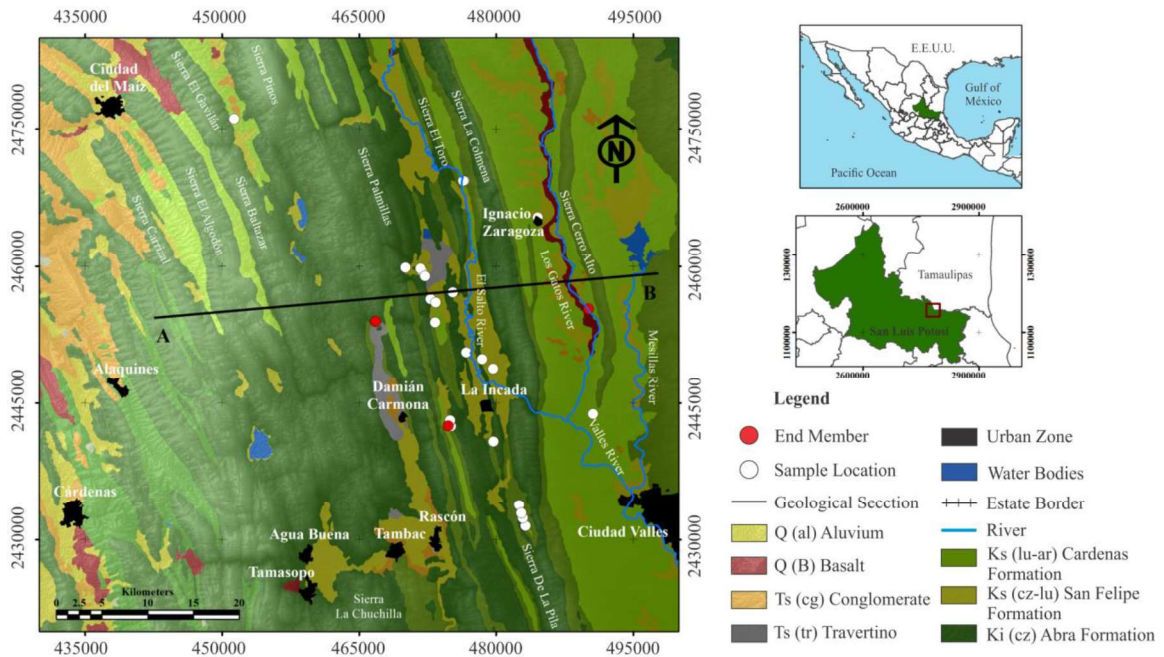


Figure 1. Location of samples and regional geology of the study area.

Figure 2 shows an east-west section, indicating the distribution in the valleys of the San Felipe and Mendez formations and the great thickness of the Abra Formation. The valleys are formed by synclines and the mountains by anticlines. Some sinkholes are present in the axes of the anticlines, such as the Sierra del Toro.

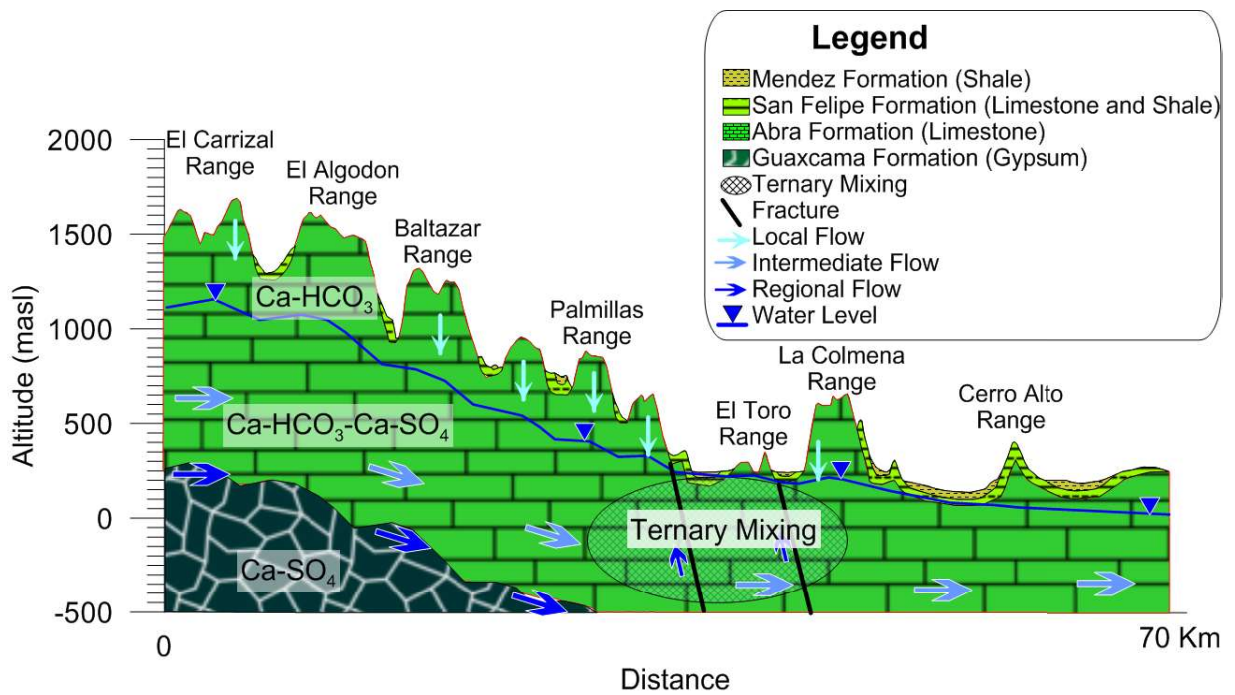


Figure 2. Hydrogeological section showing the hydrodynamic behavior of groundwater flows, water groups and ternary mixing in the intermountain valleys.

The valleys of the Abra Formation are covered by San Felipe and Mendez formations, the former consisting of a package of 100 m thick argillaceous limestone and the second of 80 m thick shale. Evidence of local and regional recharge is located in the Agua Fria, La Laguna, Minas Viejas and Cat springs. Locally, the behavior is similar to that of an unconfined aquifer in the hills and a semi-confined aquifer in the valleys.

3. METHODOLOGY

Hydrogeochemical data were determined in March 2010 from samples of 27 wells, springs and hand dug wells in southern study area, in the municipality of Naranjo (Figure 1 and Table 1). The springs are located in the limestone of the Abra Formation, while the dug wells are in shales and the thinly layered argillaceous limestone of the San Felipe Formation. The wells are located in both formations.

Water samples to determine anions were collected in 60 ml polyethylene bottles (HDLP) and washed and rinsed 7 times with deionized water, whereas the bottles for samples used to determine cation were washed with 10% HCl and also rinsed 7 times with deionized water.

Water samples to determine cations and trace elements (Sr) were acidified with concentrated HNO₃ (pH <2), whereas the samples to determine anions were not acidified. All samples were preserved at a temperature below 4 °C until laboratory analysis.

Field measurements included pH, electrical conductivity, alkalinity by titration, redox potential (RP), dissolved oxygen (DO), total dissolved solids (TDS) and temperature (T).

The chemical composition of the water samples was determined at the Geoscience Laboratory Center, National Autonomous University of Mexico. Cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and K⁺) and trace elements (Sr) were determined by Atomic Emission Spectroscopy Inductively Coupled to Plasma (Model Thermo ICP-AES 6500Duo), whereas anions (Cl⁻ and SO₄²⁻) were determined colorimetrically at the Institute for Scientific and Technological Research. The ionic balance of the chemical data had an error of less than 10%.

