

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Ciencias de la Tierra
con orientación en Geociencias Ambientales**

**Relación hidrogeoquímica e isotópica del acuífero superficial
del Valle de Perote, Veracruz con el campo geotérmico Los
Humeros, Puebla**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Abraham Martínez González

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por
Abraham Martínez González

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Codirector de tesis

Dr. José Enrique Iñiguez Pacheco
Codirector de tesis

Dr. José Manuel Romo Jones

Dr. Marco Antonio Pérez Flores

Dra. M. del Pilar Sánchez Saavedra



Dr. Javier Alejandro González Ortega
Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Abraham Martínez González © 2020

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Abraham Martínez González** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

Relación hidrogeoquímica e isotópica del acuífero superficial del Valle de Perote, Veracruz con el reservorio del campo geotérmico Los Humeros, Puebla

Resumen aprobado por:

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Codirector de tesis

Dr. José Enrique Iñiguez Pacheco
Codirector de tesis

En el marco de la colaboración internacional entre México y la Unión Europea (Cooperación en investigación de energía geotérmica Europa-México para el desarrollo de Sistemas Geotérmicos Mejorados y Sistemas Geotérmicos Supercalientes) para el desarrollo de energía geotérmica, se llevaron a cabo diversas campañas de exploración hidrogeoquímica en las proximidades del campo geotérmico Los Humeros (Puebla). El modelo conceptual actual de este sistema geotérmico incluye una falla de tipo normal, externa a la caldera Los Humeros, llamada Falla Alchichica, localizada en el Valle de Perote (Veracruz). De algunos pozos agrícolas ubicados en este valle se extrae agua con altas concentraciones de boro y una temperatura superior a la temperatura media anual del aire, por lo tanto, se infirió que el acuífero somero es afectado por fluidos del reservorio geotérmico, que ascienden por la falla. Los mapas de temperatura y electro-conductividad permitieron relacionar un cambio de fase asociado a la Falla Alchichica, mientras que la composición de elementos mayores sugiere la existencia de por lo menos tres aguas subterráneas con distinta composición: la primera, es la recarga del acuífero que se origina en el Cofre de Perote; la segunda, es la descarga de fluidos geotérmicos; la tercera, es una mezcla entre los dos primeros. Debido a que el Valle de Perote es una región agrícola, el mapa de distribución de las concentraciones de nitratos señala sitios de contaminación antropogénica, probablemente por el uso de fertilizantes nitrogenados. Por otro lado, las altas concentraciones de magnesio sugieren que provienen de la interacción con rocas calizas de la Formación Orizaba, la cual puede ser la roca encajonante de un acuífero profundo. En el diagrama de clasificación de Piper se identifican dos grupos de muestras: bicarbonatadas cálcicas-magnésicas y bicarbonatadas sódicas. El análisis de componentes principales determinó que las aguas subterráneas del acuífero somero están afectadas por procesos de intercambio iónico, precipitación y/o alteración de minerales. Finalmente, con el análisis de componentes principales se determinó que las muestras tomadas en el bloque NW de la Falla Alchichica muestran influencia de la descarga de fluidos hidrotermales procedentes del reservorio del campo geotérmico Los Humeros, lo cual se confirmó con las relaciones isotópicas $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{11}\text{B}$.

Palabras clave: campo geotérmico Los Humeros, Valle de Perote, Falla Alchichica, hidrogeoquímica, isótopos estables, boro, modelos de mezcla.

Abstract of the thesis presented **by Abraham Martínez González** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Earth Sciences with orientation in Environmental Geosciences.

The hydrogeochemical and isotopic relationship of the shallow aquifer in Perote Valley, Veracruz with the reservoir of the Los Humeros geothermal field, Puebla

Abstract approved by:

Dr. Thomas Gunter Kretzschmar
Thesis codirector

Dr. José Enrique Iñiguez Pacheco
Thesis codirector

In the framework of the international collaboration between Mexico and the European Union (Cooperation in Europe-Mexico geothermal energy research for the development of Improved Geothermal Systems and Superhot Geothermal Systems) for the development of geothermal energy, various exploration campaigns were carried out hydrogeochemistry near Los Humeros geothermal field (Puebla). The current conceptual model of this geothermal system includes a normal fault, the Alchichica Fault, external to Los Humeros caldera, located at the Perote Valley (Veracruz). Water extracted from agricultural wells located at the valley has high concentrations of boron and temperature higher than the annual average air-temperature; therefore, we inferred that the shallow aquifer is affected by geothermal fluids, which rise through the fault. The temperature and electro-conductivity maps allowed to relate a phase change to the Alchichica Fault, the major elements maps suggest at least three types of groundwaters with different composition: the first is the recharge of the aquifer that originates in Cofre de Perote; the second is the discharge of geothermal fluids; the third is a mix between the first two. Because of the Perote Valley is an agricultural region, the distribution map of nitrate concentrations indicates anthropogenic contamination at some sites, probably due to the use of nitrogenous fertilizers. On the other hand, the high concentrations of magnesium suggest that they originated from the interaction with limestone rocks of the Orizaba Formation, which can be the hosting rock of a deep aquifer. Two groups of samples were identified in Piper's classification diagram: calcium-magnesium bicarbonates and sodium bicarbonates. The principal component analysis determined that the groundwater of the shallow aquifer is affected by ion exchange processes, precipitation, or alteration of minerals, or both. Finally, with the analysis of principal components, it was determined that water samples collected on the NW block from Alchichica Fault shown the influence of the discharge of hydrothermal fluids from the reservoir of the Los Humeros geothermal field, which was confirmed with the isotopic ratios $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{11}\text{B}$.

Keywords: Los Humeros geothermal field, Perote Valley, Alchichica Fault, hydrogeochemistry, stable isotopes, boron, mixing models.

Dedicatoria

A mi pequeña, linda y amada hija Angelly Sophia.

Te amo con todo mi corazón.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por admitirme en el programa de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría. No. de becario: 634468.

Al Dr. Thomas Gunter Kretzschmar del Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto. Gracias por su guía en este periodo.

Al Dr. José Enrique Iñiguez Pacheco del Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada, por su paciencia, apoyo y enseñanzas. Gracias por su orientación durante este proyecto.

A los miembros del comité de tesis: Dr. Marco Antonio Pérez Flores, Dr. José Manuel Romo Jones, Dra. María del Pilar Sánchez Saavedra por sus observaciones y los comentarios que ayudaron a mejorar este documento.

Al Dr. Renee González Guzmán que contribuyo en el trabajo de campo de este proyecto. Al Dr. Marco Antonio García Zarate que me impartió algunos cursos. A los Técnicos del CICESE: M.C. Ana Karina Espinoza Villalva, M.C. María Margarita Martínez Rodríguez, Biol. Belinda Sandoval Rangel por su colaboración en la preparación y análisis de las muestras.

A mis compañeros de la maestría Miguel Ángel García Pérez, Daniel Carvajal Martínez, Brenda Estela García Sánchez y Gabriela Michell Vara Castro por su amistad y compañerismo.

A mi hija Angelly Sophia, por ser mi motivación para salir adelante.

A mis padres, a mi hermana y a mi abuelita por apoyarme en todo momento.

A mis viejos amigos, Cesar Villalobos Gagstatter, Luis Ernesto Aldana Hernández y Luis Joel Barrientos González que han estado dándome ánimos durante este periodo.

Tabla de contenido

Resumen en español	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas	xii
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Antecedentes	2
1.1.1 Localización	2
1.1.2 Clima.....	4
1.1.3 Tectónica y geología estructural	4
1.1.4 Estratigrafía	6
1.1.5 Hidrografía	11
1.1.6 Hidrogeología.....	12
1.2 Justificación	17
1.3 Hipótesis	17
1.4 Objetivos.....	18
1.4.1 Objetivo general	18
1.4.2 Objetivos específicos.....	18
Capítulo 2. Marco teórico.....	19
2.1 Procesos hidrológicos e hidrogeológicos	19
2.1.1 Ciclo hidrológico	19
2.1.2 Distribución del agua en el subsuelo	20
2.1.3 Propiedades petrofísicas que se relacionan con el flujo del agua subterránea.....	21
2.1.4 Configuración estructural en el movimiento del agua subterránea.....	22
2.1.5 Movimiento del agua subterránea.....	23
2.1.6 Aguas subterráneas y procesos térmicos.....	24
2.2 Sistema geotérmico	24
2.2.1 Clasificación de los fluidos hidrotermales	25

2.2.2 Técnicas geoquímicas e isotópicas	28
Capítulo 3. Metodología.....	44
3.1 Logística de campo.....	44
3.2 Procedimiento de laboratorio.....	45
3.2.1 Unidad de isótopos geotermiales.....	45
3.2.2 Unidad de geoquímica avanzada de fluidos geotérmicos.....	48
3.2.3 Laboratorio de ALS Scandinavia	52
Capítulo 4. Resultados	55
4.1 Clasificación de las aguas subterráneas.....	57
4.2 Distribución espacial	60
4.2.1 Parámetros fisicoquímicos.....	61
4.2.2 Cationes, aniones y elementos menores	65
4.2.3 Relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD	76
4.3 Estadística descriptiva	79
4.3 Modelos de mezcla.....	87
Capítulo 5. Discusión.....	92
5.1 Caracterización química general	92
5.2 Relación del acuífero somero de Valle de Perote y el campo geotérmico Los Humeros	98
Capítulo 6. Conclusiones.....	102
Capítulo 7. Recomendaciones	104
Literatura citada	105

Lista de figuras

Figura	Página
1. Mapa de relieve, localización y de las vías de acceso al campo geotérmico Los Humeros, al Valle de Perote y al área de estudio. Realizado a partir de curvas de nivel de INEGI. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	3
2. Mapa geológico de la caldera Los Humeros-valle de Perote. Modificado de Carrasco-Núñez et al. (2017).....	10
3. a) Perfil unidimensional de presión no perturbado estimado con los registros de presión de pozos y su ajuste con el modelo PPEP (Perfil de Presión de Ebullición versus Profundidad). Tomado de Arellano et al. (2000).	14
3. b) Perfil unidimensional de distribución de temperatura estimado empleando el método de la esfera. Tomado de García-Gutiérrez (2009).....	14
4. La relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R) normalizada en aire (Ra) vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. ASA (agua saturada con aire). Tomado de Pinti et al. (2017).....	16
5. Representación del ciclo hidrológico. Tomado de Gonzalo-Tejero (s. f.).....	20
6. Distribución vertical del agua subterránea. Tomado de Collazo-Carballo y Montaño-Xavier (2012).....	21
7. Tipos de acuíferos desde el punto de vista hidráulico. Tomado de Rebollo (2017).....	21
8. a) La falla actúa como barrera hidráulica o como un conducto hidráulico. Tomado de Bense et al. (2013).....	23
8. b) El flujo del agua superficial desciende infiltrándose en el subsuelo. c) El flujo de agua caliente asciende cerca de la superficie. Tomado de Bense et al. (2013).....	23
8. c) El flujo de agua caliente asciende cerca de la superficie. Tomado de Bense et al. (2013).....	23
9. Representación de un sistema geotérmico. Modificado de Barberi et al. (2011).....	25
10. Representación gráfica de un análisis de componentes principales para un conjunto de tres variables. La nube de observaciones se encuentra limitada por el elipsoide, cuyos ejes son los componentes principales. Tomado de Zapotitla-Román (2011).....	32
11. Diagrama de Piper. Tomado de Instituto Geológico y Minero de España, 1985a.....	33
12. Desviaciones en composiciones isotópicas comparadas con la Línea Meteorítica Mundial y los procesos relacionados. Modificado de Domenico y Schwartz (1997)....	38

13.	Cálculo de distribución de especies hidrolizadas en una solución acuosa de ácido bórico. Tomado de Kakihana et al., (1977).....	39
14.	Composición isotópica de boro en rocas cristalinas, sedimentos, agua marina y soluciones hidrotermales. Tomado de White (2013).....	40
15.	Línea de mezcla de dos componentes, A y B, los cuales presentan diferentes concentraciones de dos elementos X y Y en diferentes fracciones de la mezcla fAy en un punto M de la línea. Tomado de Faure y Mensing, 2005.....	42
16.	Hipérbola de mezcla de dos componentes A y B, los cuales presentan diferentes concentraciones y razones isotópicas de ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Tomado de Faure y Mensing (2005).....	43
17.	Equipo marca Dionex / Thermo Scientific modelo ICS-5000. © Dionex / Thermo Scientific.....	46
18.	Equipo marca Picarro modelo L2130-i. © 2020 Picarro.....	47
19.	Equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES. © Agilent Technologies...	49
20.	Equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad. © Agilent Technologies.....	51
21.	Equipo marca Thermo Scientific modelo NEPTUNE Plus. © Thermo Scientific. Utilizado por el Laboratorio ALS Scandinavia.....	54
22.	Fotos tomadas durante la campaña fechada en noviembre de 2018. Se observa que las muestras fueron tomadas a partir de pozos de agua, que el tiempo meteórico predominante en los días de muestreo fue nublado con pocas lluvias.....	55
23.	El diagrama de Piper expresa la cantidad de aniones y de cationes, por lo que las concentraciones de estos deben estar en unidades de meq/L antes de ser graficadas y después ser convertidas a porcentaje, ya que en un mismo gráfico se representan varias muestras. Los círculos grises agrupan las muestras de aguas hipotermales mientras que las flechas amarillas indican líneas de mezcla entre las aguas hipertermales.....	59
24.	Mapa de localización en unidades UTM de la zona 14 N con datum WGS84. Se ubican los puntos de muestreo, las ciudades Perote y Villa Aldama, las estructuras volcánicas Los Humeros y Cofre de Perote, la falla geológica Alchichica con rumbo NE-SW.....	61
25.	a) Mapa de distribución de temperatura en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.....	64
25.	b) Mapa de distribución de potencial hidrógeno en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.....	64
26.	Mapa de distribución de conductividad eléctrica en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.....	65

