

## FLUORURO EN AGUAS SUBTERRÁNEAS DE LA REGIÓN CENTRO-NORTE DE MÉXICO Y SU POSIBLE ORIGEN

Fluoride in groundwater in the north-central region of Mexico and its possible origin

Mélida GUTIÉRREZ<sup>1\*</sup> y María Teresa ALARCÓN-HERRERA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Missouri State University, Geography, Geology and Planning, 901 S National Ave. Springfield, Missouri, 65897, USA

<sup>2</sup> Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Unidad Durango, Calle CIMAV 110, Ejido Arroyo Seco, 34147 Durango, Durango, México.

\*Autor para correspondencia: [mgutierrez@missouristate.edu](mailto:mgutierrez@missouristate.edu)

(Recibido: marzo de 2021; aceptado: noviembre de 2021)

Palabras clave: arsénico, acuífero de aluvión, rocas volcánicas félsicas, zonas áridas.

### RESUMEN

Las concentraciones más altas de fluoruro ( $F^-$ ) en México se encuentran principalmente en el agua subterránea de dos áreas: las zonas áridas de la zona centro-norte del país y las áreas geotermales. La primera se utiliza como suministro de agua potable para un gran número de personas, y es el objeto de este estudio. Se utilizó una base de datos con 1117 registros (2017-2019) para profundizar en el origen de este contaminante y su asociación con el contenido de arsénico (As) y con parámetros físicos y químicos reportados como posibles factores de enriquecimiento. La abundancia de rocas volcánicas félsicas en el material de aluvión, su distribución y su elevado contenido de F, las señalan como uno de los principales materiales generadores de este contaminante. En la región analizada, la concentración de  $F^-$  varió en un rango de 0.03 a 27.9 mg/L, con 52, 45 y 36 % de muestras por encima del límite de 1.5 mg/L establecido por la NOM-127-SSA1-1994 para los estados de Zacatecas, Chihuahua y Durango, respectivamente. Se encontró correlación entre  $F^-$  y As en los tres estados, siendo la más alta la de Zacatecas ( $r = 0.801$ ,  $p < 0.01$ ). No se encontró asociación entre  $F^-$  y la temperatura,  $F^-$  y sólidos disueltos totales ni  $F^-$  y Ca/Na. La elevada concentración de  $F^-$  y su relación con As en agua de pozo hace imperativa la aplicación de un plan estratégico para salvaguardar la salud humana mediante la implementación de sistemas de potabilización para pozos con alto contenido de este elemento.

Key words: arsenic, alluvial aquifer, felsic volcanic rocks, arid areas.

### ABSTRACT

The highest concentrations of fluoride ( $F^-$ ) in groundwater in Mexico occurs in mainly two areas: arid zones in the north-central part of the country and in regions containing hot springs. The former is the drinking water source for a large number of people, and it is the focus of this study. A database containing 1117 data (2017-2019) was used to investigate the origin of this contaminant and its association to arsenic (As) content as well as several physical and chemical parameters reported as potential enrichment

factors. The higher abundance of felsic volcanic rocks in the alluvial fill, their distribution and high F content, point to these rocks as the main source of this contaminant. The concentration of  $F^-$  varied between 0.03 and 27.9 mg/L, with 52, 45 and 36 % of samples above the 1.5 mg/L guideline established by the NOM-127, for the states of Zacatecas, Chihuahua and Durango, respectively. Significant correlation was found between  $F^-$  and As in all three states; the highest correlation was obtained in Zacatecas ( $r = 0.801$ ,  $p < 0.01$ ). No correlation was found between  $F^-$  and temperature,  $F^-$  and total dissolved solids, and  $F^-$  and Ca/Na. The high content of  $F^-$  and its co-occurrence with As makes imperative the application of a strategic plan to protect public health in this region through the implementation of water treatment on wells with high content of this element.

## INTRODUCCIÓN

El agua subterránea con alto contenido de fluoruro ( $F^-$ ) representa un riesgo para la salud humana en muchas regiones del mundo (D'Alessandro 2006, Amini et al. 2008, Kimambo et al. 2019). Se estima que 27 países sufren fluorosis endémica (Edmunds et al. 2013) y que más de 200 millones de personas consumen agua con concentraciones de  $F^-$  superiores a 1.5 mg/L, valor límite recomendado por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y establecido como límite máximo permisible en México (SSA 2000).

La práctica de agregar  $F^-$  al agua en pequeñas concentraciones para reducir el número de caries dentales, otrora común, se ha descontinuado en muchos países, dado que se ha observado que la ingesta de  $F^-$  produce más daño que beneficio (Ozsvath 2009, Romero et al. 2017, McMahon et al. 2020).

El fluoruro está presente también en alimentos, barnices y pasta de dientes; sin embargo, su impacto en la salud humana se asocia principalmente con la ingesta de agua (Romero et al. 2017). La ingesta crónica de agua que contiene  $F^-$  causa coloración de amarilla a café en los dientes, y en concentraciones mayores un aumento en fracturas óseas, deformación de los huesos (Shen y Schäfer 2014, Jiménez-Córdova et al. 2021), problemas neurológicos y reducción del coeficiente intelectual (Grandjean 2019, Farmus et al. 2021), efectos endocrinos (Diez-Pérez et al. 2019) y problemas dermatológicos (fluoroderma) y reproductivos (Ortiz-Pérez et al. 2003, D'Alessandro 2006, Romero et al. 2017).