Table 1. Physicochemical data of the sample of study area.

Strategy Modeling with VISHMOD Methodology

The VISHMOD methodology has been used for the study of hydrogeochemical processes in a aquifer formed in limestone (Morán-Ramirez and Ramos-Leal, 2014).

The sequences of steps taken using the VISHMOD methodology are described below (Figure 3):

- 1) Hydrogeological Conceptual Model

Any area of study, must have a conceptual hydrogeological model system in which the different flows, geological materials and structures (folds and faults), mixed areas, recharge and discharge zones are displayed. The conceptual model should be consistent with the potential hydrogeochemical processes that are carried in the study area. This model will also give guidelines to establish a hydrogeochemical model to explain the evolution of groundwater.

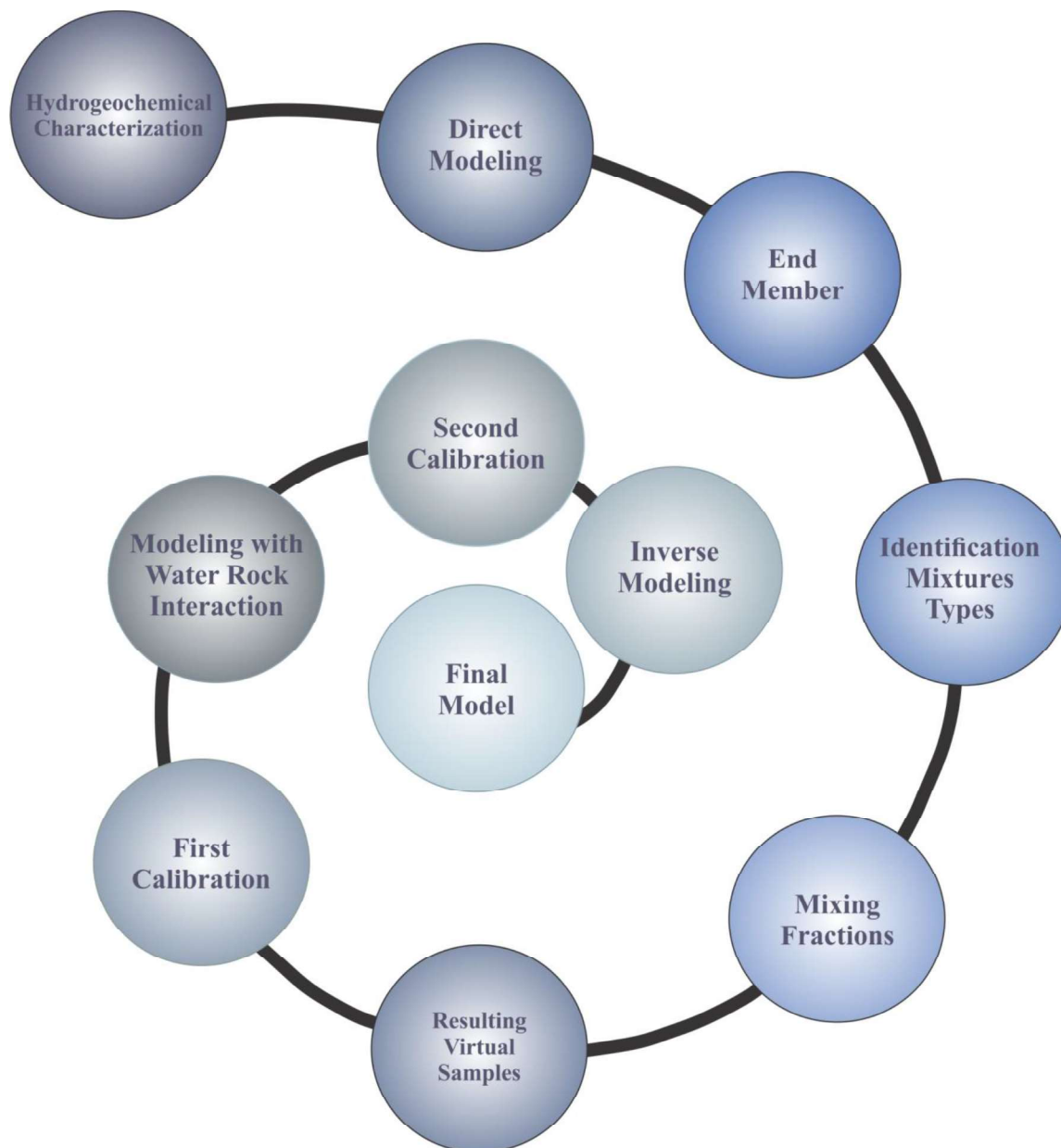


Figure 3. Flowchart of Modeling Strategy of VISHMOD Methodology

2) Hydrogeochemical Characterization

Before starting the analysis and interpretation of data, it is very important to check the quality of these. The ionic balance of the chemical data had an error of less than 10%. Using conservative and trace elements is very important, because when one major ions is used, there is much uncertainty in the mixture and therefore in the models produced by PHREEQC. Chemical data is used to generate Piper diagrams, distribution maps of the hydrogeochemical parameters and Mifflin diagrams to define families, flow systems and geochemical processes. Scatter diagrams are also generated to identify end members and define the type of binary or ternary mixture. The hydrogeochemical characterization provides elements used to build the conceptual model of the hydrogeological system.

3) Direct Modeling

Groundwater flowing in the geologic materials increases the chemical composition and mineral form. To determine whether the minerals in the water precipitate, dissolve or are in balance, saturation indices ($SI = \log IAP / K$) for mineral interest or that are feasible to be present in the water is obtained, this is done through the direct modeling of chemical data, calculated with the numerical model PHREEQC (Parkhurst and Apello, 1999).

4) End Member (EM)

EM are identified during this stage, which can be based on scatter plots of conservative elements or tracers (Cl, Sr, B, Li, Br, F, Ba, isotopes), taking into account the minimum and maximum concentrations in the system. Other cases apply multivariate analysis techniques (Laaksoharju et al. 1999).

5) Identification of Mixtures and Hydrochemical Model

They based on the scatter plot of tracers or conservative elements (ie, those not chemically react during the evolution of groundwater), the end members are identified, in the case of a binary mixture are two members and a ternary are three water samples (f_1 , f_2 and f_3); the remaining limits are among the lines of the mixture and mixing are considered as fractions of the end members. Any water sample system can be generated using the three end members. Once identified the type of mixture, the conceptual hydrogeochemical model is generated. This model must be consistent with the hydrogeological model. It is here, where it is defined considering a simultaneous or sequential ternary mixture is justified according to the hydrogeological model.

6) Mixing Fractions

The chemical composition of each sample (Equation 1) represents the mixing percentage of the three end members in the system.

Where, f_t is the total sum of the three mixing fractions of the EM, obtained using the mass balance equation (Ramos -Leal et al., 2007).

In Equation 1, the total is set equal to 1:

$$f_t = f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad (1)$$

Where, f_1 is the EM with lower concentrations in its conservative elements, f_2 is the EM with high concentrations in one of the conservative elements; f_3 is the EM with the highest concentration of the conservative elements or a high concentration in one of them.