27.	Mapa de distribución de concentraciones de calcio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	66
28.	a) Mapa de distribución de concentraciones de magnesio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	67
28.	b) Mapa de distribución de concentraciones de potasio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	67
29.	Mapa de distribución de sodio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	68
30.	a) Mapa de distribución de bicarbonato en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	70
30.	b) Mapa de distribución de cloruro en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	70
31.	a) Mapa de distribución de sulfato en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	71
31.	b) Mapa de distribución de fluoruro en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	71
32.	Mapa de distribución de nitrato en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	72
33.	a) Mapa de distribución de boro en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	73
33.	b) Mapa de distribución de estroncio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	73
34.	a) Mapa de distribución de litio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	74
34.	b) Mapa de distribución de rubidio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	74
35.	Mapa de distribución de δD VSMOW2 en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	76
36.	Mapa de distribución de $\delta^{18}O$ VSMOW2 en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®	77
37.	Gráfica de sedimentación, en donde los componentes principales se ordenan de acuerdo con la magnitud de su eigenvalor, tal como se especifica en la tabla 18.....	82
38.	La gráfica de doble proyección sobrepone las de puntuaciones y de influencias del primer componente y las del segundo componente.....	85

39.	La gráfica de doble proyección sobrepone las de puntuaciones y de influencias del primer componente y las del segundo componente.....	86
40.	Mapa del análisis de componentes principales.....	87
41.	Gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD . Línea meteórica local (Pinti et al., 2017). La fracción isotópica que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de treinta a setenta por ciento.....	88
42.	Gráfica de B vs. $\delta^{11}\text{B}$. La fracción isotópica y de contenido de boro que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de cero a uno por ciento. La muestras representadas por cuadros negros se tomaron de Bernard-Romero et al. (2010).....	90
43.	a) Gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$. La fracción isotópica que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de cero a treinta por ciento.....	91
43.	b) Gráfica de δD vs. $\delta^{11}\text{B}$. La fracción isotópica que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de cero a cincuenta por ciento.....	91

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Agrupación, descripción y caracterización hidrológica de las 9 unidades litológicas modeladas en el campo geotérmico Los Humeros. Modificado de Calcagno et al. (2018).....	15
2. Clasificación de las aguas subterráneas de acuerdo con su temperatura. Tomado de Facundo-Castillo et al. (2004).....	29
3. Unidades principales y rangos de las propiedades fisicoquímicas típicos de componentes comunes de las aguas subterráneas naturales. Tomado de Younger (2007).....	31
4. Parámetros del equipo marca Dionex / Thermo Scientific modelo ICS-5000 y de sus accesorios.....	46
5. Parámetros del equipo marca Picarro modelo L2130-i y de sus accesorios.....	47
6. Parámetros generales del equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES y de sus accesorios.....	50
7. Ajustes de cada elemento a analizar en el equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES y de sus accesorios.....	50
8. Parámetros del plasma empleados en el equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad.....	52
9. Ajustes de la celda de colisión empleados en el equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad.....	52
10. La base de datos de esta tesis se compone únicamente de pozos localizados en el Valle de Perote, cuyas coordenadas se presentan en unidades UTM de la zona 14 N con datum WGS84.....	56
11. Los campos de la base de datos observados son calcio, magnesio, potasio, sodio, fluoruro, cloruro, nitratos, sulfatos, bicarbonatos y el balance de cargas (B. C.) correspondientes a muestras de pozos de agua ubicados en el valle de Perote.....	58
12. Composición química y balance de cargas correspondientes a muestras tomadas en los pozos productores del campo geotérmico Los Humeros.....	59
13. Los campos de la base de datos observados son clave de muestra, temperatura, conductividad y pH.....	63
14. Los campos de la base de datos observados son las concentraciones de boro, estroncio, litio y rubidio correspondientes a las muestras de pozos de agua ubicados en el Valle de Perote.....	75

15.	Los campos de la base de datos observados en esta tabla son relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD correspondientes a las muestras de pozos de agua ubicados en el Valle de Perote.....	78
16.	Se observan los parámetros estadísticos descriptivos de las características fisicoquímicas y concentraciones de aniones, de cationes y de elementos menores. Los campos son los valores mínimo y máximo, la media, la desviación estándar, el error estándar de la media, el valor de p.....	79
17.	Matriz de correlación realizada con el coeficiente extraído del análisis de componentes principales. En azul se muestran los valores que no tienen una correlación, en verde los que tienen una baja correlación, en amarillo los que tienen una moderada correlación, en rojo los que tienen una alta correlación.....	81
18.	Se presentan los Eigenvalores, la varianza, la varianza acumulada de los componentes principales calculados a partir de los parámetros fisicoquímicos, de las concentraciones de aniones, cationes y de los elementos menores.....	82
19.	Se muestran los coeficientes de estructura que dan lugar a la componente principal. Se marcan de rojo las variables que mayor contribuyen a cada componente principal..	83
20.	Coefficientes de estructura con la correlación entre los componentes rotados y cada una de las variables.....	84
21.	Los campos de la base de datos observados en esta tabla son relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD correspondientes a las muestras de pozos de agua ubicados en el campo geotérmico Los Humeros.....	89
22.	Composición isotópica de boro de las muestras localizadas en el Valle de Perote y en el campo geotérmico Los Humeros. Las muestras representadas H-01, H-02, H-03, H-06 se tomaron de Bernard-Romero et al. (2010).....	89

Capítulo 1. Introducción

La presente investigación forma parte del proyecto Cooperación en investigación de energía geotérmica Europa-México para el desarrollo de sistemas geotérmicos mejorados y sistemas geotérmicos supercalientes (GEMex), el cual es una iniciativa de colaboración entre México y la Unión Europea como parte de los programas Horizon 2020 en Europa y Fondo para Sustentabilidad Energética en México. El proyecto tiene como meta enlazar el conocimiento práctico en México respecto a la exploración, descubrimiento y desarrollo de sistemas no-convencionales de energía geotérmica (sistemas de baja permeabilidad y sistemas con fluidos supercalientes) con la amplia experiencia europea en varios sistemas semejantes instalados en Italia, Islandia y otros países.

Actualmente, la capacidad instalada en el mundo para generar energía eléctrica a partir de las reservas geotérmicas probadas y posibles es de 16000 MWe, solo en México es de 905.6 MWe (International Energy Agency, 2020; Sistema de Información Energética, 2020).

A fin de contribuir con los objetivos del proyecto GEMex y con la intención de impulsar el desarrollo de la energía geotérmica en México se desarrolla este proyecto de investigación, cuyo tema principal es determinar la relación existente entre las aguas subterráneas naturales del sistema acuífero localizado en el Valle de Perote y los fluidos hidrotermales procedentes del reservorio del campo geotérmico Los Humeros.

La metodología propuesta consiste en un análisis hidrogeoquímico e isotópico que emplea diagramas de clasificación de las aguas naturales y de los fluidos geotérmicos; planos de la distribución de propiedades fisicoquímicas, de constituyentes mayoritarios y minoritarios característicos de los fluidos geotérmicos; y modelos de mezcla que consideran la composición isotópica del boro.

Los resultados de este proyecto ayudan a definir la localización de la descarga hidrológica del reservorio del campo geotérmico Los Humeros, por lo que contribuyen al modelo conceptual del campo y pueden servir como referencia en el desarrollo de nuevas etapas de explotación.

En este capítulo se describe un conjunto de elementos geográficos, climáticos y geológicos, a fin de desarrollar una visión completa del área de estudio. Además, se delimitan la justificación, la hipótesis y los objetivos de este proyecto.

En el Capítulo 2 se describen los elementos necesarios para situar la investigación en un conjunto de conocimientos, a fin de tener una visión completa de la metodología empleada, de los resultados obtenidos.

En el Capítulo 3 se explican los procedimientos empleados en campo, los fundamentos teóricos de los métodos aplicados en el laboratorio y las condiciones en que se desarrollaron los experimentos.

En el Capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos en el laboratorio y se describen los productos finales obtenidos después del procesamiento de las muestras: los mapas de distribución de las propiedades fisicoquímicas y de las concentraciones de elementos mayores y menores; el análisis de la estadística descriptiva.

En el Capítulo 5 se realiza el análisis integral de los resultados obtenidos en este proyecto. Los datos se analizan mediante el análisis de componentes principales, diagramas de clasificación de aguas naturales, y modelos de mezcla de composición isotópica.

En el Capítulo 6 se explican las condiciones hidrogeoquímicas e isotópicas del acuífero del Valle de Perote y su relación con el campo geotérmico

1.1 Antecedentes

1.1.1 Localización

El Valle de Perote se ubica en la porción poniente de la entidad de Veracruz a una distancia aproximada de 30 km de la ciudad de Xalapa, en los límites con el estado de Puebla dentro de las coordenadas UTM 2142312.49 y 2184692.42 m N y 657459.70 y 692202.24 m E pertenecientes a la zona 14N con datum WGS84. El valle es atravesado por las carreteras federales 131, 140, 140D en sus tramos Perote-Teziutlán, Veracruz-Tepeaca, Xalapa-Puebla respectivamente. Sus principales poblaciones son Perote y Villa Aldama. Tiene características geomorfológicas de una altiplanicie amplía con dirección Este-Oeste, abierta por el lado Noreste y una extensión de 735.35 km² (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1985). Se estableció un polígono dentro del Valle de Perote entre las coordenadas 2163145 y 2174881 m N y 673159 y 685847 m E para delimitar el área de interés de este proyecto. Como se observa en la figura 1, limita con

el volcán Cofre de Perote al Sureste, la laguna de Alchichica al Sur y con la caldera de los Humeros al Noroeste.

Por otro lado, la caldera Los Humeros se encuentra en el límite entre los estados de Puebla y Veracruz, dentro de las coordenadas geográficas 2169509 y 2185835 m N 656706 y 674164 m E, a una distancia aproximada de 220 km de la Ciudad de México (Portugal et al., 2002). En la caldera, la Comisión Federal de Electricidad inicio los trabajos de exploración geotérmica en 1978, perforó el primer pozo del campo en 1981 e inicio la producción de energía eléctrica en 1991 con una unidad de 5 MWe. Actualmente, la central geotermoeléctrica Los Humeros se compone de 25 pozos productores y de tres reinyectores; de tres unidades tipo *flash* de 26.3 MWe c/u y de tres unidades de contrapresión de 5 MWe c/u. Desde noviembre de 2017 la capacidad máxima es de 93.9 MWe. La principal vía de acceso al campamento Maztaloya, oficinas de la Comisión Federal de Electricidad entronca con la carretera federal 140 en la ciudad de Perote (Gutiérrez-Negrín, 2019).