Debido a su toxicidad para el ser humano, se regula su concentración en sistemas de abastecimiento de agua potable y, aunque los valores límites varían en cada país, el recomendado por la OMS (1.5 mg/L), es ampliamente utilizado. En general, las concentraciones límite de  $F^-$  son de dos tipos: una es primordialmente cosmética, ya que el agua con contenido

> 1.5 mg/L  $F^-$  causa coloración oscura en los dientes, mientras que a concentraciones mayores (> 4.0 mg/L  $F^-$ ) aumenta la posibilidad de repercusiones graves a la salud (Jiménez-Córdova et al. 2021). Estudios epidemiológicos y toxicológicos prospectivos en niños han encontrado que existe un riesgo potencial de reducción del coeficiente intelectual asociado a la exposición al flúor durante el desarrollo fetal e infantil. La exposición en los primeros años de vida a niveles de 0.7 mg/L  $F^-$  se ha asociado con disminución de las capacidades cognitivas (Grandjean et al. 2019, Farmus et al. 2021).

Es importante, por lo tanto, conocer el origen de este contaminante y los factores que causan su enriquecimiento. El origen varía para cada región estudiada (Reyes-Gómez et al. 2013, Li et al. 2018, Álvarez y Carol 2019, Alarcón-Herrera et al. 2020, LaFayette et al. 2020, Schlesinger et al. 2020). Para regiones de fluorosis endémica, el origen se reporta como geogénico, asociado a varios materiales geológicos entre los que destacan fluorita, fluorapatita, material volcánico félsico, andesita y material volcanoclástico metamorfozado (Armienta y Segovia 2008, Wallace 2010, Reyes-Gómez et al. 2013, Huízar-Álvarez et al. 2016, Navarro et al. 2017, LaFayette et al. 2020).

El flúor está presente en el magma y se concentra en los fluidos magmáticos, últimos en solidificar (composición félsica) (Cardona et al. 2018, Fuge 2019). Debido a la concentración de  $F^-$  en fluidos de las últimas etapas de cristalización del magma, el contenido de  $F^-$  es mayor en rocas como granito, riolita, y pegmatitas graníticas, donde puede llegar a ser mayor del 1 % (Wallace 2010, Fuge 2019). Los volcanes también emiten flúor en forma de fluoruro de hidrógeno (HF gas) durante erupciones volcánicas o por desgasificación (D'Alessandro 2006, Fuge 2019). Una vez en la atmósfera, el HF se adsorbe en ceniza volcánica, la cual se deposita en la superficie, y en contacto con agua una parte se disuelve, formando  $F^-$ . Durante el intemperismo químico, los minerales

que contienen F lo liberan al agua, donde los fluoruros se encuentran mayormente como iones libres ( $F^-$ ). Parte del  $F^-$  se adsorbe en superficies sólidas como óxidos de hierro, arcillas y ceniza volcánica (D'Alessandro 2006, Fuge 2019, Schlesinger et al. 2020). Es importante mencionar que el arsénico también presenta gran afinidad de adsorción en óxidos de hierro y material arcilloso (Schlesinger et al. 2020).

Además de la fuente de origen, se ha reportado la asociación de varios factores con la concentración de fluoruros en zonas de fluorosis endémica, entre ellos: temperatura, alcalinidad, sólidos disueltos totales (SDT), relación molar Ca/Na, profundidad del pozo y clima árido (Alarcón-Herrera et al. 2020, McMahon et al. 2020). De éstos, la relación de  $F^-$  con alcalinidad, aridez y temperatura se han revalidado en varios estudios (Armenta y Segovia 2008, Nicolli et al. 2010, Alarcón-Herrera et al. 2020, Navarro et al. 2017, McMahon et al. 2020); sin embargo, la información sobre su relación con SDT y Ca/Na es escasa.

La región de estudio incluye la zona árida del norte de México, donde se han reportado las concentraciones más altas de  $F^-$  en el país (Alarcón-Herrera et al. 2020). La litología de esta área está intrínsecamente ligada a la Sierra Madre Occidental, una cordillera de origen volcánico y composición félsica (Ferrari et al. 2007). Debido a su formación por enfriamiento rápido de magma, las rocas volcánicas contienen tanto minerales como material amorfo o vidrio volcánico.

Concurrentemente con el volcanismo que formó la Sierra Madre Occidental se produjo una distensión tectónica que resultó en la provincia geológica denominada "Sierras y Cuencas" en la zona centro-norte de México (Ferrari et al. 2007). La erosión de las sierras produjo fragmentos de roca (aluvión) que se acumularon en la base de las sierras, rellenando las depresiones y formando cuencas, también denominadas bolsones. Algunos bolsones se conectan entre sí y el agua fluye sobre o bajo la superficie hacia su zona de descarga, mientras que otros forman cuencas cerradas.

En la zona centro-norte del país se encuentran depósitos importantes de fluorita ( $CaF_2$ ) asociados con la Sierra Madre Occidental, particularmente en San Luis Potosí, norte de Coahuila (González-Partida et al. 2019), y centro de Durango (Huspeni et al. 1984), cuya intemperización aporta  $F^-$  a los bolsones. Además de estas zonas de mineralización, en la manufactura de ladrillo y la fabricación de fertilizantes fosfatados —entre otros procesos industriales— se generan desechos que contienen  $F^-$  (Fuge 2019, Schlesinger et al. 2020). El  $F^-$  en aguas subterráneas

proviene por lo tanto de una combinación de estas tres fuentes de origen: material de aluvión, depósitos minerales de fluorita y fuentes antrópicas. Queda por determinar el aporte de cada una de ellas, así como los factores principales que causan su enriquecimiento.