To solve Equation 1 with three unknown variables, a system of 3 equations is needed, for which the concentrations of the conservative elements from the ternary mixture model of the EM are used (Equations 2 and 3).

$$ft * Clw = f_1 * Cl1 + f_2 * Cl2 + f_3 * Cl3 \quad (2)$$

$$ft * Srw = f_1 * Sr1 + f_2 * Sr2 + f_3 * Sr3 \quad (3)$$

This results in a system of 3 equations with three unknown variables.

Solving for f_1 in Equation 2:

$$f_1 = \frac{ft * Clw - f_2 * Cl2 - f_3 * Cl3}{Cl1} \quad (4)$$

Substituting f_1 in Equation 1:

$$ft = \frac{ft * Clw - f_2 * Cl2 - f_3 * Cl3}{Cl1} + f_2 + f_3 \quad (5)$$

Solving f_3 and simplifying:

$$f_3 = \frac{ft * (Cl1 - Clw) + f_2 * (Cl2 - Cl1)}{Cl1 - Cl3} \quad (6)$$

In Equation 3 we solve for f_3 :

$$f_3 = \frac{ft * Srw - f_1 * Sr1 - f_2 * Sr2}{Sr3} \quad (7)$$

Substituting the value of f_3 in Equation 1 and simplifying:

$$ft = \frac{f_1 * (Sr3 - Sr1) + f_2 * (Sr3 - Sr2) + ft * Srw}{Sr3} \quad (8)$$

Solving for f_1 and simplifying:

$$f_1 = \frac{ft * (Sr3 - Srw) + f_2 * (Sr2 - Sr3)}{(Sr3 - Sr1)} \quad (9)$$

The EMs are calculated using Equation 6 for f_3 and Equation 9 for f_1 .

The only solution for f_2 when $f_1 = 1$ can be obtained by substituting f_1 and f_3 in Equation 1:

$$f_2 = 1 - f_1 - f_3 \quad (10)$$

Using Equation 7, 9 and 10, the mix fractions of each sample of the system are obtained.

7) Virtual Samples Used in Chemical Modeling

Given a system with m samples, equation (1) is written:

$$\sum_{i=1}^3 f_{mi} = 1 \quad (11)$$

Where m is the sample number, i is the end member mixture.

The fraction of mixture of each of the end members (f_{mi}), is multiplied by each chemical parameter (a_{ni}) of end member and their sum represents the virtual chemical composition (pH, Cl, Na, HCO₃, etc.,) of each parameter, of m sample of the system.

$$\sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{ni} \quad (12)$$

For example, the vector $V1$ (virtual sample 1), each parameter is obtained as shown in equation 13. $V2$ and $V3$ for the samples are shown in equations 12 and 13. For the n -th sample (Vn) is obtained by the equation 14, i is the end member (f_1, f_2 and f_3).

f_{mi} , is the matrix fractions mixing system for each end member, i

Where m , is the sample number of the system, n is the physical and chemical parameters of water of the end member.

$$V1 = \left(\sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{1i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{2i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{3i} \dots \quad \sum_{i=1}^3 f_{1i} a_{ni} \right) \quad (13)$$

$$V2 = \left(\sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{1i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{2i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{3i} \dots \quad \sum_{i=1}^3 f_{2i} a_{ni} \right) \quad (14)$$

$$V3 = \left(\sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{1i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{2i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{3i} \dots \quad \sum_{i=1}^3 f_{3i} a_{ni} \right) \quad (15)$$

$$\begin{array}{cccc} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ Vn = \left(\sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{1i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{2i} \quad \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{3i} \dots \quad \sum_{i=1}^3 f_{mi} a_{ni} \right) & & & (16) \end{array}$$

$V1, V2, V3$ and Vn are vectors with the chemical composition of the three end members.

In general, the chemical composition of the overall system can be represented in the condensed equation 17.

$$V_{kj} = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^3 (f_{mi} a_{ni}) \quad (17)$$

The fraction of mixture of each of the end members is multiplied by the chemical composition of each end member and their sum represents the virtual chemical composition of each sample of system.

Where V_{kj} , virtual matrix represents the composition of the system,

The chemical composition of each sample in the system is obtained; this resulting composition represents a virtual chemical composition that does not consider the water-rock interaction. It is used in chemical modeling of the system.

8) First Calibration (actual versus virtual chemical composition data 1)

Calibration can be performed qualitatively and quantitatively. The former can be conducted using hydrogeochemical diagrams such as Durov, Piper and Stiff, among others. Piper diagrams are used by the methodology presented herein, with which the modeled results are compared to the actual data corresponding to the different stages. The quantitative calibration of the model with actual data is performed by obtaining an ionic delta, which is the difference between its parameters. This enables us to observe whether there are differences between the virtual chemical compositions and the actual data. In particular cases, the ionic delta can be close to zero, indicating that mixing is the dominant process in the chemical evolution of groundwater in the system. Inverse modeling or water-rock interactions are needed for some cases.

This study used Piper diagrams; the modeled results were compared to the real data during the different stages.

9) Modeling with Water-Rock Interaction of Virtual Samples

Taking into account the saturation indices (SI) obtained from the actual data and that the mineral phases are consistent with the geology of the hydrogeological system, the rock-water interaction is modeled with the data from virtual composition 1 obtained from the mixing model. Using this modeling, virtual composition 2 is obtained, which considers the interaction with the major minerals. The stability of the mineral phases depends on the physicochemical conditions of the system, for which phase diagrams are used.

10) Second Calibration (actual versus virtual chemical composition data 2)

The Piper diagram is used again to compare actual data to virtual chemical composition data 2. If an ion delta exists, that would be indicative of other processes occurring, such as ion exchange, dissolution and/or precipitation of the main mineral phases. In these cases, inverse modeling is applied as a next step to identify and quantify these processes. If the ionic delta is close to zero, this would indicate that the mixing and the water-rock interaction were the dominant processes in the system. And lastly, calibration is performed.

11) Normally, the inverse modeling is performed between two samples along flow paths of the system, with a different ionic delta zero. However, this method is performed inverse modeling is performed between real and virtual sample for the same site. The results of this modeling with water-rock interactions were compared to the actual data. Inverse modeling shows other processes such as ion exchange, dissolution and / or precipitation of the primary species, redox processes occur in the groundwater.

4. RESULTS AND DISCUSSION

Hydrogeochemistry and Conceptual Model

The Piper (1953) and Mifflin (1988) diagrams (Figures 4 and 5) identify 3 water families: calcium bicarbonate (Ca-HCO₃-), sulfate calcium bicarbonate (Ca-HCO₃-SO₄) and sulfate calcium (Ca-SO₄). The Ca-

HCO₃-family corresponds to a local system of shallow water created by the circulation of water in the limestone of the Abra Formation, since the CaCO₃ contained in the limestone dissolves during infiltration, which explains its calcium bicarbonate (Ca-HCO₃) character. In the deeper flow (regional groundwater), water circulates through gypsum (CaSO₄ * 2H₂O) in the Guaxcama Formation, producing a calcium sulfate water type. Furthermore, because the Abra Formation is highly fractured, mixtures of deep and shallower water flows may be produced through deep fractures, creating the mixed group Ca-HCO₃-SO₄.

This can be seen in Figure 2, which shows the distribution of water families, flow system and the rock-water interaction throughout the flow. Water flows from W to E through the El Abra Formation and the presence of faults and fractures can produce ternary mixtures. Because of the karstic characteristics of the region, local recharge (f₁) is significant; this mixes with the groundwater flow (f₂). In addition, the presence of faults and fractures that cut the folds in the Sierra Madre Oriental provide a hydraulic connection that leads to the mixing of regional flows (f₃) with shallow flows (Figure 2).