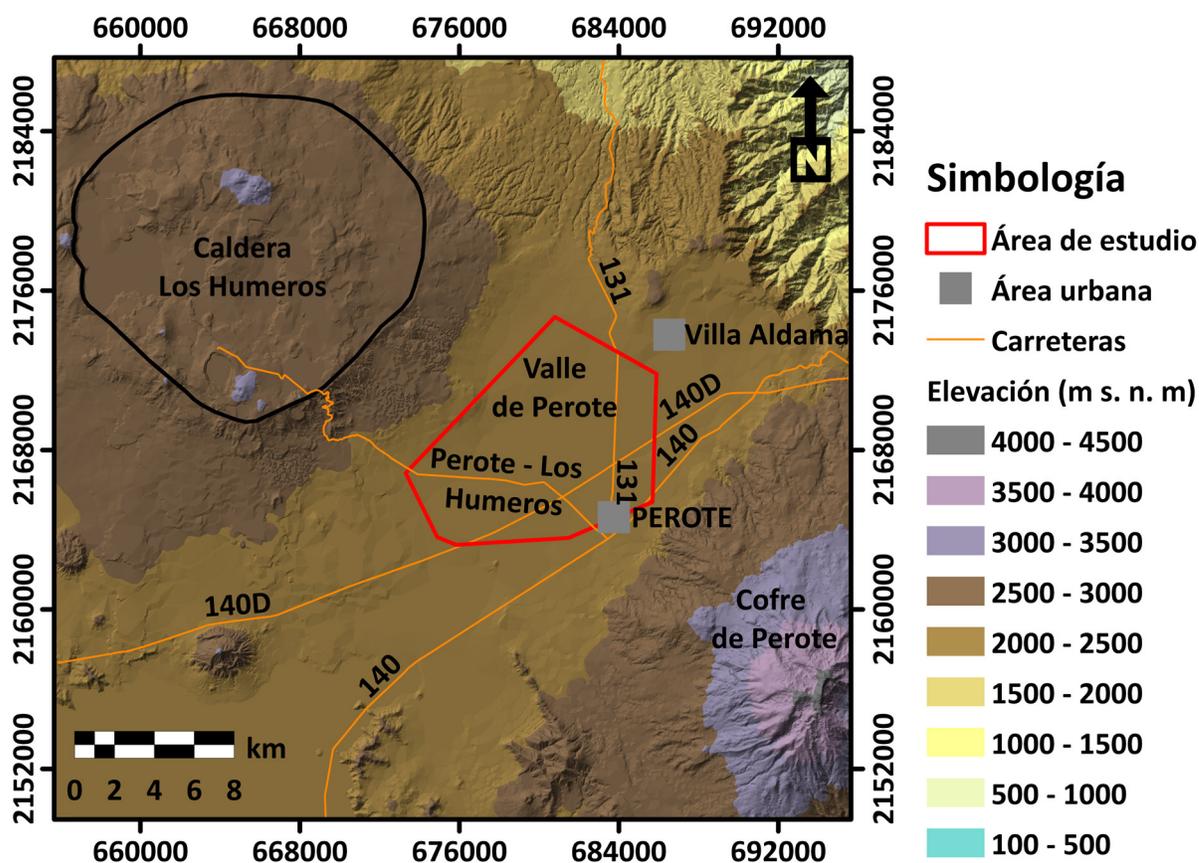


Figura 1. Mapa de relieve, localización y de las vías de acceso al campo geotérmico Los Humeros, al Valle de Perote y al área de estudio. Realizado a partir de curvas de nivel de INEGI. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

1.1.2 Clima

De acuerdo con el mapa de unidades climáticas del Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática escala 1:1,000,000 que utiliza el Sistema de Clasificación Climática de Köppen modificado por Enriqueta García para representar la diversidad climática en la República Mexicana. En el Valle de Perote, Veracruz y en la caldera Los Humeros, Puebla existen los tipos de clima templados subhúmedo C (w0) (w), C (w1) (w); solo en el valle, el clima semi-seco templado BS1k'w; solo en la caldera, el clima templado subhúmedo C (w2); solo en el volcán Cofre de Perote, los climas fríos: subhúmedos C (E) (w1) (w), C (E) (w2) (w) y de altura E(T)H (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 2011).

La fórmula BS1k'w describe un clima seco estepario con cociente precipitación/temperatura mayor de 22.9, veranos templados, frescos y largos, temperatura media anual entre 12 y 18 °C, régimen de precipitación en verano. La fórmula C (w0) (w) expresa un clima templado subhúmedo con cociente precipitación/temperatura menor de 43.2, temperatura media anual entre 12 y 18 °C, régimen de precipitación en verano. La fórmula C (w1) (w) indica un clima templado subhúmedo con cociente precipitación/temperatura entre 43.2 y 55.0, temperatura media anual entre 12 y 18 °C, régimen de precipitación en verano. La fórmula C (w2) corresponde al tipo de clima templado más subhúmedo con cociente precipitación/temperatura mayor de 55.0, temperatura media anual entre 12 y 18 °C, régimen de precipitación en verano. La fórmula C (E) (w1) (w) señala un clima semifrío subhúmedo con cociente precipitación/temperatura entre 43.2 y 55.0, régimen de precipitación en verano, lluvia invernal menor a 5%. La fórmula C (E) (w2) (w) señala a un clima semifrío subhúmedo con cociente precipitación/temperatura mayor de 55.0, régimen de precipitación en verano, lluvia invernal menor a 5%. La fórmula E (T) H puntualiza un clima frío de altura con marcado invierno y temperatura media anual entre -2 y 5 °C (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 2000).

1.1.3 Tectónica y geología estructural

El Macizo de Teziutlán que ocupa la parte central de la Llanura Costera Veracruzana, limitada al Norte con la Cuenca Tampico-Misantla, al Sur con la Cuenca de Veracruz, al Este con el Golfo de México y al Oeste con los plegamientos del Mesozoico que forman la Sierra Madre Oriental (Lejsec et al., 1978). Fue parte de una unidad paleozoica junto con las plataformas de Tamaulipas y de Coahuila, la trasfosa de Sabinas y los macizos Burro-Picachos. Se fragmentó como resultado de una fase distensiva producida

durante la formación del Golfo de México (Carrillo-Bravo, 1961). Después, hubo una segunda ruptura del basamento paleozoico, que coincidió con la revolución Apalachiana y que provocó la formación de las fosas y los pilares tectónicos que conforman los bloques del Macizo (Lejsec et al., 1978).

En un principio, los bajos topográficos (fosas) fueron rellenados con depósitos continentales formados por abanicos aluviales y depósitos de pie de monte mientras que los altos (pilares) estuvieron cubiertos parcialmente. Después, como consecuencia de un periodo de transgresión, el área que actualmente comprende la cuenca Serdán-Oriental permaneció sumergida entre la plataforma Tamaulipas y la península de Oaxaca desde el Jurásico tardío hasta el Cretácico (Yáñez-García y García-Durán, 1982). Su levantamiento en el Paleoceno se debió a una fase compresional ligada al desarrollo de una zona de subducción, entre las placas de Farallón y de Norteamérica, en el margen costero del Océano Pacífico que causó deformación en las secuencias sedimentarias del Jurásico-Cretácico (Servicio Geológico Mexicano, 2011). El tipo de plegamientos de la Sierra Madre Oriental varía entre recumbente, asimétrico, volcado, buzante. Además, debido a la intensidad de los esfuerzos, existen cabalgamientos y fallas de tipo inverso de varios kilómetros que se ubican en los flancos de los ejes. Luego, sus sedimentos fueron empujados y traslapados por una serie de fallas regionales de dirección NW-SE (López-Ramos, 1979).

Posteriormente, el cinturón volcánico Transmexicano se formó como resultado de una fase distensiva debida a la fusión parcial de la placa de Cocos bajo el continente. La actividad volcánica del Cuaternario aprovechó las fallas que se desarrollaron durante el pasado levantamiento orogénico, dando origen al volcán Cofre de Perote y a la caldera Los Humeros. Hubo dos etapas de deformación de tipo extensional que actuaron a nivel regional. La primera, es un sistema estructural con rumbo NE-SW representado por el graben de Libres-Oriental (Garduño-Monroy et al., 1985); la segunda, tiene una dirección N-S, siendo su principal elemento el lineamiento Pico de Orizaba-Cofre de Perote, el cual parece comportarse como una falla lateral derecha (González-Partida et al., 2001). En consecuencia, la sierra conformada por Las Cumbres y el volcán Cofre de Perote está influenciada por ambos sistemas, inicia con una dirección N-S y cambia a NE-SW en el Cofre de Perote, lo anterior coloca al Valle de Perote en una zona distensiva (Comisión Federal de Electricidad, 2014).

Por otra parte, la caldera Los Humeros está conformada por once fallas internas a la falla anular Caldera Los Humeros, Antigua, Cueva Ahumada, Los Humeros, falla anular Caldera Los Potreros, La Cuesta, Las Cruces, Las Papas, Las Víboras, Los Conejos, Cráter Maxtaloya, Maxtaloya; y por cuatro externas, Cuyaco, Totolcingo, El Limón y Alchichica. Esta última se describe como una falla normal con el bloque izquierdo hundido (Calcagno et al., 2018).

La geometría de la caldera Los Humeros es la de una estructura asimétrica de puerta-trampa, en la cual, los principales desplazamientos verticales ocurren en todo el sector SW de la falla de anillo Caldera Los Humeros. El piso de la caldera Los Potreros es atravesado por dos sistemas de fallamiento normal, el primero, (Maxtaloya-Los Humeros) con dirección NW hasta el N-S, buzando al oeste, y el segundo (Las Papas-Las Víboras) tiene dirección E-W hasta ENE-WSW, con buzamiento al norte (Norini et al., 2015). Los pozos geotérmicos productores están ubicados a lo largo de las principales fallas activas (Maxtaloya-Los Humeros) o cerca de la falla de desplazamiento dominante N-S en el sector centro-norte de la caldera Los Potreros (Carrasco-Núñez et al., 2017).

1.1.4 Estratigrafía

El basamento regional conocido como el macizo Teziutlán, es un complejo cristalino procedente del Triásico-Cretácico que está formado por esquistos verdes con cuarzo, moscovita; granodioritas de tonalidades grises con cuarzo, plagioclasa, K feldespato, biotita, hornblenda y granitos. Los afloramientos de esta unidad se localizaron en las sierras de Chignautla, Tezompan, se fecharon con la relación isotópica $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ entre 131 y 246 Ma (Yáñez-García y García-Durán, 1982). El recubrimiento parcial que presenta el macizo Teziutlán está conformado por una secuencia sedimentaria Jurásica-Cretácica que se caracteriza por el cambio de un ambiente sedimentario continental eólico a uno marino en el que se dio una serie de transgresiones y regresiones, pero en la que prevalecieron condiciones sub-acuáticas (Olivas, 1953).

La Formación (Fm.) Cahuizas (Jurásico Medio) contiene estratos de areniscas, separados por lentes de lutitas rojas (Carrillo-Bravo, 1961); la Fm. Tamán (Oxfordiano-Kimmeridgiano) está dividida en dos miembros, el primero compuesto por lutitas negras y el segundo por calizas grises con nódulos de pedernal, amonitas, fauna arrecifal (López-Ramos, 1979); la Fm. Pimienta (Kimmeridgiano-Titoniano) representa calizas y dolomitas con tonos grises a negros que presentan bandas de pedernal negro y en la cima se ubican bentonitas, calizas arcillosas, areniscas (López-Ramos, 1979); La Fm. Tamaulipas Inferior (Neocomiano-Aptiano) está separada en tres miembros, el más antiguo constituido por calcarenitas de tonos grises a amarillos anaranjados con intercalaciones de caliza, otro por bentonitas verdes con intercalaciones de caliza ligeramente arcillosa, el más reciente por calizas, lutitas y nódulos de pedernal (Yáñez-García y García-Durán, 1982); la Fm. Tamaulipas Superior (Albiano-Cenemaniano) designa calizas ligeramente arcillosas con nódulos de pedernal (López-Ramos, 1979); la Fm. Orizaba (Albiano-Cenemaniano) contiene calizas tipo arrecifal con fauna bentónica (Yáñez-García y García-Durán, 1982); la

Fm. Agua Nueva (Turoniano) contiene calizas arcillosas grises con lentes de pedernal e intercalaciones de arcillas bentónicas (Muir, 1936); Fm. San Felipe (Coniaciano-Santoniano) comprende calizas arcillosas grises con intercalaciones de arcilla bentónica gris verdosa (Muir, 1936); la Fm. Méndez (Campaniano-Maastrichtiano) engloba rocas calcáreo-arenosas con presencia de calizas y calcilitas (Muir, 1936).

Después de la orogenia Laramide (Cretácico Superior- Eoceno Medio), en las zonas de debilidad producidas por la orogénesis se emplazaron sienitas, granitos, granodioritas faneríticas con cuarzo, K feldespato, plagioclasa, biotita que formaron estructuras alineadas NE-SW, las cuales al terminar la actividad orogénica estuvieron expuestas a la erosión y rellenaron los valles (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1985); por consiguiente provocaron metamorfismo de contacto de bajo grado en las secuencia sedimentaria transformando algunas rocas en hornfels y mármoles. Se fecharon zircons magmáticos de los intrusivos con U/Pb en 15.12 ± 0.64 Ma (Carrasco-Núñez et al., 2017).

En el Mioceno superior comenzó una fase volcánica compuesta por flujos de lava porfídica andesítica a dacítica de color gris oscuro con plagioclasa sódica, piroxeno, biotita y hornblenda asociados con el complejo volcánico Cerro Grande (Carrasco-Núñez et al., 2017). Los afloramientos de esta unidad se ubicaron en el lado occidental de la caldera, se fecharon con $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ entre 8.9 y 11 Ma y pueden ser correlacionados con las Andesitas Cuyuaco y Alse seca, ya que sus edades se estimaron con $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ en 10.5 ± 0.7 Ma (Yáñez-García y García-Durán, 1982).