El presente estudio tiene como objetivos: 1) contribuir a la identificación de la distribución espacial del contenido de fluoruros en la región centro-norte de México; 2) contribuir al entendimiento de los procesos químicos relacionados con el origen de  $F^-$  en el área de estudio; 3) verificar la asociación de  $F^-$  con As, ya que ambos elementos se presentan de forma natural en el norte de México, así como la asociación de  $F^-$  con tres parámetros físicos y químicos posiblemente relacionados con su enriquecimiento: temperatura, SDT y Ca/Na.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Descripción del área de estudio

El área de estudio comprende los estados de Durango, Zacatecas, y Chihuahua. Tiene el contenido más alto de  $F^-$  en agua subterránea en México (Alarcón-Herrera et al. 2020) y su parte oeste se encuentra ocupada por la Sierra Madre Occidental.

Debido a la forma explosiva en que se formó la Sierra Madre, la roca que la conforma es una combinación de rocas volcánicas félsicas: riolita (minerales microscópicos), ignimbrita (roca con alto contenido de vidrio volcánico) y toba (roca formada por fusión de capas de ceniza volcánica). Se ha reportado un alto contenido de F en este tipo de roca (Wallace 2010, Cardona et al. 2018). Entre los estudios sobre la geoquímica del material volcánico rico en F de la Sierra Madre Occidental (Torres-Hernández et al. 2014), algunos señalan su contenido de  $F^-$ . Un estudio de rocas en San Luis Potosí, estado contiguo al área de estudio, reporta valores de hasta 3500 mg/kg  $F^-$  (0.35 %) en rocas volcánicas (Cardona et al. 2018). Valores similares se han reportado en otros lugares para granito (Wallace 2010), tobas y vidrio volcánico (Nicolli et al. 2010), y andesita (LaFayette et al. 2020).

El material de aluvión que conforma los acuíferos en el área de estudio se compone en gran parte de roca volcánica proveniente principalmente de la Sierra Madre Occidental. El contenido de riolita e ignimbrita en muestras de aluvión de Chihuahua es de 25 a 50 %, y el de vidrio volcánico es similar (25 a 50 %) (Reyes-Gómez et al. 2013). La composición del aluvión cambia de riolita e ignimbrita en Chihuahua a una litología más compleja hacia el sur del área de

estudio, e.g., roca volcánoclastica metamorfizada en Zacatecas (Navarro et al. 2017). Comparadas con piedra volcánica, otras rocas como caliza, conglomerado y lutita afloran en menor cantidad en el área de estudio (Ferrari et al. 2007), y suelen contener menor cantidad de F (Wallace 2010, Fuge 2019).

### Química del agua y análisis estadístico

Se utilizó la base de datos de la red de monitoreo de la Comisión Nacional del Agua (Conagua 2021) correspondiente a los años 2017-2019. Los pozos generalmente se muestrean una vez al año. De la base de datos se seleccionaron: F<sup>-</sup> (mg/L), As (mg/L), pH, Ca<sup>2+</sup> (mg/L), Na<sup>+</sup> (mg/L), temperatura del agua (°C) y conductividad eléctrica de campo (μS/cm), esta última relacionada directamente con SDT (ppm). En total se incluyeron 1117 datos correspondientes a 478 pozos: 94 en el estado de Chihuahua, 306 en Durango y 78 en Zacatecas.

Las concentraciones de F<sup>-</sup> se geolocalizaron usando ArcMap para mostrar su distribución espacial y se construyó un gráfico de cajas y bigotes para proporcionar una mejor visualización de la distribución de las concentraciones de F<sup>-</sup>. Factores relacionados con alto contenido de F<sup>-</sup> en agua subterránea incluyen valores alcalinos de pH, SDT, Ca/Na y profundidad del pozo (McMahon et al. 2020). As y F<sup>-</sup> concurren en varias regiones del mundo, entre ellas México (Alarcón-Herrera et al. 2020, Martínez-Cruz et al. 2020) y Argentina (Puntoriero et al. 2015, Álvarez y Carol 2019). Para establecer si existe asociación de F<sup>-</sup> con uno o más de As, SDT y Ca/Na, se utilizó el método paramétrico de correlación de Pearson y se determinó la significancia de cada coeficiente de correlación.

La caracterización química de elementos traza es útil para determinar el contenido de especies químicas solubles tóxicas o especies que puedan perjudicar al tratamiento de remoción en condiciones específicas de temperatura, pH y otros compuestos químicos presentes (Shen y Schäfer 2014). En este estudio se seleccionaron dos pozos localizados en los alrededores de la ciudad de Durango: Colonia Hidalgo (Pozo 1 con pH de 7.44) y Labor de Guadalupe (Pozo 2 con pH de 8.09). Estos pozos son representativos del área de estudio en cuanto a que se localizan en su parte central, a una distancia aproximada de 1 km uno del otro. Además, cada pozo presenta un contenido de F<sup>-</sup> relativamente constante respecto al tiempo, pero diferente para cada pozo. Una diferencia marcada en el contenido de F<sup>-</sup> y otros elementos traza en pozos cercanos es común para esta área (Reyes-Gómez et al. 2013, Alarcón-Herrera et al. 2020).