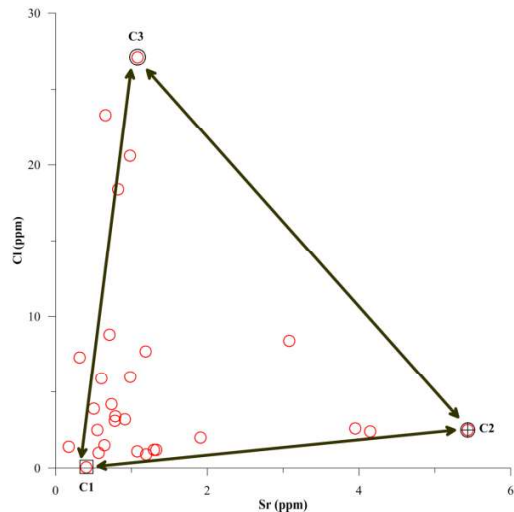


Figure 4. Piper diagram of water sampled in the intermountain of the Salto Valley.

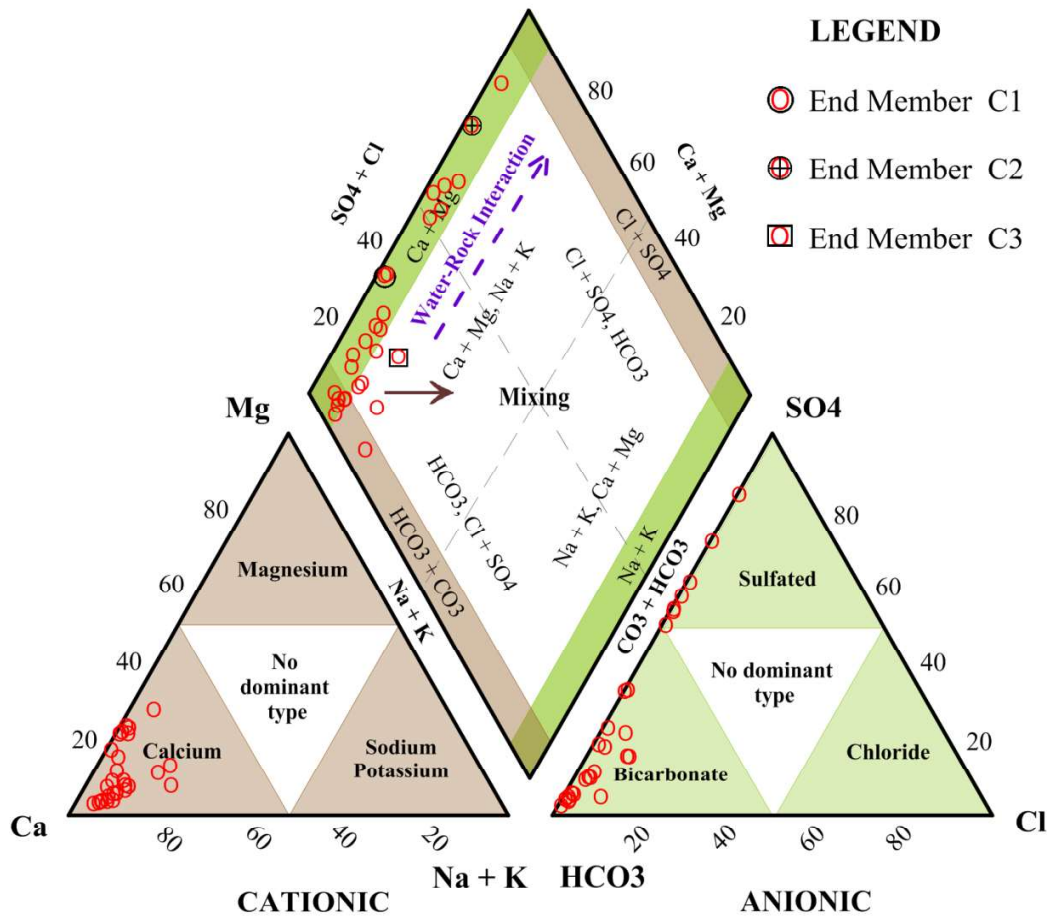


Figure 5. Evolution of groundwater in the study area, according To Mifflin (1968).

The three end members present in the study area and two main evolutionary processes in groundwater are identified on the scatter plot of Cl and Sr (Figure 6). The former has a low concentration of Sr and high Cl, whereas the latter has high values of Sr and low Cl.