La andesita Teziutlán (Pleistoceno) subyace a la ignimbrita Xáltipan, a los productos volcánicos de la caldera Los Humeros y al volcán Cofre de Perote (Comisión Federal de Electricidad, 2014). Las rocas varían su composición de andesítica a andesítica basáltica, exhiben tonos grises a negros y textura porfídica. Sus afloramientos se localizan al norte de la caldera, al este de la ciudad de Zaragoza y alrededor de la ciudad de Teziutlán, se fecharon con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ entre 1.46 ± 0.31 y 2.61 ± 0.43 Ma (Carrasco-Núñez et al., 2017).

En el Pleistoceno medio se formó la estructura basal del volcán Cofre de Perote. Esto sucedió a partir del emplazamiento de un complejo de domos de constitución andesítica-traquiandesítica a dacítica. Los afloramientos situados al lado sureste de la caldera tienen una edad estimada de 510 ± 60 ka con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (Carrasco-Núñez et al., 2010). Luego, la actividad volcánica al concentrarse a lo largo de varios conductos ubicados con una distribución muy espaciada alrededor del área de la cumbre actual construyó la estructura inferior del volcán compuesto del Cofre de Perote, sin importar que las lavas se hayan emplazado a través de diferentes conductos, esto permitió que el volcán creciera como lo hacen los volcanes de escudo a través de los flancos periféricos, en lugar de formar un relieve abrupto típico de los

estratovolcanes. En este periodo el tipo de lava dominante fue traquiandesítica con textura porfídica con plagioclasa. La edad de estas lavas se registró con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en 307 ± 35 ka (Carrasco-Núñez et al., 2010). Más tarde, la formación de la parte superior del edificio volcánico consistió en una sucesión de flujos de lava en la parte superior del edificio volcánico, la cual nuevamente fue emitida a través de varios conductos. Las lavas tienen textura porfídica a vitrofídica con plagioclasa y augita y una edad de 240 ± 50 ka estimada con $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ (Carrasco-Núñez et al., 2010).

La ignimbrita Xáltipan se compone de pumita riolítica con alto contenido de sílice y biotita porfídica. Su emisión está calculada en 115 km^3 equivalente de roca densa (Carrasco-Núñez et al., 2017), la cual cubrió 3500 km^2 rellenando las depresiones siguiendo la pendiente regional durante varias decenas de kilómetros. Además, su expulsión provocó el colapso del edificio primitivo de composición andesítica que dio origen a la caldera Los Humeros (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1985), cuyas dimensiones se estiman en 21 por 15 km (Carrasco-Núñez et al., 2017). Después de las andesitas que alojan al yacimiento geotérmico, la ignimbrita Xáltipan es la capa más importante ya que funciona como sello, y debido a sus fracturas, en algunas zonas presenta permeabilidad media a alta. La complejidad de la caldera se debe a que el hundimiento no fue uniforme a causa de la competencia de las rocas que la conforman (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1985). Sus afloramientos se observan en la localidad Xáltipan y en la periferia norte de la caldera, los cuales se fecharon con U/Th en 158.4 ± 8.3 y 180 ± 13 ka y con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en 153 ± 13 ka (Carrasco-Núñez et al., 2017).

La riolita Oyameles está formada por basaltos y domos riolíticos, esferulíticos, vitrofídicos riolíticos, traquíticos y riódacíticos. Estos depósitos se distribuyeron en los límites de la caldera Los Humeros, sin embargo, no son parte del complejo volcánico Los Humeros (Carrasco-Núñez et al., 2017). El cerro Oyameles tiene un domo formado por riolita porfídica con fenocristales de plagioclasa sódica, sanidino y cuarzo. Por su composición y sus relaciones estructurales se ha correlacionado con emisiones que ocurrieron al mismo tiempo al sur de la caldera Los Humeros: cerro Pinto formado únicamente por tobas riolíticas; domo de Las Águilas constituido por flujo de lavas riolíticas porfídicas de color gris; cerro de Pizarro compuesto por rocas riódacíticas (Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1985). Se fechó con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ el sistema de domos aislados poligenéticos que forma Cerro de Pizarro: el emplazamiento del domo vitrofídico en 220 ± 60 Ka, la intrusión de un criptodomo en 115 ± 12 ka, los depósitos explosivos en 65 ± 10 ka (Carrasco-Núñez et al., 2017).

La toba Faby es una unidad local de la caldera Los Humeros que consiste en una sucesión de 15 paquetes andesíticos-riódacíticos que cubren discordantemente a la ignimbrita Xáltipan, la cual resultó de

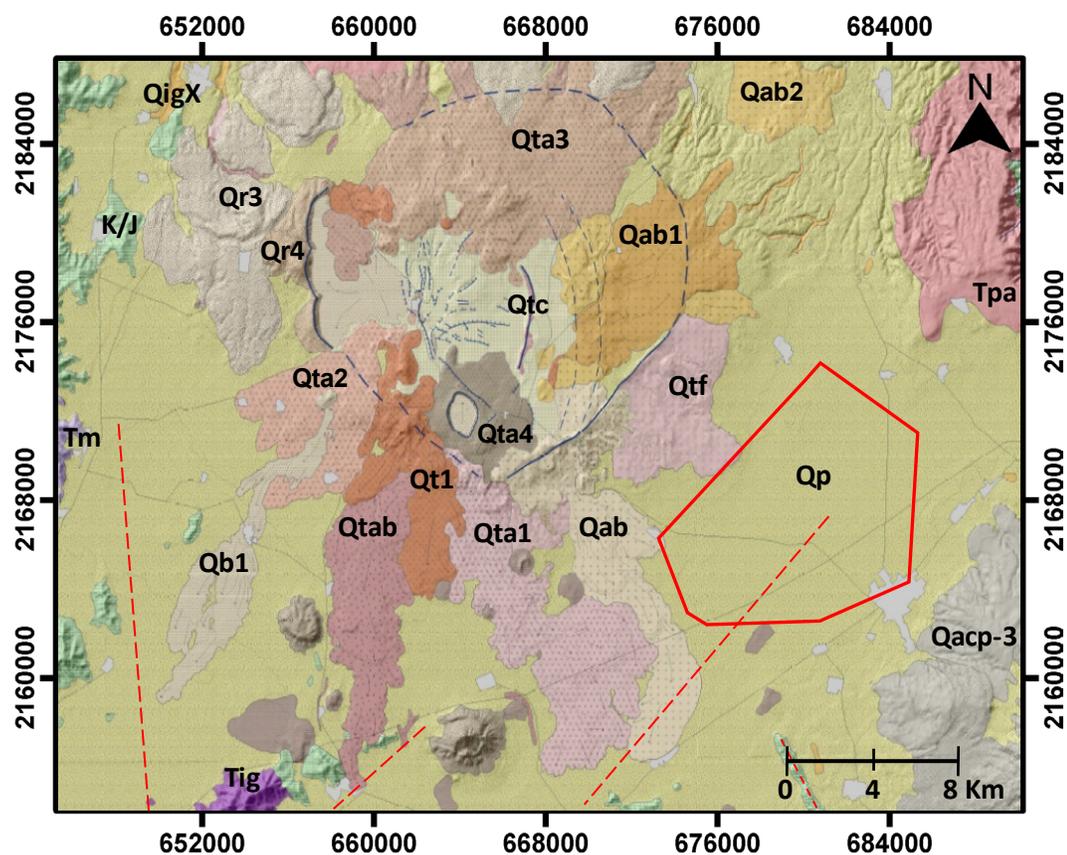
múltiples episodios eruptivos. En los límites de la caldera Los Humeros tiene un espesor de 16 m que disminuye a 9 m hacia el E-SE (Ferriz y Mahood, 1984), se fechó con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en 70 ± 23 ka (Carrasco-Núñez et al., 2017).

La ignimbrita Zaragoza es producto de un vulcanismo que emitió ignimbritas dacíticas en un área de 20 km^2 , cuyo volumen se estimó en 15 km^3 equivalente de roca densa. Esta erupción aumentó la permeabilidad de la andesita que contiene al yacimiento, puesto que generó en el complejo volcánico Los Humeros una segunda caldera con diámetro de 10 km (Carrasco y Branney, 2005). Su depósito tiene un espesor de 20 m y una distribución radial de 18 km desde la caldera, cuya composición predominante es pómez riódacítico que cambia gradualmente a dacítico hacia la cima. Los afloramientos se observan en el escarpe de la falla Los Potreros al lado noroeste de la caldera y al lado sureste de la ciudad de Zaragoza, los cuales están fechados con $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en 69 ± 16 ka (Carrasco-Núñez et al., 2017).

Los eventos volcánicos más recientes de la caldera Los Humeros exhiben fuertes variaciones laterales, de espesor y de estilo eruptivo, indicando que tenían diferentes fuentes (Ferriz y Mahood, 1984). De acuerdo con los resultados de Carrasco-Núñez et al. (2017) se clasifican en una fase resurgente y otra bimodal. La primera fase incluye las unidades líticas Chicomiapa-Los Parajes y Maxtaloya formadas por lavas traquíticas y traquíticas andesíticas, y la toba Llano por magma andesítico. La segunda abarca la Fm. San Antonio compuesta por lavas traquíticas andesíticas; el miembro Orilla del Monte, por derrames andesíticos grises oscuros con cristales de plagioclasa y piroxeno; la toba Cuicuiltic, por alternación de pómez traquítico andesítico blanco y escoria andesítica-basáltica negra; las unidades líticas Victoria, Tepeyahualco, Sarabia y El pájaro, por lavas traquíticas andesíticas; las unidades El limón y Atexcac, por derrames andesíticos basálticos.

Los sedimentos lacustres desde su base están compuestos por fragmentos de diferentes tamaños (Bloques, arenas, limos, arcillas) provenientes de: erosión intensa de rocas calizas, ígneas intrusivas y extrusivas; eventos de actividad piroclástica, cuyos productos se encuentran interestratificados con los sedimentos lacustres (Comisión Federal de Electricidad, 2014). Finalmente, se ha considerado como aluvión la última etapa de depósito que se presenta en las pequeñas depresiones o en los valles horizontales.

A continuación, en la figura 2, se observan las fallas externas a la caldera Los Humeros y los afloramientos de las unidades estratigráficas descritas anteriormente que se presentan en la zona de estudio.



Simbología

	Qr4	Domos riolíticas		Qta1	Sarabia		Qp	Aluvión
	Qr3			Qtab	Tepeyahualco		Qt1	El pajaró
	Qacp-3	Cofre de Perote		Qta2	Victoria		Qb1	Lavas basálticas-olivino
	Tpa	Andesita Teziutlán		Qtc	Toba Cucuiltic		Qab1	Atexcac
	Tm	Lavas andesíticas y dacíticas		Qab2	Orilla del Monte		Qab	El Limón
	Tig	Granito		Qta3	San Antonio			
	K/J	Calizas y arcillas		Qta4	Maxtaloya			
	—	Área de estudio		Qt2	Chicomiapa-Los parajes			
	---	Fallas externas		Qtf	Toba Faby			
	---	Fallas internas		QigX	Ignimbrita Xaltipan			
	---	Caldera Los Hornos						
	—	Caminos principales						
	■	Poblados						

Figura 2. Mapa geológico de la caldera Los Hornos-valle de Perote. Modificado de Carrasco-Núñez et al. (2017).

1.1.5 Hidrografía

La cuenca Libres Oriental también conocida como Serdán Oriental es una cuenca cerrada de tipo lacustre/playa, que se encuentra bordeada al este por Cofre de Perote (4282 m) y el Pico de Orizaba (5700 m), al oeste por la Sierra de Tlaxco (2540 m) y la Malinche (4461 m), al norte por la caldera Los Humeros, y en la parte central se localizan los lagos cráter de Atexcacy Alchichica.

Acorde a la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), el área, en la cual están localizados el campo geotérmico Los Humeros y el Valle de Perote, está comprendida por las regiones hidrológicas Balsas (RH-18) y Tuxpan-Nautla (RH-27). En el sector conformado por la región hidrológica de Tuxpan-Nautla se ubican las cuencas de los ríos Tecolutla y Nautla: la primera está dividida en las subcuencas de los ríos Apulco y Joloapan; la segunda, en las subcuencas de los ríos María de la Torre y Bobos. La sección correspondiente a la región hidrológica Balsas únicamente incluye la cuenca del río Atoyac y la subcuenca del lago Totolzingo (Diario Oficial de la Federación, 2016).

Al noroeste del campo geotérmico Los Humeros, se ubica la subcuenca del río Apulco, la red de drenaje es de tipo subparalelo y está controlada por rocas calizas plegadas (Comisión Federal de Electricidad, 2014). Esta red de drenaje se caracteriza por segmentos de menor orden que son perpendiculares a los cauces de mayor orden, pero son paralelos al cauce principal. El río Apulco forma parte de la corriente principal del río Tecolutla, cuya desembocadura es hacia el Golfo de México.