La especiación química se calculó usando pH, temperatura, As, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Con esta información, y asumiendo 0.5 mg/L de Al<sup>3+</sup>, se utilizó el software de cálculo de equilibrio químico Visual Minteq (Gustafsson 2013) para determinar la especiación química de F.

## RESULTADOS

### Contenido de F<sup>-</sup> en agua subterránea por estado

Las concentraciones de F<sup>-</sup> en agua subterránea se muestran en el **cuadro I** y su distribución espacial en la **figura 1**. A esta escala se observa de manera general que la distribución del contenido de F<sup>-</sup> es independiente de la ubicación de zonas de mineralización de fluorita, lo que sugiere una contribución mayor de F<sup>-</sup> al agua subterránea por el material de aluvión y una contribución menor de las zonas de mineralización. Igualmente, esta concentración dispersa sugiere una contribución menor de las posibles fuentes antropogénicas.

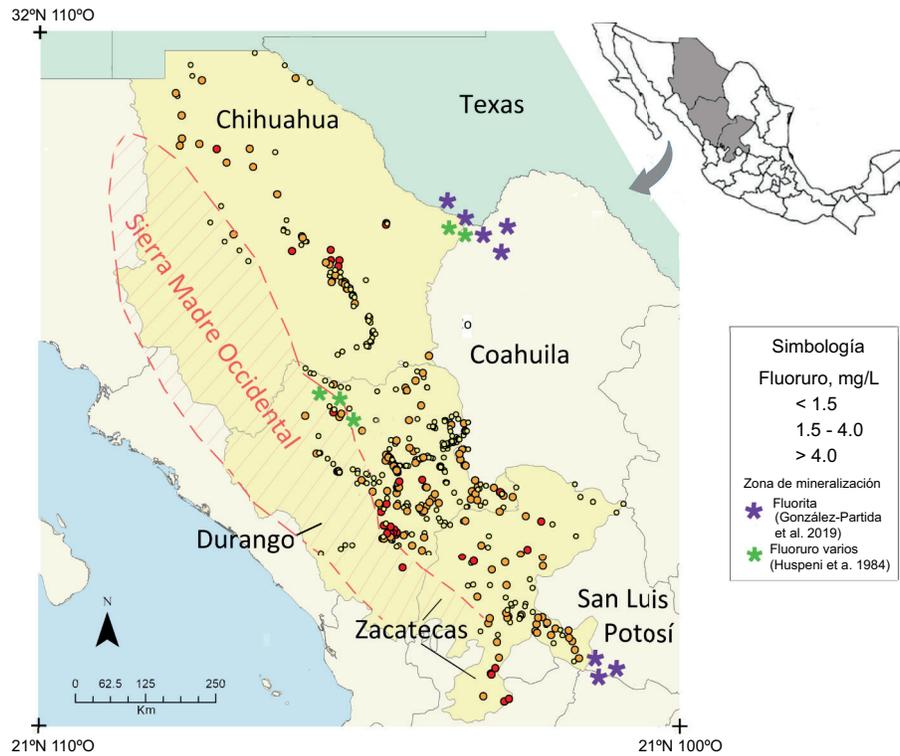
**CUADRO I.** CONCENTRACIÓN DE F<sup>-</sup> EN AGUA SUBTERRÁNEA EN CADA UNO DE LOS TRES ESTADOS DE LA ZONA CENTRO-NORTE DE MÉXICO, 2017 a 2019 (CONAGUA 2021).

	Chihuahua	Durango	Zacatecas
Número de muestras	195	649	273
Rango (mg/L)	0.22-16.00	0.03-27.9	0.20-22.29
Valor promedio (mg/L)	1.94	1.81	2.29
Mediana (mg/L)	1.38	1.13	1.57
Percentil 25 (mg/L)	0.88	0.62	0.98
Percentil 75 (mg/L)	2.54	1.99	2.72

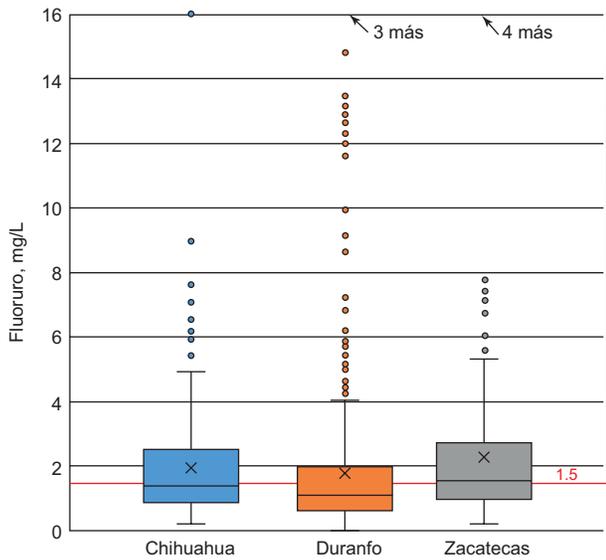
El **cuadro I** muestra una mediana mayor en Zacatecas con valores que varían 114 veces respecto al mínimo (22.29/0.20). En el estado de Durango, aunque con un valor medio menor que el de Zacatecas, se observa una variación más amplia (930 veces). En el caso de Chihuahua, la mediana es de 1.38 mg/L F<sup>-</sup> y la variación entre el máximo y el mínimo es de 73 veces.