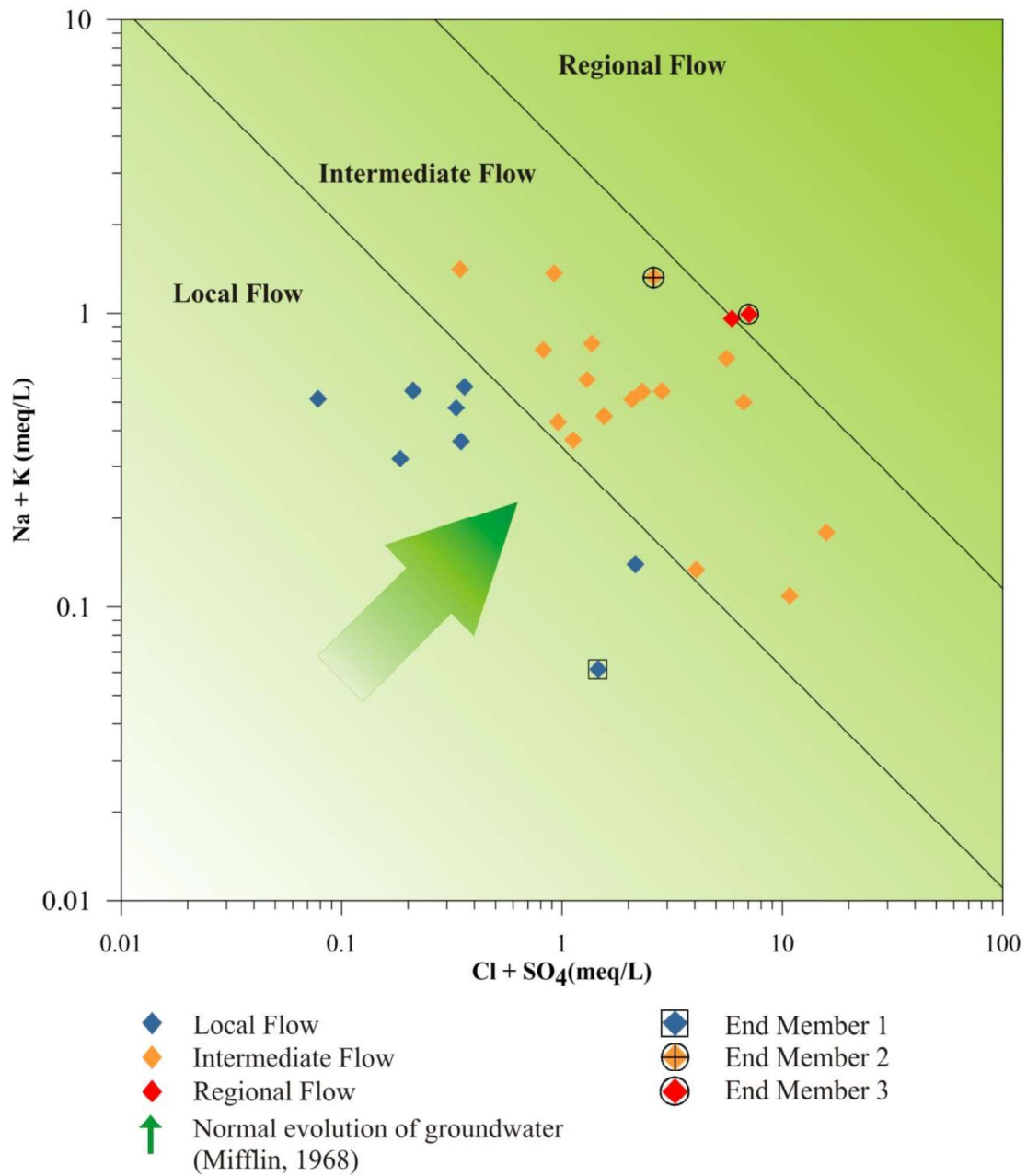


Figure 6. Ternary mixing model using Cl and Sr concentrations from the intermountain valley, where f_1 , f_2 and f_3 are end members.

f_1 is associated with local recharge and is located in the western study area. It has low values for Cl and Sr and a temperature of 21.67 °C. The lowest values were found in sample 8, which showed 0.003 meq/L of Cl and 0.009 meq/L of Sr. These values were used for the mixing model, which was type Ca-HCO₃ (Figures 1, 2, 4, 5 and 6).

f_2 is represented by sample 19, is located in the southwestern study area and represents a intermediate flow from the Sierra Madre Oriental. Sample 27 is the most representative of this flow, and is therefore considered an end member. It has a temperature of 23.34 °C, Cl concentrations of the order of 1.55 meq/L Cl and 0.025 meq/L of Sr. The type of water for this member is Ca-HCO₃-SO₄ (Figures 1, 2, 4, 5 and 6).

f_3 is represented by sample 11, in the northern Los Gatos River. It represents regional flow, has a temperature of 23.8 °C and Cl concentrations (0.15 meq/L), as well as a high concentration of Sr (0.124 meq/L). Water of this type is Ca-SO₄ (Figures 1, 2, 4, 5 and 6).

Cl and Sr were used to obtain mixed fractions (f_1 , f_2 , f_3), using equations 4, 7 and 10. The Cl ranges for groundwater in the Salto Valley are 0.003 to 1.55 meq/L and 0.009 to 0.124 meq/L of Sr. The percentages of these mixing fractions obtained for each sample considered are presented in Table 2.

Table 2. Mixing fractions for groundwater in the study area.

According to the model for the ternary mixture, for the water in the study area, f_1 (local recharge) contributes 68.3%, f_2 (intermediate flow) contributes 12.3% and f_3 (regional) contributes 19.4%. Since this represents a binary mixture between f_1 and f_3 , it is identified only in samples 2, 14, 16 and 24 (Table 2).

With mixing fractions (Table 2) and applying Equation 12, the theoretical chemical composition of each component of the water samples was obtained. For the chemistry of each of the water samples composition, Equations 13, 14, 15 and 16 are used, or for the entire system, Equation 17 applies (Table 3). This table represents the first virtual model obtained, from the chemical composition of the end members f_1 , f_2 and f_3 .

The Piper diagram was used to compare the theoretical chemical composition with the actual water in the study area; a difference can be seen between the two compositions (Figure 7). This difference is largely because the water-rock interaction process was not considered in the theoretical composition. In Figure 7, we see that in the actual data, the dissolution of calcite is the dominant process; while in the virtual data influences the gypsum.

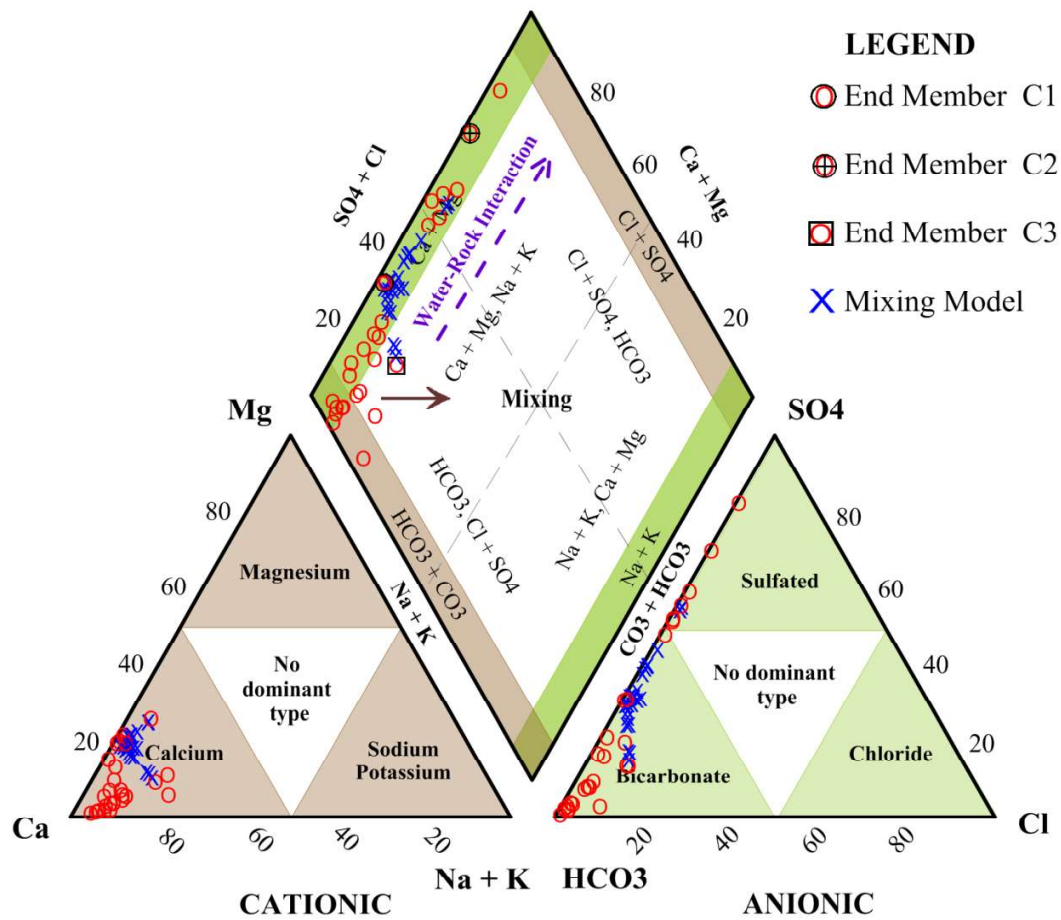


Figure 7. Piper diagram representing the difference between the real data and the mixing model (the symbol ° represents the theoretical samples, + represents the field data).

Table 3. Theoretical chemical composition of rock samples without the water mixing interaction model, study area.

In response to the above, direct modeling of the actual samples was performed to obtain the mineral phases present in the groundwater (Table 4).

Table 4. Saturation indices for the main mineral phases in groundwater, study area.