Al noreste del campo geotérmico Los Humeros, se sitúan las subcuencas de los ríos Joloapan, María de la Torre y Bobos. La red de drenaje es de tipo dendrítico (Comisión Federal de Electricidad, 2014). Este tipo de drenaje indica que esta zona tiene una pendiente suave, lo cual, señala que las rocas ígneas presentes tienen una resistencia uniforme. El cauce del río Joloapan es afluente del río Tecolutla, a su vez, el cauce del río María de la Torre es afluente del río Bobos. Por otra parte, de la subcuenca del río Bobos se considera el río Pancho Poza como una corriente superficial perenne de gran importancia, debido a su cercanía al campo geotérmico (Comisión Federal de Electricidad, 2014).

La caldera de Los Humeros y el volcán Cofre de Perote presentan redes de drenaje de tipo radial que desaparecen en la planicie del Valle de Perote, es decir que esta forma de drenaje circular con canales paralelos y con origen en un punto elevado está controlada por la infiltración en depósitos piroclásticos de edad reciente. Razón por la cual, Cedillo-Rodríguez en 1985 (citado en Pérez-Méndez, 2017) ubica

principalmente la recarga del Valle de Perote en la cordillera Pico de Orizaba-Cofre de Perote y en la porción media sur de la caldera Los Humeros.

1.1.6 Hidrogeología

El acuífero somero ubicado en el Valle de Perote es administrado por la Comisión Nacional del agua (CONAGUA) dentro del polígono que conforma los acuíferos Perote y Zalayeta, este se reconoce con la clave 3004 por la misma institución. De acuerdo con la Comisión Nacional del agua, el acuífero es de tipo libre, heterogéneo y anisótropo horizontal y verticalmente (Diario Oficial de la Federación, 2016). Está constituido en su porción superior por depósitos piroclásticos, sedimentos lacustres y aluvión; hacia su base se compone de las unidades líticas de los eventos recientes de la caldera Los Humeros, estos exhiben lavas de composición traquítica a traquítica andesítica, intercalaciones de andesitas y tobas andesíticas, y derrames andesíticos basálticos, los cuales conforman medios granulares en donde los materiales están poco consolidados, medios fracturados y granulares, respectivamente. Las unidades líticas que afloran en superficie son la toba Faby y el derrame basáltico El limón (Carrasco-Núñez et al., 2017). Por otro lado, las calizas y dolomías presentes en la secuencia sedimentaria Jurásica-Cretácica pueden conformar un acuífero profundo confinado, ya que están cubiertas por intercalaciones de lutitas, margas y calizas arcillosas, sin embargo, no han sido exploradas debido a que se localizan a profundidades que pueden alcanzar los 1000 m (Diario Oficial de la Federación, 2016). En el año 2013, la profundidad del nivel estático correspondiente al acuífero somero del Valle de Perote variaba de 15 a 160 m. Los valores más someros de 15 a 30 m se registraron en la porción suroccidental del acuífero, entre las poblaciones Alchichica y Santa Cruz; por efecto de la topografía los valores más profundos 120 a 160 m se encuentran al pie de monte del volcán Cofre de Perote (Diario Oficial de la Federación, 2016).

También en el año 2013, se recolectaron 15 muestras de agua subterránea en pozos distribuidos en el polígono de los acuíferos Perote y Zalayeta, para determinar la temperatura, el potencial hidrógeno, conductividad eléctrica, sólidos totales disueltos y los iones principales. Acorde con CONAGUA y lo establecido en la modificación de la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 22 de noviembre de 2000, los valores de conductividad eléctrica variaron de 80 a 1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, los valores del potencial hidrógeno de 7.43 a 8.38 y los de temperatura de 16.4 a 28.0 °C, la concentración de sólidos totales disueltos de 40 a 620 mg/L, por lo que no sobrepasa el límite máximo permisible de 1000 mg/L que establece la norma, en cuanto a los iones dominantes, estos clasifican a las

aguas subterráneas en tres familias, bicarbonatada sódica, bicarbonatada cálcica y bicarbonatada magnésica (Secretaría de Gobernación, 2016).

En un principio se consideraba la existencia de dos reservorios en el modelo geológico del campo geotérmico Los Humeros: un depósito superior compuesto de líquido dominante y otro depósito inferior compuesto por vapor dominante, ambos separados por un estrato de toba vítrea con baja permeabilidad que actúa como un acuitardo. Esta hipótesis fue planteada con datos de producción, en concreto, primero, se identificaron los horizontes, en los cuales, el pozo y el yacimiento están en contacto, después, se reconstruyó el perfil de presión de un yacimiento no perturbado (perfil unidimensional de presión estimado con base en los registros de presión de los pozos), por último, se realizó el ajuste del modelo PPEP (Perfil de Presión de Ebullición versus Profundidad) correspondiente a una columna de agua en ebullición, a las presiones no perturbada estimadas con base en los registros de presión de los pozos (Arellano et al., 2000).

En la figura 3a, se observa: una variación entre 89 y 176 bar en la distribución vertical de presión, lo cual, indica que el rango de las elevaciones de las zonas productoras es de 1600-100 m s. n. m.; una línea de color rojo que indica un buen ajuste para los pozos ubicados en un rango de elevación de 1600-1025 m s. n. m.; otra azul señala un mal ajuste para el grupo de pozos localizado aproximadamente por debajo de los 850 m s. n. m., es decir que la mayoría de pozos tiene presiones por debajo del modelo PPEP (Arellano et al., 2000).

En particular, el modelo PPEP se vuelve inapropiado para bajas saturaciones de líquido (Arellano et al., 2000). Esto se debe a que el modelo PPEP no puede ajustar las características intrínsecamente dinámicas del flujo bifásico a bajas saturaciones de agua. Si esto es así, los pozos que se apartan del comportamiento PPEP, se distinguen por bajas saturaciones de líquido, en donde, la saturación de agua es menor al 10% (Arellano et al., 2000). De esta forma, el vapor se vuelve la fase que controla la presión (Truesdell y White, 1973).

De ahí, se puede concluir que en el sistema geotérmico de Los Humeros existen al menos dos yacimientos: acorde con la distribución de presión, el primero y más superficial se encuentra localizado entre 1600 y 1025 m s. n. m., el segundo se sitúa por debajo de los 850 m s. n. m. y se extiende hasta los 100 m s. n. m.; dada la concordancia del perfil de una columna de agua en ebullición a temperaturas del rango 300-330 °C con el modelo PPEP, el reservorio somero es líquido dominante y el profundo vapor dominante (Arellano et al., 2000).

Por otro lado en la figura 3 b, García-Gutiérrez (2009) a partir de la distribución de temperatura estimada empleando el método de la esfera ajustado por el modelo PPEP propuso que el reservorio superior está localizado entre 1650 y 1000 m s. n. m. (1150 y 1800 m de profundidad) con temperaturas desde 290 hasta 330 °C, mientras que el inferior lo está entre 900 y 0 m s. n. m. (2100 y 2800 m de profundidad) con temperaturas de 300 a 400 °C.

A pesar de lo mencionado en los párrafos anteriores, Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo (2010) afirman que varios pozos incluidos en el modelo Perfil de Presión de Ebullición versus Profundidad (PPEP) nunca fueron productores, de modo que, si solo se tienen en cuenta los pozos en producción, en lugar de dos reservorios distintos separados por una toba, más bien, parece ser un solo reservorio con varias zonas de alimentación, definidas principalmente por elementos estructurales. A su vez añaden que la capa de toba vítrea que especulativamente separa ambos yacimientos no fue cortada por la mayoría de los pozos, además, agregan que tampoco hay un episodio volcánico registrado, en el cual, se pudo originar dicho estrato de tobas, con lo cual concluyen que la toba vítrea Los Humeros no puede ser considerada como una capa continua en el subsuelo de Los Humeros.

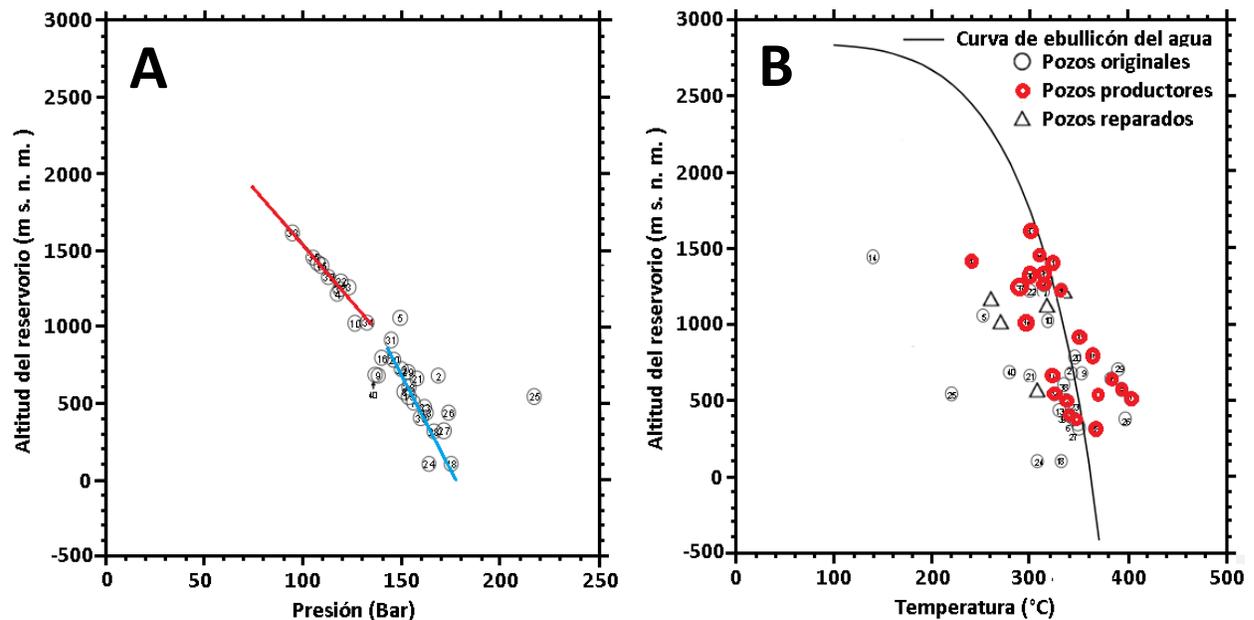


Figura 3. a) Perfil unidimensional de presión no perturbado estimado con los registros de presión de pozos y su ajuste con el modelo PPEP (Perfil de Presión de Ebullición versus Profundidad). Tomado de Arellano et al. (2000). **b)** Perfil unidimensional de distribución de temperatura estimado empleando el método de la esfera. Tomado de García-Gutiérrez (2009).

En vista de lo anterior, la descripción más aceptada de las formaciones geológicas modeladas en Los Humeros se reúne en cuatro grupos y nueve unidades, tal como, se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Agrupación, descripción y caracterización hidrológica de las 9 unidades litológicas modeladas en el campo geotérmico Los Humeros. Modificado de Calcagno et al. (2018).

Grupo	Unidades litológicas	Descripción	Características hidrológicas
G1 Post-caldera	U1 Fragmentos piroclásticos indefinidos	Toba, pumita y aluvión	Acuíferos someros fríos y calientes
	U2 Post-caldera	Riodacita, andesita, andesita basáltica y flujos de lava de basalto y olivino	Acuitardo
G2 Caldera	U3 Caldera Los Potreros	Flujos riodacíticos	
		Ignimbrita Zaragoza.	
	U4 Caldera intermedia	Toba Faby con flujos de lava de andesíticos a dacíticos	
		Domos riolíticos y obsidiana	
U5 Caldera los Humeros	Principalmente compuesta por la ignimbrita Xaltipan, y de lavas andesíticas y riolíticas		
G3 Pre-caldera	U6 Pre-caldera superior	Riolita, dacita, andesita, toba, basalto	Reservorio
	U7 Pre-caldera intermedia	Principalmente piroxeno andesita (Andesita Teziutlán) con andesita máfica en la base	
	U8 Pre-caldera inferior	Principalmente andesita de hornblenda (Andesita Alseseca y Cerro Grande) y dacita subordinada	
G4 Basamento	U9 Basamento	Granito del mioceno medio	Acuitardo
		Caliza del cretácico, lutita y esquisto	
		Caliza y lutita del Jurásico	
		Granito del paleozoico y esquisto (Macizo de Teziutlán)	

Otro punto importante que considerar en la hidrogeología del campo geotérmico, es la recarga hidrológica del reservorio. Cedillo-Rodríguez (2000) infiere que el reservorio geotérmico se encuentra aislado de la recarga regional por la distribución de granitos de baja permeabilidad, de calizas arcillosas, de fallas anulares alrededor de la caldera Los Humeros. No obstante, la recarga puede ocurrir localmente, desde la lluvia que se infiltra en el reservorio a través de sus sistemas de fallas y fracturas (Cedillo-Rodríguez, 2000).