La distribución de concentraciones, valor medio, promedio y concentraciones anómalas, se visualizan mejor en un diagrama de cajas y bigotes (**Fig. 2**). En este diagrama se aprecia una diferencia entre los tres estados relativamente pequeña, tanto para la mediana como para el promedio.

De acuerdo con la **figura 2** los valores medios (mediana) están por debajo de 1.5 mg/L F<sup>-</sup> para los



**Fig. 1.** Distribución del contenido promedio de  $F^-$  en agua subterránea para muestras de agua recolectadas de 2017 a 2019, y ubicación de las zonas de mineralización de fluorita de acuerdo con Huspeni et al. (1984) y González-Partida et al. (2019). Mapa de elaboración propia.



**Fig. 2.** Gráfico de cajas y bigotes de la concentración de  $F^-$  por estado. La caja contiene 50 % de las observaciones centrales. La línea dentro de la caja es la mediana, la cruz el valor promedio y los círculos arriba del bigote superior, las concentraciones atípicas. El valor límite de 1.5 mg/L  $F^-$  se muestra con una línea roja como referencia. El bigote superior muestra el rango del 25 % de los valores mas altos, y el bigote inferior el rango del 25 % de los valores mas bajos, con excepción de los valores atípicos.

estados de Chihuahua y Durango; sin embargo, los valores promedio en los tres estados sobrepasan el límite establecido por la NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L F<sup>-</sup>), siendo el más elevado el promedio de Zacatecas (2.29 mg/L F<sup>-</sup>). En los tres casos la línea que representa la media no divide el rectángulo en dos partes iguales, sino que la parte superior ocupa un volumen ligeramente mayor que la parte inferior, indicando que la distribución está un poco sesgada hacia los valores altos.

Asociación de F<sup>-</sup> con As y otros parámetros físicos y químicos La asociación entre F<sup>-</sup> y otros componentes de las matrices física y química se muestran en el **cuadro II**. La falta de correlación para temperatura, SDT o Ca/Na ( $r < 0.40$  para todos, excepto uno) indica que, en el área de estudio, estos factores no afectan de forma significativa el contenido de F<sup>-</sup>.

**CUADRO II.** COEFICIENTES DE CORRELACIÓN OBTENIDOS ENTRE FLUORURO (F<sup>-</sup>) Y TRES POSIBLES FACTORES DE SU ENRIQUECIMIENTO EN AGUA SUBTERRÁNEA: TEMPERATURA, SDT Y Ca/Na.

	Coeficientes de Correlación		
	F <sup>-</sup> -temperatura	F <sup>-</sup> -SDT	F <sup>-</sup> -Ca/Na
Chihuahua	<b>0.28</b>	0.15	<b>-0.30</b>
Durango	0.06	0.01	<b>-0.20</b>
Zacatecas	0.17	<b>0.44</b>	<b>-0.23</b>

SDT: sólidos disueltos totales.

Los números en negritas indican correlación significativa ( $p < 0.01$ ).

De manera similar, los coeficientes de correlación entre F<sup>-</sup> y As para los estados de Chihuahua, Durango y Zacatecas fueron de 0.40, 0.47 y 0.80, respectivamente, todos ellos valores significativos a  $p < 0.01$ ; sin embargo, estos elementos se encuentran más fuertemente asociados en Zacatecas.

Es importante observar que en zonas de mayor concentración de F<sup>-</sup>, éste concurre con As, lo que presenta un problema aún más grave con relación a los riesgos para la salud humana asociados con ingesta de agua.

### Especiación química

Los resultados de la especiación química para las muestras de agua de los pozos 1 y 2 se exponen en el **cuadro III**. El análisis de agua incluyó As, F<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, alcalinidad, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, pH, y SDT. Asimismo, en dicho cuadro se incluyen los

valores de pH y SDT, ya que son los más relevantes para determinar la especiación y el As, el cual está presente en altas concentraciones. Los resultados muestran que la mayor parte del flúor está presente como ion libre F<sup>-</sup>, mientras que una pequeña cantidad forma iones complejos con Mg y Ca y compuestos químicos solubles con Na y Al. No se observa formación de compuestos entre As y F. La influencia del pH en la especiación se muestra como mayor proporción de iones complejos de F a menor pH.

**CUADRO III.** ESPECIACIÓN QUÍMICA DE FLÚOR (F) EN DOS MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE AGUA DE POZO.

	Pozo 1	Pozo 2
pH	7.44	8.09
As (mg/L)	0.016	0.073
F <sup>-</sup> (mg/L)	3.91	7.78
SDT (mg/L)	311.8	325.7
Especies (%)*		
F <sup>-</sup>	96.88	99.05
MgF <sup>+</sup>	2.05	0.26
CaF <sup>+</sup>	0.74	0.27
NaF(aq)	0.36	0.45
AlF <sub>3</sub> (aq)	$3.7 \times 10^{-5}$	$1.8 \times 10^{-6}$

\*Porcentaje del valor de F.

SDT: sólidos disueltos totales

## DISCUSIÓN

La distribución espacial de valores agrupados de F<sup>-</sup> en tres rangos de concentraciones ( $< 1.5$ ,  $1.5-4$  y  $> 4$  mg/L) se muestra relativamente dispersa y sin un patrón específico dentro del área de estudio, favoreciendo la probabilidad de que la presencia de F<sup>-</sup> se deba al intemperismo químico del material de aluvión, rico en material volcánico y óxidos de hierro (Reyes-Gómez et al. 2013). A esta escala, la contribución por depósitos de fluorita o desechos antrópicos es secundaria.