The resulting hydrogeochemical model is an approximation of the real processes occurring in the aquifer and reflects their interaction with the carbonate rocks in the region. This suggests an interaction with the limestone rocks of the Abra Formation, the marl of San Felipe Formation and the shale of Mendez Formation, since the most important mineral phases are calcite, dolomite and gypsum. In the study area, direct modeling shows

that 76% of the samples are supersaturated in calcite while gypsum (92%), barite (55%) and dolomite (81%) were undersaturated, indicating the dissolution of these minerals when coming into contact with water as it circulates through these rocks. In some instances, dolomite can be saturated due to contributions of Mg. All samples are undersaturated with respect to celestite (100%). The wand is very close to equilibrium and thus can sometimes find undersaturated or saturated minerals (Table 4).

Modeling was performed using the saturation rates and the results from the theoretical mixture (Table 3) and taking into account the water-rock interaction (Table 5).

As shown in the Piper diagram (Figure 8), the chemical composition of the mixture obtained from the theoretical mixing modeled with the water-rock interaction has a slight deviation from actual samples. This is partly due to different processes that release ions into the water—such as dissolution or precipitation of minerals—causing an increase or decrease in its chemical composition which is not considered in the mixing process (Table 5).

Table 5. Results of the mixing model with water-rock interaction.

With the rock-water interaction process, there is a better estimation of, or a smaller difference between actual samples and those modeled with water-rock interactions. This can also be seen in Figure 9, which shows the ionic deltas of the major ions in groundwater in the study area.

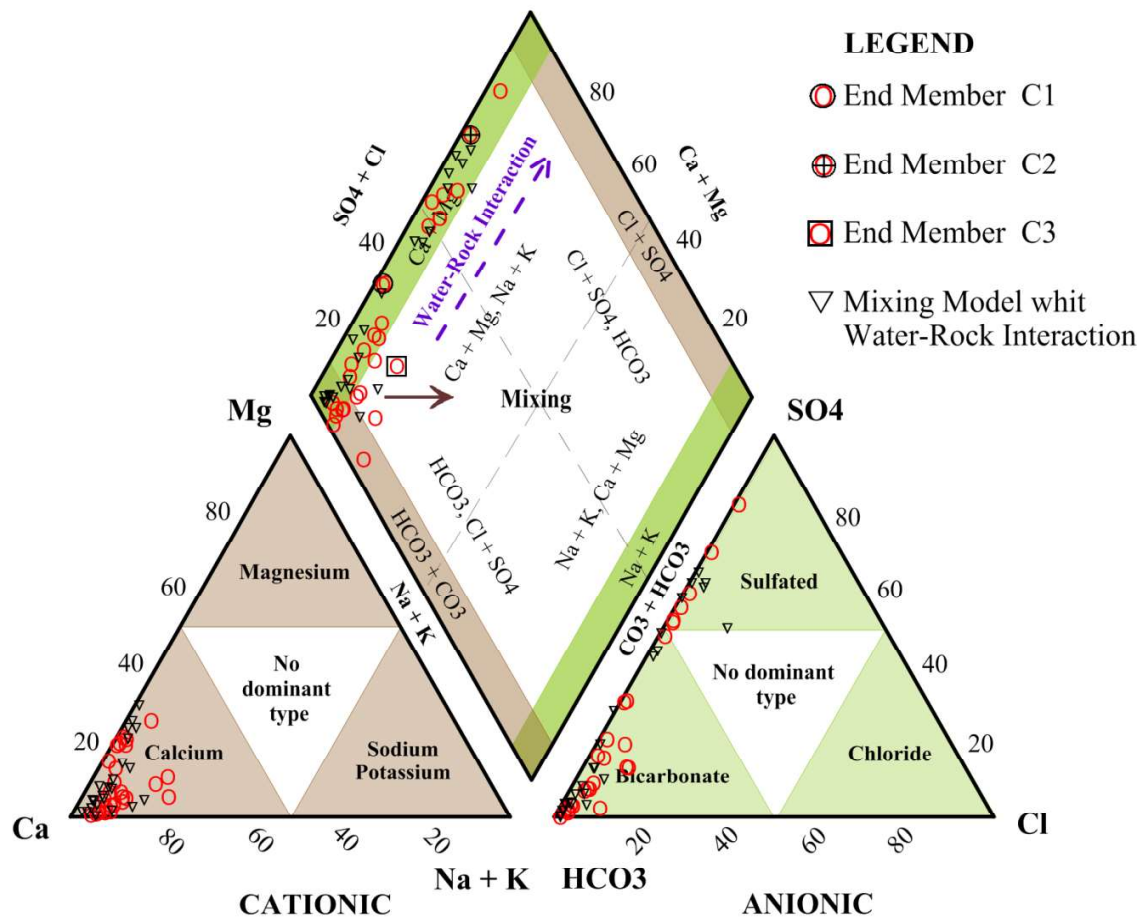


Figure 8. Piper diagram representing the difference between real and modeled mixtures with water-rock interaction (symbol "▽" represents mixed samples with water-rock interaction, "○" represents the real samples).

The inverse modeling (Table 6) explains the ionic deltas of the mineral phases' chemical composition and the saturation indices of the initial (modeled) and final (actual) solutions for the minerals calcite, dolomite and gypsum.

Table 6 shows that the dissolution of the calcite was the dominant process in 73% of samples, 15% of the samples the dissolution of gypsum was dominant and only in a sample the dissolution of dolomite was the dominant process.

The mass balance quantitatively provides the transfer of moles that occurs in the water-rock interaction process, for which the main minerals are calcite, dolomite and gypsum.

Table (6) shows 3 groups in which the main processes occur that explain the chemical composition of the water in the study area.

Table 6. Inverse modeling of the results from the mixing model with water-rock interaction.

As mentioned above, the system has two major evolutionary processes, where starting from the end member f1 (local flow), this is mixed with f2 (intermediate flow) or f3 (regional flow) and depending on mixing ratios, it is possible to group samples with similar processes.

In the first group, calcite is positive (gain) and gypsum and dolomite are negative (loss), which indicates that calcite dissolves its ions and thereby provides the means for the formation of gypsum and dolomite. Only sample 1 presented, in addition, the ion exchange resulting from circulation through clay materials.