En relación con lo anterior se puede observar en la figura 4, que Pinti et al. (2017) han realizado estudios con isótopos de gases nobles, en particular han establecido que existe una mezcla de dos componentes que conforman el Helio existente en el reservorio: agua meteórica que introduce el helio atmosférico disuelto en equilibrio con agua (agua saturada con aire) y un fluido terrigénico más profundo que contiene helio mantélico. Acorde con el grafico de relación $^3\text{He}/^4\text{He}$, normalizados en aire R/R_α versus relación $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$, la línea de mezcla entre la fuente terrigénica y la recarga actual (composición de agua saturada con aire) indica que >90% del fluido es de origen profundo, con una contribución máxima del 10% derivada del agua meteórica. Esto podría indicar que la recarga local ocurre principalmente a lo largo de las fracturas circulares que bordean la caldera Los Potreros en la Zona Norte, por lo tanto, la zona Sur podría estar aislada de esta recarga y su mayor explotación podría llevar a una rápida disminución de la producción.

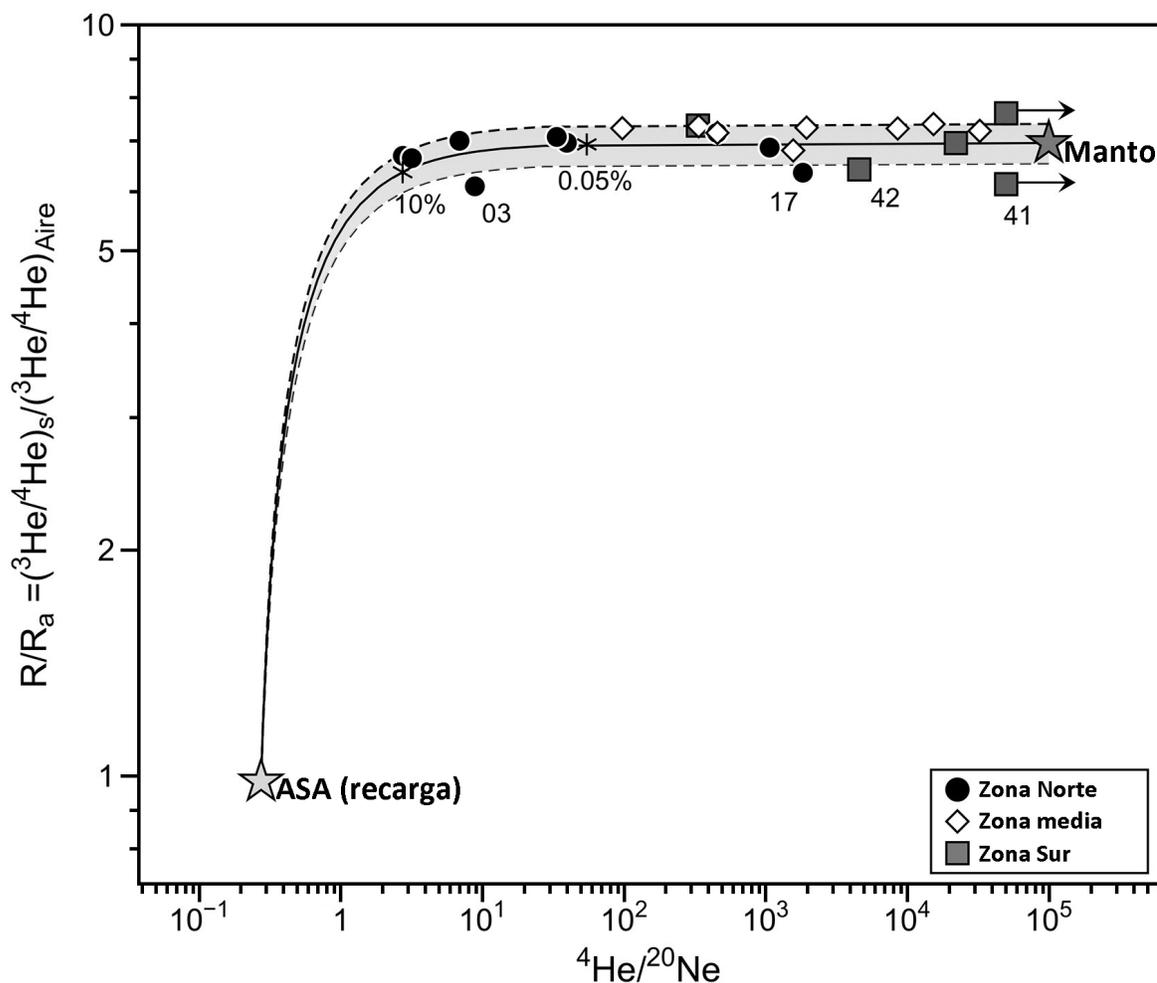


Figura 4. La relación $^3\text{He}/^4\text{He}$ (R) normalizada en aire (R_α) vs. $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$. ASA (agua saturada con aire). Tomado de Pinti et al. (2017).

1.2 Justificación

La composición química e isotópica del agua procedente del acuífero somero del Valle de Perote está determinada por condiciones naturales, es decir, características químicas del agua meteórica, su infiltración a través del suelo, temperatura, tiempo de residencia en el acuífero e interacción agua roca. No obstante, puede ser alterada por agentes antropogénicos, por ejemplo, desechos de la actividad agrícola, que a través del tiempo pudieron ser acumulados y lixiviados hasta encontrar el acuífero somero. Sin embargo, en el Valle de Perote, se identificaron algunos pozos de agua con un alto contenido de boro y temperatura superior, por lo menos en cinco grados Celsius, al promedio regional.

En consideración de lo mencionado y acorde con el entendimiento actual de los estudios geológicos, geohidrológicos y geoquímicos disponibles del campo geotérmico Los Humeros, es necesario determinar la relación existente entre el sistema geotérmico y el acuífero localizado en el Valle de Perote. En consecuencia, es preciso caracterizar la composición química e isotópica de los fluidos de los pozos de producción del campo geotérmico Los Humeros y de los pozos agrícolas del Valle de Perote. Para tal efecto, se determinan los diferentes componentes químicos con base en sus concentraciones, así también se estudian las interacciones agua-roca a nivel local, el ascenso de los fluidos a través de fallas, los procesos de mezcla con aguas superficiales y la procedencia de los fluidos.

1.3 Hipótesis

Se espera que la distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos, la composición química e isotópica de las aguas del acuífero somero del Valle de Perote esté influenciada por la Falla Alchichica, esto observable en la composición del agua, es decir, que se encuentre modificada por procesos de intercambio iónico, de interacción agua-roca y de mezcla con fluidos hidrotermales, por lo cual, las relaciones isotópicas de $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{18}\text{O}$, δD podrán indicar que porcentajes de los contenidos isotópicos de boro, de oxígeno y de deuterio son transportados desde la caldera Los Humeros mediante una zona de descarga hidrológica hasta el acuífero del Valle de Perote.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es definir mediante métodos geoquímicos e isotópicos la relación existente entre las aguas subterráneas del acuífero somero del Valle de Perote y los fluidos del reservorio del campo geotérmico Los Humeros.

1.4.2 Objetivos específicos

1. Caracterizar e Identificar la relación de la química general de las aguas subterráneas del acuífero somero de Valle de Perote con los fluidos del reservorio del campo geotérmico Los Humeros.
2. Determinar la existencia de procesos de interacción agua-roca en el acuífero del Valle de Perote por medio de isótopos de deuterio y oxígeno.
3. Usar boro como trazador ambiental para comprobar que el origen de las emanaciones hidrotermales en el acuífero de Perote esté relacionado con el reservorio del campo geotérmico.

Capítulo 2. Marco teórico

Las recargas geohidrológicas del acuífero del Valle de Perote y del reservorio del campo geotérmico Los Humeros dependen del ciclo hidrológico, que está gobernado por las condiciones climáticas y topográficas; de las propiedades petrofísicas como la porosidad y la permeabilidad presentes en la estratigrafía; de la tectónica regional de la sierra Madre Occidental y del cinturón volcánico Transmexicano que produjeron la caldera Los Humeros y sus fallas internas y externas. Además, las configuraciones topográfica y geológica estructural controlan el movimiento local, intermedio y regional de las aguas subterráneas hacia la zona de descarga, por lo tanto, en este capítulo se abordan de forma teórica los procesos que influyen en el movimiento de las aguas subterráneas.

Por otro lado, la composición química del agua del acuífero del Valle de Perote depende de las condiciones del sistema geotérmico de la caldera Los Humeros, por lo tanto, se explican los tipos de fluidos geotérmicos y la teoría de los procesos de mezcla entre ellos y las aguas naturales y las técnicas geoquímicas e isotópicas para su análisis.

2.1 Procesos hidrológicos e hidrogeológicos

2.1.1 Ciclo hidrológico

El ciclo hidrológico es un concepto descriptivo de la circulación general del agua en el planeta Tierra. Involucra un proceso de transporte indefinido. Como se ilustra en la figura 5, se puede suponer que inicia con la evaporación del agua en los océanos, después, el vapor resultante asciende, mezclándose con el aire. La masa de aire con su contenido de vapor de agua al ser transportada hacia los continentes se encuentra con presiones más bajas y se enfría hasta alcanzar el nivel de condensación; en este punto se forman las nubes. Cuando la condensación rebasa cierto valor, las partículas de agua precipitan al alcanzar el peso requerido para vencer la fuerza de resistencia del aire y de sus movimientos verticales, éstas caen hacia la superficie terrestre atraídas por la fuerza de gravedad. No toda la precipitación llega al terreno, ya que una parte se evapora durante su caída y otra es retenida por la vegetación para ser utilizada como recurso en su fotosíntesis y su transpiración. Por otro lado, el agua que alcanza la superficie puede regresar a la atmósfera, formar escorrentías superficiales o infiltrarse hacia el subsuelo (Campos-Aranda, 1998).

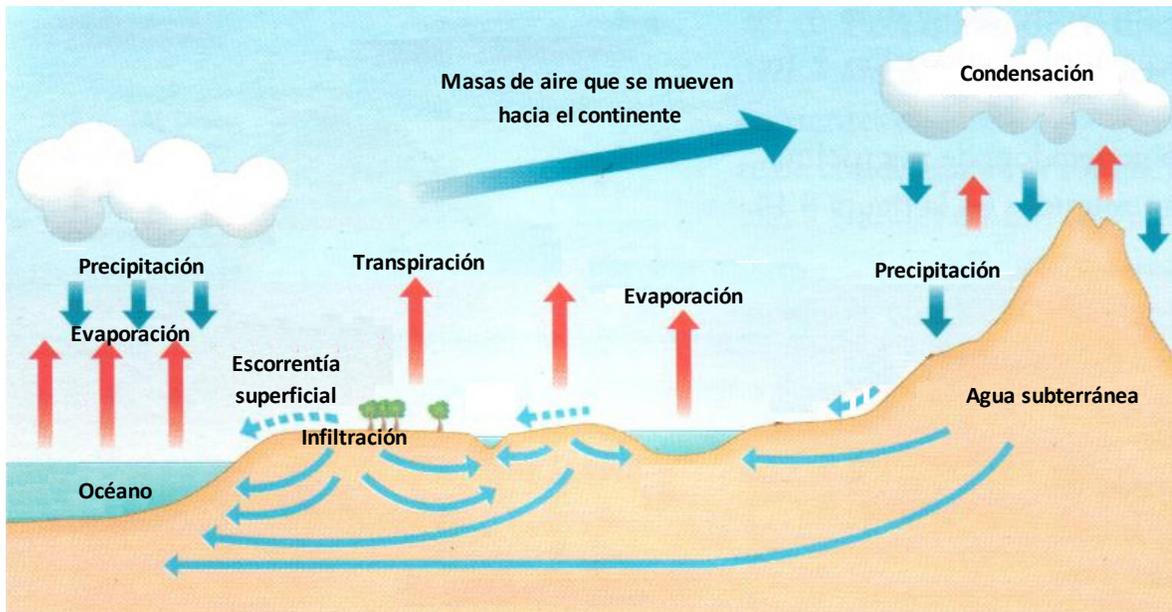


Figura 5. Representación del ciclo hidrológico. Tomado de Gonzalo-Tejero (s. f.).

2.1.2 Distribución del agua en el subsuelo

El proceso de infiltración del agua hacia el subsuelo se ilustra en la figura 6 como un perfil vertical, el cual se divide en dos zonas con características hidráulicas diferentes. En la zona vadosa, el agua se mueve por filtración, los poros y/o fisuras están ocupados por agua y aire, la presión de poro es menor a la atmosférica. Se subdivide en tres: la región de humedad del suelo o edáfica está comprendida entre la superficie del suelo y la profundidad de las raíces, ya que, las plantas controlan el contenido de agua; la región intermedia subyace a la anterior, por lo que tiene características semejantes, pero sin estar afectada por la evapotranspiración; la región conocida como franja capilar se extiende hasta el nivel freático, en ella, el agua asciende desde la zona saturada por capilaridad (Martín-Sánchez et al., 2006). En la zona saturada el agua se mueve por percolación, los poros están ocupados únicamente por agua y la presión hidrostática es mayor a la atmosférica (Maderey-Rascón, 2005).