Un origen geogénico causado por intemperismo químico de material rico en F se reporta a escala global (Kimambo et al. 2019) y también en algunas áreas colindantes con el área de estudio o dentro de ésta (Reyes-Gómez et al. 2013, Huízar-Álvarez et al. 2016, Navarro et al. 2017, Fernández-Macías et al. 2020, LaFayette et al. 2020, Martínez-Cruz et al. 2020). Sin embargo (aunque con un área de influencia menor), la cercanía a zonas de mineralización de fluorita resulta en un enriquecimiento de F<sup>-</sup> en agua

subterránea, lo que es evidente por la congregación de algunas de las concentraciones más altas en la franja central de Durango y oeste de Zacatecas (**Fig. 1**), las cuales se encuentran cercanas a la zona de mineralización en la Sierra Madre Occidental reportada por Huspeni et al. (1984).

El flúor ocurre principalmente (> 96 %) como ion libre  $F^-$ , y sólo una pequeña cantidad formó iones complejos. Esta especiación del flúor es relevante para calcular la eficiencia de sistemas de tratamiento y para determinar su solubilidad y toxicidad (McMahon et al. 2020). Por ejemplo, la eficiencia de unidades de osmosis inversa es mayor para especies iónicas ( $F^-$ ,  $MgF^+$ ) que para especies solubles sin carga como  $NaF$  y  $AlF_3$  (Shen y Schäfer 2014).

Valores de  $F^-$  entre 1.5 y 4.0 mg/L (círculos anaranjados en la **Fig. 1**) se relacionan con fluorosis dental. Este valor se sobrepasó en 52 % de las muestras en Zacatecas, 45 % en Chihuahua y 36 % en Durango. Como se mencionó antes, valores mayores a 4 mg/L  $F^-$  se asocian con fluorosis esquelética (Jiménez-Córdova et al. 2021). El valor de 4 mg/L  $F^-$  se sobrepasó en 12 % de las muestras en Chihuahua, 12 % en Zacatecas y 8 % en Durango. A pesar de la gran variación en los valores de  $F^-$  en el área de estudio (0.03 a 27.96 mg/L), los valores de media y mediana resultaron similares para los tres estados; i.e., la mediana varió de 1.13 a 1.57 mg/L  $F^-$  y la media de 1.81 a 2.29 mg/L  $F^-$  (**Fig. 2**).

A lo largo del área de estudio, el pH es alcalino y el clima de árido a semiárido, ambos factores reportados como factores de enriquecimiento de  $F^-$  en agua subterránea (Puntoriero et al. 2015, McMahon et al. 2020). Se encontró concurrencia de As y  $F^-$ , determinada como una correlación alta para Zacatecas y moderada para Durango y Chihuahua. Sin embargo, la asociación entre  $F^-$  y los parámetros reportados como posibles factores de enriquecimiento para temperatura, Ca/Na y SDT fue de menor a no significativa ( $r < 0.3$ ). La falta de correlación entre  $F^-$  y estos parámetros sugiere que tanto la temperatura como los SDT son insuficientes para explicar el contenido de  $F^-$ . Sin embargo, un estudio más detallado podría elucidar las condiciones en las que estos parámetros (o una combinación de ellos) podrían contribuir al enriquecimiento de  $F^-$  en agua subterránea.

Asimismo, no se incluyeron en este estudio la mineralogía del material de aluvión, la litología de pozos, la profundidad ni gastos de extracción de pozos, por ser información escasa o de difícil acceso, aunque se contempla incluir en estudios futuros. Esta información es necesaria para validar los resultados presentados aquí.

## CONCLUSIONES

Las concentraciones medias de  $F^-$  para los tres estados fue similar, con valores entre 1.13 y 1.57 mg/L. Las muestras que sobrepasan el límite máximo permisible establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (1.5 mg/L) fueron 52 % en Zacatecas, 45 % en Chihuahua y 36 % en Durango. En el mapa de distribución de concentraciones de  $F^-$  (**Fig. 1**) se observa que dichos puntos coinciden con un área de enriquecimiento de  $F^-$  situada en el sur del estado de Durango y el oeste del estado de Zacatecas.

La distribución espacial de concentraciones es variable y algo dispersa, lo cual indica un origen geogénico del  $F^-$ , ya que no se observa un patrón en que el alto contenido de  $F^-$  se encuentre concentrado alrededor de mineralizaciones o de fuentes antrópicas. Un alto contenido de F se ha reportado para roca félsica y vidrio volcánico, los cuales constituyen una parte considerable del material de aluvión en el área de estudio. El intemperismo químico de un material de aluvión rico en roca volcánica félsica explica en forma razonable la distribución espacial de concentraciones y el alto contenido de  $F^-$  en agua subterránea observados en el área de estudio.

Se encontró una asociación fuerte y significativa entre  $F^-$  y As en Zacatecas ( $r = 0.80$ ,  $p < 0.01$ ) y moderada y significativa para Durango y Chihuahua ( $r = 0.40$ ,  $p < 0.01$ ), mientras que no se encontró asociación entre  $F^-$  y temperatura,  $F^-$  y SDT ni  $F^-$  y Ca/Na.

La forma presente del flúor en agua subterránea es primordialmente como ion libre ( $F^-$ ) y no forma ion complejo con As. Los compuestos químicos solubles que pudieran interferir con el funcionamiento de membranas de ósmosis inversa están presentes en cantidades muy pequeñas (< 0.3 %).