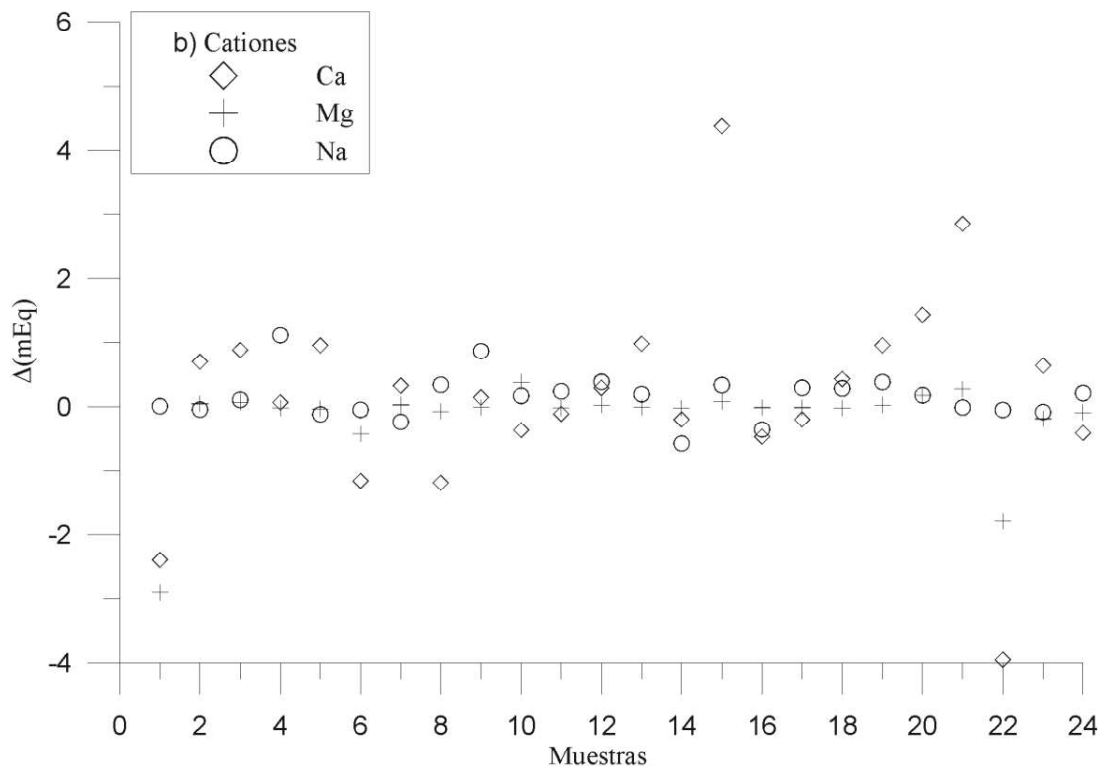
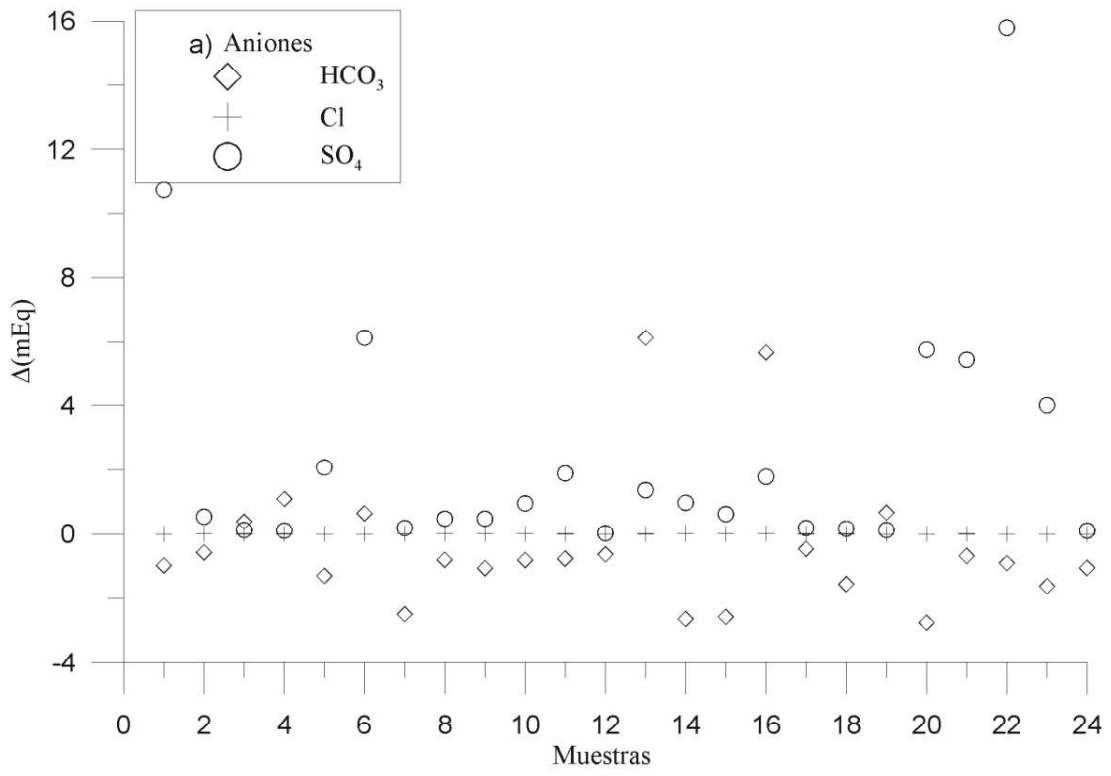


Figure 9. Ionic deltas: a) anions, b) cations derived from real samples and mixtures with water- rock interaction.

In the second group the calcite is negative (loss) and gypsum and dolomite are positive (gain), indicating that calcite was formed with ions resulting from the dissolution of gypsum and dolomite.

In the third group, calcite and dolomite are negative (loss) and the gypsum is positive (gain), indicating that calcite and dolomite were formed and gypsum was dissolved.

In the fourth group, calcite and gypsum are negative (loss) and dolomite is positive (gain), indicating that calcite and gypsum were formed and dolomite dissolution.

In other groups, calcite is negative (loss) and dolomite is positive (gain), indicating that calcite was formed and dolomite dissolved. In sample 23, calcite, dolomite and gypsum are negative, which indicates the formation of these minerals. In sample 24, calcite and gypsum are positive and dolomite is negative, suggesting the dissolution of calcite and gypsum and the formation of dolomite.

No model was produced for samples 8 and 12 because the initial and final composition produces an ionic delta close to zero, which implies that mixing with water-rock interaction occurred as the main process.

5. CONCLUSIONS

The regional recharge zone is located in the Sierra Madre Oriental, the intermediate flow is produced in the mountainous borders of the Sierra Madre Oriental and local recharge occurs in the anticlines that make up the elongated mountains where the Abra formation is exposed.

The main groundwater families in the intermountain valleys are calcium bicarbonate (Ca-HCO_3^-), sulfate calcium bicarbonate ($\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$) and calcium sulfate (Ca-SO_4).

The water in the Salto Valley aquifer represents the ternary mixture of the three end members, which are related to local, intermediate and regional flow.

The mixing model for the intermountain valleys shows that local recharge contributes 68.3%, intermediate flow 12.3% and regional recharge 19.4%.

The inverse modeling of the ionic delta indicates that the precipitation and/or dissolution of calcite, dolomite and gypsum, the main processes occurring in the aquifer in the study area's intermountain valleys.

The dissolution of calcite is the dominant process in the system (73%), followed by the dissolution of gypsum (15%).

With VISHMOD methodology, was identified in the first instance qualitatively evolutionary tendencies, the end of the methodology could be identified in more detail the groups with similar processes in the evolution of groundwater.

According to these results, VISHMOD methodology approach proved to be an excellent tool to understand the evolution of groundwater, with this methodology the evolution could be represented as a mixture of three end members, to identify water-rock interaction processes that occur in the carbonated system which give rise the chemical signature of water at each site.

References

Abu-Jaber N (2001). Geochemical evolution and recharge of the shallow aquifers at Tulul al Ashiqif NE, Jordan: *Environ. Geol.* 41:372–383.

André M, Franceschi P, Pouchan O, Atteia (2004) Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin: *Journal of Hydrology*, 305, 40-60.

Carrillo M (1981) Contribución al estudio geológico del Macizo Calcáreo el Doctor, Estado de Querétaro: *Univ. Nal. Auton. México, Rev. Inst. Geol.*, V5, No. 1, 25-29.

Dixon W, Chiswell B (1992) The use of hydrochemical section to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland: *Australia: J. Hidrol.* 130, 299-338.