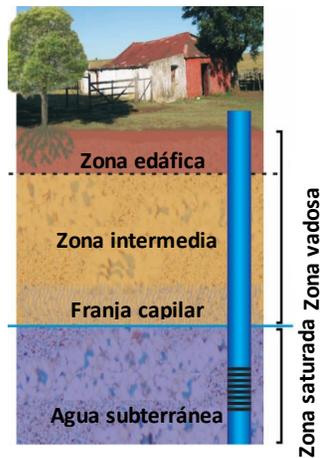


Figura 6. Distribución vertical del agua subterránea. Tomado de Collazo-Caraballo y Montaña-Xavier (2012).

2.1.3 Propiedades petrofísicas que se relacionan con el flujo del agua subterránea

Las formaciones geológicas se pueden clasificar de acuerdo con su comportamiento hidráulico en acuíferos confinados y libres o según sus propiedades petrofísicas. De modo que el flujo del agua subterránea está determinado por las características del medio poroso que conforman las unidades geológicas y por la permeabilidad de los estratos. Como se observa en la figura 7, las unidades geológicas que pueden almacenar y transmitir grandes cantidades de agua se denominan acuífero, mientras un acuitardo puede contener agua, pero la transmite con dificultad, funcionan como estratos confinantes. En la práctica, la mayoría de los estratos geológicos funcionan como acuíferos o como acuitardos, ya que relativamente pocas formaciones se ajustan a las definiciones de acuífero, que es una formación que contiene agua, pero ésta no puede circular (limos o arcillas) o acuífugo, aquella que no contiene agua porque no permite su acceso (granito, esquistos sanos) (Freeze y Cherry, 1979).

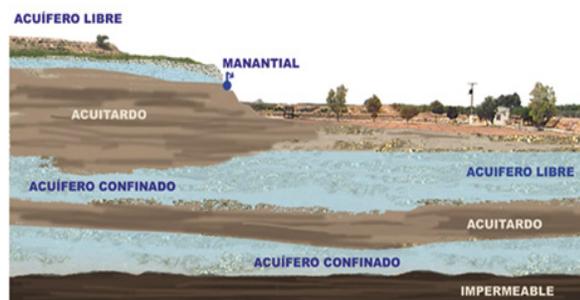


Figura 7. Tipos de acuíferos desde el punto de vista hidráulico. Tomado de Rebollo (2017).

Un medio poroso se puede definir como aquel material compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de poros que puede o no estar interconectado. Sus principales propiedades son la geometría de los poros, la porosidad y la tortuosidad. El control geométrico es importante, puesto que el tamaño del cuerpo de los poros delimita las dimensiones volumétricas y el promedio de los poros; el tamaño de la garganta de los poros funciona como factor de control en la transmisibilidad/permeabilidad (Horacio-López, 2004).

Jordsen y Campbell (1984) definieron la porosidad como la fracción del volumen de roca ocupada por el espacio de los poros. En realidad, su definición corresponde a la porosidad total, la cual es la suma de la porosidad aislada (poros separados) y de la porosidad efectiva (poros conectados); esta última es la que contribuye al transporte de fluidos dentro de la roca. La tortuosidad es la relación del trayecto de flujo entre dos puntos y la distancia en línea recta entre ellos (Horacio-López, 2004). En otras palabras, al igual que la porosidad se relaciona con la facilidad con la que se mueve un fluido en el medio poroso.

La permeabilidad caracteriza la habilidad de una roca para transmitir fluidos, en geohidrología es medida normalmente en milidarcy (mD). Dado que una formación geológica es heterogénea y anisotrópica, la permeabilidad cambia con la ubicación y varía con la dirección en que se mide (Schön, 2011).

2.1.4 Configuración estructural en el movimiento del agua subterránea

Además de la litología y estratigrafía, el movimiento de las aguas subterráneas depende de la configuración estructural de las formaciones geológicas, ésta puede consistir en plegamientos. Los anticlinales son pliegues convexos hacia arriba con las rocas más antiguas hacia el centro de la curvatura mientras los sinclinales son cóncavos hacia abajo, con las rocas más jóvenes hacia el centro de la curvatura. Una falla es una ruptura del subsuelo a lo largo de la cual ha ocurrido un desplazamiento vertical y/o horizontal apreciable, el primero produce fallas de tipo normal e inverso, y el segundo de tipo de rumbo. A continuación, se explicará únicamente la importancia de las fallas en el control del flujo de las aguas naturales (Tarbuck, Lutgens y Tasa 2005).

Las fallas afectan las condiciones de las aguas naturales, no solamente desplazando unidades de alta y de baja permeabilidad, sino también modificando la topografía. Además, en el plano de falla puede haber

zonas de rocas fracturadas y pulverizadas, llamadas brechas de falla que permiten el flujo del agua subterránea (Vélez-Otálvaro, 1999). En la figura 8a se visualiza que una falla puede actuar como barrera o conducto en función de la permeabilidad de su brecha (Bense et al., 2013). Cuando la falla actúa de la segunda forma, el flujo del agua subterránea avanza de forma lateral hacia la zona de menor potencial hidráulico y/o como se muestra en la figura 8b el flujo descende hacia el acuífero, sin embargo, en la figura 8c se observa que el agua subterránea sometida a una cierta presión hidrostática también asciende a través de la falla. La anomalía térmica ilustrada en la figura 8c puede deberse a que el agua subterránea se encuentre en un sistema geotérmico o por la presión hidrostática (Villarello, 1910).

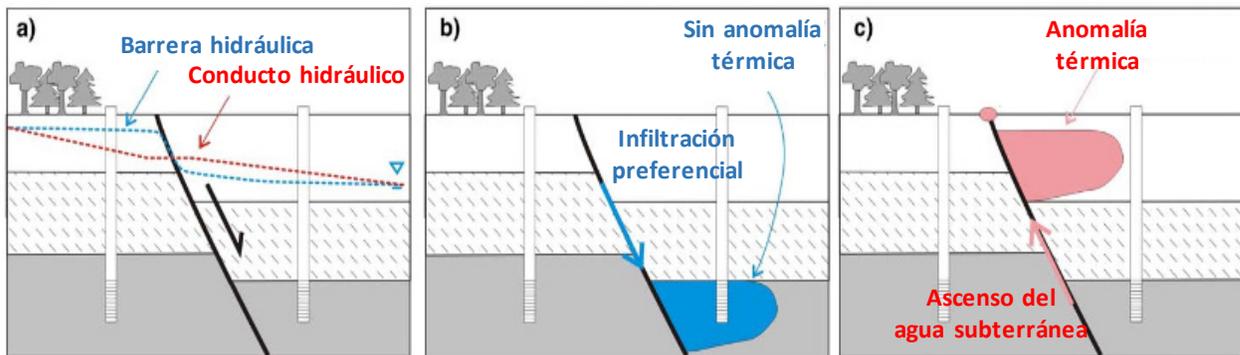


Figura 8. a) La falla actúa como barrera hidráulica o como un conducto hidráulico. b) El flujo del agua superficial descende infiltrándose en el subsuelo. c) El flujo de agua caliente asciende cerca de la superficie. Tomado de Bense et al. (2013).

2.1.5 Movimiento del agua subterránea

Los sitios cóncavos de rocas permeables, en donde, el flujo vertical de la infiltración es significativo y alimenta los acuíferos, son conocidos como áreas de recarga, mientras que las áreas de descarga corresponden a los sitios que dan salida al agua subterránea por lo que contribuyen significativamente al flujo de agua superficial (Martín-Sánchez et al., 2006).

La dirección del flujo del agua subterránea está determinada por el potencial hidráulico, debido a que el agua se desplaza desde las posiciones de mayor energía hacia las de menor, es decir, del área de recarga a la de descarga. Por lo tanto, se define como la energía que tiene el agua en un punto del acuífero y se mide en altura sobre el nivel de referencia. Viene dado por tres componentes: el potencial gravitacional, el potencial de presión y el potencial de velocidad. El primero es la energía que posee el agua, debido a su

posición en el campo gravitacional de la Tierra; el segundo es la energía elástica de la que dispone debido a la diferencia entre la presión de poro y la presión atmosférica; y un tercero que corresponde a la energía cinética del agua, pero que es despreciable frente a los otros, puesto que el agua subterránea se mueve de manera relativamente lenta (Sánchez, 2017).

En el subsuelo existen tres sistemas principales de flujo de agua subterránea que se establecen de acuerdo con la topografía y al marco geológico presente: local, intermedio y regional. Una topografía abrupta producirá varios sistemas locales, en cada topografía el agua entra y sale en el mismo valle. En algunos casos parte del agua de recarga podrá descargar en otro valle localizado a un nivel topográfico menor, esto definirá un sistema intermedio. Los sistemas regionales se desarrollan a mayor profundidad y van de las partes más altas a las zonas de descarga más bajas de la cuenca (Freeze y Cherry, 1979).

2.1.6 Aguas subterráneas y procesos térmicos

Como se mencionó anteriormente el flujo de las aguas subterráneas es controlado por el gradiente hidráulico, cambio de potencial hidráulico por unidad de longitud, en este caso, el calor se transporta por conducción de las formaciones geológicas y el agua contenida en los poros. Por el contrario, si existe un flujo adicional inducido por la presencia de un gradiente térmico, el calor se transfiere por conducción y convección (Freeze y Cherry, 1979).

2.2 Sistema geotérmico

En la figura 9 se muestra que un sistema geotérmico viable requiere de tres componentes: una fuente de calor, un reservorio y un fluido. La primera frecuentemente es una intrusión magmática somera; el segundo consiste en un volumen de roca permeable delimitado por capas impermeables, por el cual circula un fluido que transfiere calor; el tercero es agua meteórica que recarga el yacimiento y que fluye en el subsuelo cambiando su composición química (Instituto Geológico y Minero de España, 1985a).

Dicho lo anterior, un sistema geotérmico depende de las propiedades petrofísicas del reservorio, de las condiciones dinámicas y químicas del agua subterránea; que condicionan por completo el funcionamiento y rendimiento del sistema geotérmico.

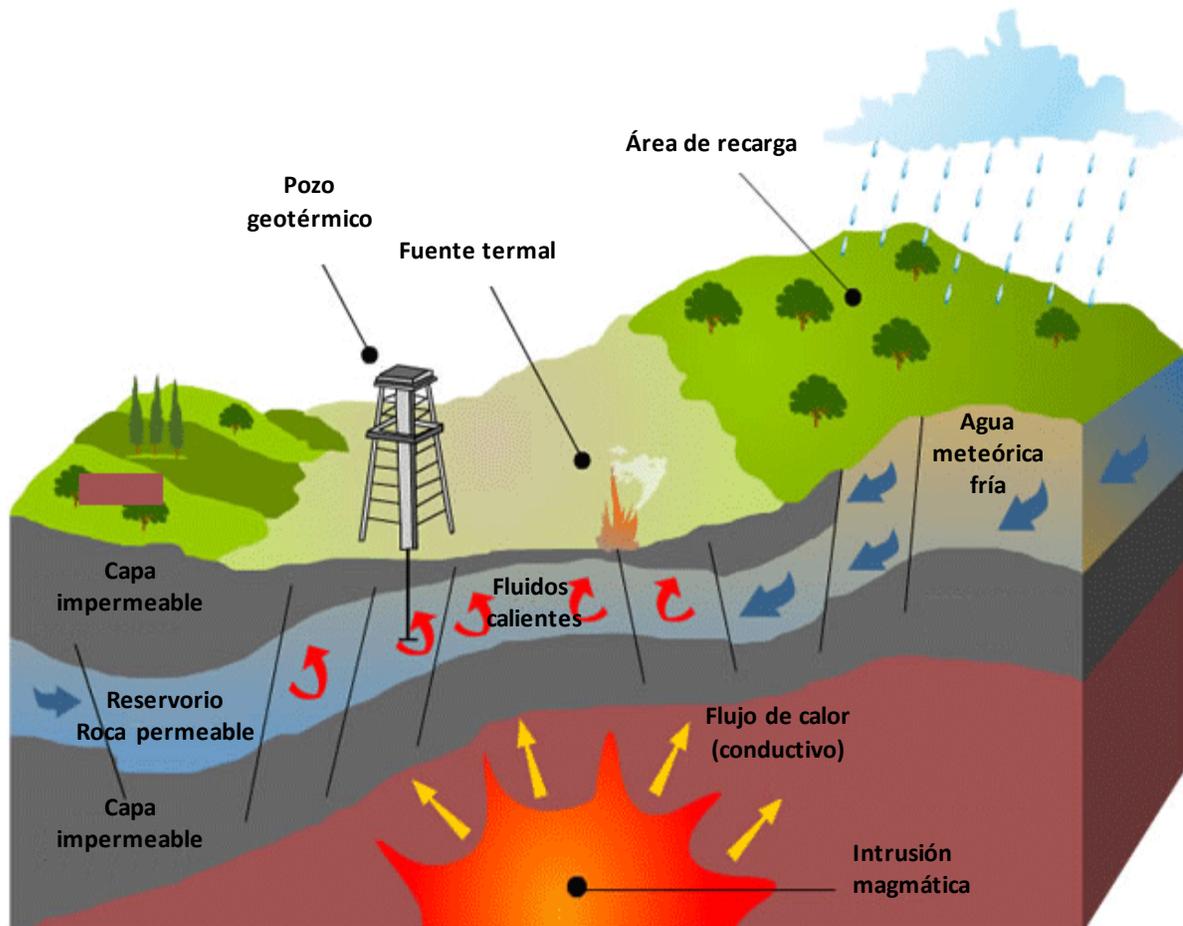


Figura 9. Representación de un sistema geotérmico. Modificado de Barberi et al. (2011).