El alto contenido de  $F^-$  en agua subterránea de la región centro-norte de México representa un riesgo para la salud humana, situación que se complica con la concurrencia de As. Se recomienda la implementación de un plan estratégico para identificar los pozos con contenido de  $F^-$  superiores a la norma establecida, verificar en éstos el contenido de As, y proveer, en su caso, el tratamiento requerido para la obtención y suministro de agua de calidad potable en las comunidades afectadas.

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a los revisores de este manuscrito por sus certeras observaciones y crítica constructiva.

## REFERENCIAS

- Alarcón-Herrera M.T., Martín-Alarcón D.A., Gutiérrez M., Reynoso-Cuevas L., Martín-Domínguez A., Olmos-Márquez M.A. y Bundschuh J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *Science of the Total Environment* 698, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>
- Álvarez M.P. y Carol E. (2019). Geochemical occurrence of arsenic, vanadium and fluoride in groundwater of Patagonia, Argentina: Sources and mobilization processes. *Journal of South American Earth Science* 89, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.10.006>
- Amini M., Mueller K., Abbaspour K.C., Rosenberg T., Afyuni M., Møller K.N., Sarr M. y Johnson C.A. (2008). Statistical modeling of global geogenic fluoride contamination in groundwaters. *Environmental Science and Technology* 42, 3662-3668. <https://doi.org/10.1021/es071958y>
- Armienta M.A. y Segovia N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental Geochemistry and Health* 30, 345-353. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9167-8>
- Cardona A., Banning A., Carrillo-Rivera J.J. Aguillón-Robles A., Rúde T.R. y Aceves-de Alba J. (2018). Natural controls validation for handling elevated fluoride concentrations in extraction activated Tóthian groundwater flow systems: San Luis Potosí, Mexico. *Environmental Earth Science* 77, 121. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7273-1>
- Conagua (2021). Calidad del agua en México. Comisión Nacional del Agua [en línea]. <https://www.gob.mx/conagua/articulos/calidad-del-agua> 11/11/2021
- D'Alessandro W. (2006). Human fluorosis related to volcanic activity: A review. En: *Transactions on biomedicine and health. Environmental toxicology* (Kungolos A.G. y Brebbia C.A., Eds.). WIT Press, Southampton, UK, 21-30. <https://doi.org/10.2495/ETOX060031>
- Diez-Pérez D.D., López M., Colmán D., González C., Navarro N., Morínigo M., Araujo S., Cáceres A., Pizzurno J. y Yubero F. (2019). Concentración de fluoruro en agua subterránea y su relación con los niveles de calcio sérico en niños residentes en el distrito de Loreto, Concepción, Paraguay. *Memorias del Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Salud* 17 (2), 24-35. <https://doi.org/10.18004/mem.lics/18129528/2019.017.02.24-035>
- Edmunds W.M., Smedley P.L., Selinus O. (2013). Fluoride in natural waters. En: *Essentials of medical geology* (Alloway B., Centeno J.A., Finkelman R.B., Fuge R., Lindh U. y Smedley P.L., Eds.). Springer, Nueva York, EUA, 311-336. [https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-007-4375-5_13)
- Farmus L., Till C., Green R., Hornung R., Martínez-Mier E.A., Ayotte P., Muckle G., Lanphear B.P. y Flora D.B. (2021). Critical windows of fluoride neurotoxicity in Canadian children. *Environmental Research* 200, 111315. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111315>
- Fernández-Macías J.C., Ochoa-Martínez A.C., Orta-García S.T., Varela-Silva J.A. y Pérez-Maldonado I.N. (2020). Probabilistic human health risk assessment associated with fluoride and arsenic co-occurrence in drinking water from the metropolitan area of San Luis Potosí, Mexico. *Environmental Monitoring and Assessment* 192, 712. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08675-7>
- Ferrari L., Valencia-Moreno M. y Bryan S. (2007). Magmatism and tectonics of the Sierra Madre Occidental and its relation with the evolution of the western margin of North America. En: *Geology of Mexico: Celebrating the centenary of the Geological Society of Mexico* (Alaniz-Álvarez S.A. y Nieto-Samaniego A.F., Eds.). Geological Society of America Special Paper 422, GeoScience Work, Virginia, EUA, 1-39. [https://doi.org/10.1130/2007.2422\(01\)](https://doi.org/10.1130/2007.2422(01))
- Fuge R. (2019). Fluorine in the environment, a review of its sources and geochemistry. *Applied Geochemistry* 100, 393-406. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.12.016>
- González-Partida E., Camprubí A., Carrillo-Chávez A., Díaz-Carreño E.H., González-Ruiz L.E., Farfán-Panamá J.L., Cienfuegos-Alvarado E., Morales-Puente P. y Vázquez-Ramírez J.T. (2019). Giant fluorite mineralization in central Mexico by means of exceptionally low salinity fluids: An unusual style among MVT deposits. *Minerals* 9, 35. <https://doi.org/10.3390/min9010035>
- Grandjean P. (2019). Developmental fluoride neurotoxicity: An updated review. *Environmental Health* 18, 110. <https://doi.org/10.1186/s12940-019-0551-x>
- Gustafsson J.P. (2013) Visual MINTEQ v. 3. KTH, Estocolmo, Suecia [en línea]. <https://vminteq.lwr.kth.se/> 11/11/2021
- Huizar-Álvarez R., Carrillo-Rivera J.J. y Juárez F. (2016). Fluoruro en el agua subterránea: niveles, origen y control natural en la región de Tenextepango, Morelos, México. *Investigaciones Geográficas* 90, 40-58. <https://doi.org/10.14350/ig.47374>
- Huspeni, J.R., Kesler S.E., Ruiz J., Tuta Z., Sutter J.F. y Jones L.M. (1984). Petrology and geochemistry of rhyolites associated with tin mineralization in northern Mexico. *Economic Geology* 79, 87-105. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.79.1.87>
- Jiménez-Córdova M.I., Cárdenas-González M., Ortiz-Pérez M.D. y del Razo L.M. (2021). Estudios realizados