Genereux D; Wood S J; Pringle C M (1996) Chemical mixing model of streamflow generation at La Selva Biological Station, Costa Rica. *Journal of Hydrology* 199 319-330.

Gómez J.B, Aunqué L.F, Gimeno M.J, (2008) Sensivity and uncertainty analysis of mixing and mass balance calculations whit Standard and PCA-based geochemical codes. *Applied Geochemistry* 23, 1941-1956 pp.

Helgeson H.C, Brown T.H; Nigrini A, Jones T.A, (1970) Calculations of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions: *Geochim. Cosmoch., Acta*, 34, 569-592.

Hereford G, Keating H, Guthrie Jr D, Chen Zhu (2007) Reactions and reaction rates in the regional aquifer beneath the Pajarito Plateau, north-central New Mexico: USA. *Environ. Geol.*, 52:965-977.

Hidalgo C, Cruz J (2001) Groundwater composition, hydrochemical evolution and mass transfer in a regional detrital aquifer (Baza Basin, Southern Spain): *Applied Geochemistry*, 16, 745-758.

Laaksoharju M; Skarman C; Skarman E (1999) Multivariate Mixing and mass balance (M3) calculation a new tool for decoding hydrogeochemical information *Applied Geochemistry* 14:861-871.

Lee E.S, Krothe N.C (2001) A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers: *Chem. Geol.*, 179:129–143.

López-Doncel R (2003) La Formación Tamabra del Cretácico medio en la porción central del margen occidental de la Plataforma Valles-San Luis Potosí, centro-noreste de México: *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20(1), 1-19.

Mifflin M.D (1988) Region 5, Great Basin, *in* Back, W., Rosenshein, J.S. and Seaber, P.R. (Eds.), *Hydrogeology*, Geological Society of America, p.69-78.

Moran-Ramirez J, Ramos-Leal J.A (2014) "The VISHMOD Methodology with Hydrochemical Modeling in Intermountain (Karstic) Aquifers: Case of the Sierra Madre Oriental, Mexico". *Journal of Geography and Geology*; 6(2): 132-144.

Morán-Ramírez, J., Ramos-Leal, J. A., López-Álvarez, B., Carranco Lozada, S., Santacruz-De León, G., (2013). Comportamiento Hidrogeoquímico de Flujos Subterráneos en Acuíferos Cársticos Fracturados, Aplicando Modelación Inversa: Caso Huasteca Potosina. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Volumen 65, núm. 1, 2013 p. 71-82.

Parkhurst D.L, Apello C.A.J (1999) User guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report, 99–4259.

Petitta M, Primavera P, Tuccimei P, Aravena R, (2010) Interaction between deep and shallow groundwater systems in areas affected by Quaternary tectonic (Central Italy): a geochemical and isotope approach: *Environ. Earth Sci.*, DOI 10.1007/s12665-010-0663-7.

Piper, A.M. (1953). *A Graphic Procedure in the Geochemical Interpretation of Water Analysis*. Washington D.C.: United States Geological Survey. OCLC 37707555. ASIN B0007HRZ36.

Plummer L.N, Back W (1980) The mass balance approach: application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems, *Am. J. Sci.* 280,130-142.

Plummer L.N, Parkhurst D.L, Fleming G.W, Dunkle S.A (1988) PHRQPITZ, a computer program incorporating Pitzer's equations for calculating of geochemical reactions in brines. *U.S.G.S. Water Resour. Invest.*, 88-4153, 310 pp.

Ramos-Leal J, Martínez-Ruiz V, Rangel-Méndez J, Alfaro de la Torre M, (2007) Hydrogeological and mixing process of waters in aquifers in arid regions: a case study in San Luis Potosí Valley, Mexico: *Environ. Geol.*, 53, 325-337.



Rock–water interactions and pollution processes in the volcanic aquifer system of Guadalajara, Mexico, using inverse geochemical modeling



J. Morán-Ramírez^a, R. Ledesma-Ruiz^b, J. Mahlknecht^{b, **}, J.A. Ramos-Leal^{a, *}

^a División de Geociencias Aplicadas, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, Mexico

^b Centro del Agua para América Latina y el Caribe, Tecnológico de Monterrey, Monterrey, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 August 2015
Received in revised form
18 March 2016
Accepted 19 March 2016
Available online 31 March 2016

Keywords:

Inverse geochemical modeling
PHREEQC
Water–rock interaction
La Primavera caldera
Nitrate
Groundwater mixing
Guadalajara
Mexico

ABSTRACT

In order to understand and mitigate the deterioration of water quality in the aquifer system underlying Guadalajara metropolitan area, an investigation was performed developing geochemical evolution models for assessment of groundwater chemical processes. The models helped not only to conceptualize the groundwater geochemistry, but also to evaluate the relative influence of anthropogenic inputs and natural sources of salinity to the groundwater. Mixing processes, ion exchange, water–rock–water interactions and nitrate pollution and denitrification were identified and confirmed using mass-balance models constraint by information on hydrogeology, groundwater chemistry, lithology and stability of geochemical phases. The water–rock interactions in the volcanic setting produced a dominant Na–HCO₃ water type, followed by Na–Mg–Ca–HCO₃ and Na–Ca–HCO₃. For geochemical evolution modeling, flow sections were selected representing recharge and non-recharge processes and a variety of mixing conditions. Recharge processes are dominated by dissolution of soil CO₂ gas, calcite, gypsum, albite and biotite, and Ca/Na exchange. Non-recharge processes show that the production of carbonic acid and Ca/Na exchange are decreasing, while other minerals such as halite and amorphous SiO₂ are precipitated. The origin of nitrate pollution in groundwater are fertilizers in rural plots and wastewater and waste disposal in the urban area. This investigation may help water authorities to adequately address and manage groundwater contamination.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Groundwater quality is a key factor for determining the use of water for domestic, irrigation, industrial or ecosystem purposes. The quality and quantity of groundwater resources are nowadays at risk due to rapid population growth, industrialization, intensive agriculture, urbanization and changing land use patterns (Avtar et al., 2013). Therefore, determining the processes that control groundwater chemical composition is essential for effective water resource management and protection (e.g., Jeong, 2001; Edmunds et al., 2002). Hydrogeochemical studies support both the remediation of groundwater contaminated by natural and anthropogenic sources and the installation of suitable management plans to

protect aquifers (Subramani et al., 2010).

As groundwaters flow from recharge to discharge areas, the dissolved chemical composition is altered by a variety of hydrogeochemical processes that vary with respect to space and time (Matthess, 1982). For example, modification can occur via natural processes, such as water–rock interactions and mineral dissolution, which vary with hydrogeological conditions and lithology, or anthropogenic activities, such as agriculture, industry and urban development (Adams et al., 2001; Rademacher et al., 2001; Guo and Wang, 2004; Subramani et al., 2010; Lin et al., 2012). The interaction of these factors result in various water types (Belkhiry et al., 2012). In recharge areas the dissolution of carbonate and silicate minerals determines the major chemical components of groundwater (Sung et al., 2012), while the precipitation of secondary minerals frequently occur in discharge areas (Edmunds et al., 2006). Hence, groundwater chemical composition provides valuable information to determine origin, transit time, regional scale inter-aquifer mixing, flow regimes, and patterns of recharge (e.g.

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: jurgen@itesm.mx (J. Mahlknecht), jalfredo@ipicyt.edu.mx (J.A. Ramos-Leal).