- en México relacionados a la exposición de arsénico y fluoruro. En: *Arsénico y fluoruro en agua: riesgos y perspectivas desde la sociedad civil y la academia en México* (del Razo L.M., Ledón J.M., Velasco M.N., Eds.). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México, 70-78.
- Kimambo V., Bhattacharya P., Mtalo F., Mtamba J. y Ahmad A. (2019). Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation—State of the art. *Groundwater for Sustainable Development* 9, 100223. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100223>
- LaFayette G.N., Knappett P.S.K., Li Y, Loza-Aguirre I. y Polizzotto M.L. (2020). Geogenic sources and chemical controls on fluoride release to groundwater in the Independence Basin, Mexico. *Applied Geochemistry* 123, 104787. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104787>
- Li D., Gao X., Wang Y. y Luo W. (2018). Diverse mechanisms drive fluoride enrichment in groundwater in two neighboring sites in northern China. *Environmental Pollution* 237, 430-441. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.072>
- Martínez-Cruz D.A., Alarcón-Herrera M.T., Reynoso-Cuevas L. y Torres-Castañón L.A. (2020). Variación espacio-temporal de arsénico y flúor en el agua subterránea de la ciudad de Durango, México. *Tecnología y Ciencias del Agua* 11 (2), 309-340. <https://doi.org/10.24850/j-tyca-2020-02-09>
- McMahon P.B., Brown C.J., Johnson T.D., Belitz K. y Lindsey B.D. (2020). Fluoride occurrence in United States groundwater. *Science of the Total Environment* 732, 139217. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139217>
- Navarro O., González J., Júnez-Ferreira H.E., Bautista C.F. y Cardona A. (2017). Correlation of arsenic and fluoride in the groundwater for human consumption in a semiarid region of Mexico. *Procedia Engineering* 186, 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.03.259>
- Nicolli H.B., Bundschuh J., García J.W., Carlos M., Falcon C.M. y Jean J.S. (2010). Sources and controls for the mobility of arsenic in oxidizing groundwaters from loess-type sediments in arid/semi-arid dry climates: Evidence from the Chaco-Pampean plain (Argentina). *Water Research* 44, 5589-5604. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.09.029>
- Ortiz-Pérez D., Rodríguez-Martínez M., Martínez F., Borja-Aburto V.H., Castelo J., Grimaldo J.I., de la Cruz E., Carrizales L. y Díaz-Barriga F. (2003). Fluoride-induced disruption of reproductive hormones in men. *Environmental Research* 93, 20-30. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(03\)00059-8](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(03)00059-8)
- Ozsvath D.L. (2009). Fluoride and environmental health: A review. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 8, 59-79. <https://doi.org/10.1007/s11157.008.9136-9>
- Puntoriero M. L., Fernández-Cirelli A.F. y Volpedo A.V. (2015). Geochemical mechanisms controlling the chemical composition of groundwater and surface water in the southwest of the Pampean plain (Argentina). *Journal of Geochemical Exploration* 150, 64-72. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.12.011>
- Reyes-Gómez V.M., Alarcón-Herrera, M.T., Gutiérrez M. y Núñez-López D. (2013). Fluoride and arsenic in an alluvial aquifer system in Chihuahua, Mexico: Contaminant levels, potential sources, and co-occurrence. *Water Air and Soil Pollution* 224, 1433. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1433-4>
- Romero V., Frances J., Norris F.J., Ríos J.A., Cortés I., González A., Gaete L. y Tchernitchin A.N. (2017). Consecuencias de la fluoración de agua potable en la salud humana. *Revista Médica de Chile* 145, 240-249. <https://doi.org/10.4067/S0034-98872017000200012>
- Shen J. y Schäfer A. (2014). Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review. *Chemosphere* 117, 679-691. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.090>
- Schlesinger W.H., Klein E.M. y Vengosh A. (2020). Global biogeochemical cycle of fluorine. *Global Biogeochemical Cycles* 34, e2020GB006722. <https://doi.org/10.129/2020GB006722>
- SSA (2000). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. Secretaría de Salud. Diario de Oficial de la Federación, México, 22 de noviembre.
- Torres-Hernández J.R., Siebe-Grabach C., Aguillón-Robles A. y Rodríguez-Ríos R. (2014). Geocronología y características geoquímicas de un conjunto de domos riolíticos terciarios en el campo volcánico de San Luis Potosí, México., *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 66, 183-197. <https://doi.org/10.18268/BSGM2014v66n1a13>
- Wallace A.R. (2010). Fluorine, fluorite, and fluorspar in central Colorado. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010-5113. U.G. Geological Survey, Reston, Virginia, EUA, 61 pp.