2.2.1 Clasificación de los fluidos hidrotermales

El objetivo principal de la hidrogeoquímica en la industria geotérmica es identificar el origen de los fluidos geotermiales, la incorporación de componentes magmáticos y los procesos que gobiernan su composición junto con la transformación química y mineralógica de la roca con la cual el fluido interactúa (Instituto Geológico y Minero de España, 1985a).

En consecuencia, de la distancia de transporte y de la interacción agua-roca, la descarga de los fluidos geotérmicos trae consigo la historia de su circulación en el subsuelo. Giggenbach (1991) propuso que de acuerdo con el tipo de información que entregan los constituyentes de los fluidos, ellos pueden ser subdivididos en dos grupos: conservativos (trazadores o inertes) y reactivos (geoindicadores).

Los elementos conservativos son aquellos que, una vez introducidos en la fase fluida, estos permanecen en ella sin cambio alguno, de este modo, proporcionan información sobre su propia fuente y de la fuente del fluido. Se dice que son conservativos porque solo forman minerales solubles y la fuente de donde son extraídos es limitada para saturar los fluidos. Especies como B, Br, Cl son ejemplos de este tipo (Nicholson, 1993).

Por otra parte, la concentración de los elementos reactivos responde a variaciones en los parámetros fisicoquímicos del ambiente en que se encuentran; entregan información de las condiciones de equilibrio de los minerales del sistema geotérmico. Especies como Na, K, Mg, Ca y SiO_2 forman parte de reacciones ocurridas en el sistema geotérmico, por lo que su concentración es dependiente de la temperatura de los fluidos hidrotermales y de la composición de la roca que los hospeda (Nicholson, 1993).

En relación con el comportamiento y la información que pueden entregar las especies químicas presentes en los fluidos geotérmicos, Arnórsson et al. (2007) proponen su clasificación, distinguiéndolos entre primarios y secundarios. Los fluidos primarios se encuentran en la parte inferior de las celdas convectivas, y su origen puede ser una mezcla de fluidos, como agua de origen meteórico y fluido con volátiles magmáticos. Cuando los fluidos primarios avanzan hacia la superficie, ellos dan formación a los secundarios, ya que cambian su composición a partir de los siguientes procesos.

- Vaporación por despresurización (flasheo) y generación de una fase líquida y otra gaseosa.
- Separación de fases en un fluido salino; resultando una salmuera hípervalina y vapor diluido.
- Condensado de vapor al contacto con aguas subterráneas o superficiales; produce aguas sulfatadas o bicarbonatadas con abundancia de Na ó CO_2 .
- Mezcla de aguas termales subterráneas con CO_2 gaseoso proveniente de una fuente profunda.
- Mezcla de fluidos termales con aguas superficiales de baja temperatura (dilución).

Los fluidos primarios son aquellos de composición dependiente de las características de sus fuentes (agua marina, meteórica y fluidos magmáticos, metamórficos); de las reacciones de equilibrio producidas por la interacción agua-roca, como disolución de los minerales primarios y precipitación de los secundarios; los procesos de absorción y su inverso.

De acuerdo con Nicholson (1993) las aguas cloruradas son típicas de la parte profunda del sistema geotérmico. En la composición química, el cloruro es el anión dominante, mientras que el sodio y el potasio son los cationes principales. Sus descargas comúnmente son manantiales calientes que en superficie lucen de color azul verdoso y/o geiseres. Los manantiales calientes de cloruro de buen flujo generalmente indican una zona de alimentación altamente permeable (por ejemplo, falla, tubería o conducto de brecha de erupción) y son las únicas aguas de manantial que se pueden usar con confianza en la geotermometría.

Las aguas sulfatadas-ácidas están formadas por condensación de gases geotérmicos en aguas subterráneas someras y oxigenadas. Nicholson (1993) menciona que su formación es a partir del fluido profundo (aguas cloruradas), en las cuales, los cloruros son separados por ebullición, mientras que el vapor de agua y otros volátiles que sí pudieron ser condensados (NH_3 , As, B) avanzan hacia los márgenes del campo, para encontrar un área de flujo ascendente; sus descargas se encuentran en superficie como piscinas de lodo. Su composición química consiste en sulfato como anión principal, y se forma por la oxidación del sulfuro de hidrógeno condensado y la condensación de dióxido de carbono, esta última reacción produce protones, creando aguas ácidas con $\text{pH} \leq 2.8$. Las reacciones cercanas a la superficie entre las aguas ácidas y las rocas circundantes pueden lixiviar cationes de sílice y metal (Na, K, Mg, Ca, Al, Fe, etc.) que pueden alcanzar altas concentraciones en las aguas (Nicholson, 1993).

A partir de la misma situación que da origen a las aguas sulfatadas-ácidas se pueden generar las aguas sulfatadas-carbonatadas, solo que el vapor condensado lleva un mayor contenido de CO_2 , que luego de avanzar hacia los márgenes del campo y llegar a un área de flujo ascendente, interactúa con aguas subterráneas someras poco oxigenadas; las descargas de este tipo se encuentran en superficie como manantiales calientes y fríos. La reacción de las aguas en profundidad o en el flujo lateral con las rocas locales neutraliza la acidez inicial de estas aguas, por lo cual, la pérdida de protones en tales reacciones produce aguas casi neutras con bicarbonato y sodio como componentes principales (Nicholson, 1993).

Las aguas sulfatada-cloruradas pueden formarse por varios procesos: (1) mezcla de aguas cloruradas y sulfatadas a profundidades variables; (2) descargas cerca de la superficie y oxidación de H_2S en aguas cloradas; (3) condensación cerca de la superficie de gases volcánicos en aguas meteóricas; (4)

condensación de vapor magmático en profundidad; (5) paso de fluidos de cloruro a través de secuencias que contienen sulfatos (evaporitas) o litologías que contienen azufre nativo. La composición química se caracteriza por tener cloruros y sulfatos en proporciones aproximadamente iguales y un pH entre 2 y 5, además, las aguas formadas por los procesos (3) y (4) pueden tener concentraciones muy altas de Cl, SO₄ (Nicholson, 1993).

Las aguas Cloruradas-bicarbonatadas se forman por la dilución de fluidos dominados por cloruro en aguas subterráneas, o bien, por aguas dominadas por bicarbonato durante un flujo lateral. Son descargadas comúnmente en manantiales en sistemas de bajas temperaturas. En su composición química hay una dominancia de ion cloruro y concentraciones variables de bicarbonato, por lo que tienen un pH cercano al neutro, entre 6 y 8 (Nicholson, 1993).

2.2.2 Técnicas geoquímicas e isotópicas

Las investigaciones geoquímicas se pueden utilizar en todas las fases de desarrollo de un recurso geotérmico. Durante las etapas de evaluación inicial de una prospección, durante el desarrollo de pozos productores y para el abandono del campo geotérmico (Instituto Geológico y Minero de España, 1985a). En este proyecto los análisis fisicoquímicos, químicos e isotópicos se utilizan para: evaluar una posible área de descarga del reservorio y establecer la dirección del movimiento de los fluidos.

En primer lugar, por medio de las propiedades fisicoquímicas presentes en las aguas subterráneas se obtiene información extensa de su composición y de factores externos a ellas (Instituto Geológico y Minero de España, 1985b). En el presente proyecto únicamente se utilizó la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica.

La temperatura es un parámetro termodinámico que caracteriza la transferencia de energía de un sistema, es una magnitud extensiva que no depende de la cantidad de materia ni de su naturaleza, sino del ambiente con que puede intercambiar calor (Pérez-Montiel, 2014). En consecuencia, las aguas hidrotermales pueden estudiarse como un sistema termodinámico y pueden clasificarse de acuerdo con la temperatura.

La temperatura que tienen las aguas subterráneas al momento de emerger naturalmente o por medio de un pozo, es el criterio principal para establecer si deben ser consideradas como termales o no. La diferencia entre la temperatura ambiente y la del agua subterránea debe ser superior a 4 o 5 grados centígrados. En la tabla 2, se muestra que Schoeller en 1962 (citado en Facundo-Castillo et al., 2004) clasificó las aguas subterráneas de acuerdo con su temperatura en relación con la temperatura media anual del aire (Tma) o con la temperatura del suelo (Ts) en que afloran en la superficie.

Tabla 2. Clasificación de las aguas subterráneas de acuerdo con su temperatura. Tomado de Facundo-Castillo et al. (2004).

Tipo de agua	Tma	Ts
Hipertermales:	$T > Tma + 4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T > Ts + 2 \text{ } ^\circ\text{C}$
Ortotermiales:	$T = Tma + 4 \text{ } ^\circ\text{C}$	$T = Ts + 2 \text{ } ^\circ\text{C}$
Hipotermiales:	$T < Tma$	$T < Ts - 2 \text{ } ^\circ\text{C}$

Con relación a los procesos de mezcla, la temperatura afecta la evolución química de las aguas, las de mayor temperatura al incorporarse a las de flujo regional aceleran las reacciones de disolución y precipitación, por lo que las solubilidades de los minerales aumentan con la temperatura, ya que esta última interfiere directamente en el pH, normalmente el valor de este último disminuye con el aumento de la temperatura (Barra, 2004).

El potencial hidrógeno (pH) es un parámetro electroquímico que expresa la intensidad de las condiciones ácidas o básicas de las aguas subterráneas, por medio de la concentración del ion hidrógeno (Pérez-Parra, 1981). En estas últimas, controla las reacciones de interacción agua-roca que ocurren en ellas, por ejemplo, de equilibrio ácido-base, de adsorción, de formación de complejos metálicos, de oxidoreducción. Además, depende del sistema de equilibrio dióxido de carbono-bicarbonato-carbonato, por lo que también es importante en muchos procesos biológicos (Langmuir, 1997).

Naturalmente, el agua actúa por sí misma como solvente y reactante, su disociación en iones de hidrógeno y de hidroxilo puede ser escrita como se muestra en la ecuación 1 (Langmuir, 1997).



El cálculo del pH se fundamenta en la ley de la acción de masas; como se observa en la ecuación 2, la constante de ionización K_w para cada temperatura es igual a la relación entre la concentración de los iones $[H^+]$ y $[OH^-]$ con la del agua $[H_2O]$ (Pérez-Parra, 1981).

$$K_w = \frac{[OH^-][H^+]}{[H_2O]} \quad (2)$$

En la ecuación 3, la concentración del agua puede ser ignorada, puesto que en la mayoría de los sistemas acuosos su actividad es cercana a la unidad o su concentración es sumamente grande en comparación de $[H^+]$, excepto en salmueras (Pérez-Parra, 1981).

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (3)$$

En la ecuación 4, se calcula la constante de ionización para soluciones neutras con temperatura de 25 °C, se observa que la concentración de los iones $[H^+]$ y $[OH^-]$ es igual.

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14} \quad (4)$$

En la ecuación 5, el valor del pH está definido como el negativo del logaritmo base 10 de la actividad o concentración del ion hidrógeno, se calcula para soluciones neutras con temperatura de 25 °C (Langmuir, 1997).

$$pH = -\log (H^+) = -\log (10^{-7}) = 7 \quad (5)$$

La escala de pH tiene un rango de 0 a 14, siendo un $pH < 7$ para aguas ácidas, un $pH = 7$ para aguas neutras, un $pH > 7$ para aguas básicas; un incremento ion hidrógeno disminuye el pH mientras que un decremento lo aumenta (Pérez-Parra, 1981).

En relación con las aguas geotérmicas superficiales, el valor del pH está determinado por la dilución de dióxido de carbono y ácido sulfúrico procedentes del reservorio, por lo que, son aguas ácidas. Además, es influenciado por la salinidad y la temperatura de los fluidos y la presencia de minerales amortiguadores (Nicholson, 1993).

La conductividad eléctrica (Ce) es un parámetro que evalúa la capacidad del agua para transportar corriente eléctrica (flujo de iones), provee indirectamente información de la salinidad de las aguas

subterráneas y de la cantidad de los sólidos totales disueltos en ellas (Ribera-Urenda, 2016). Además, depende mayormente de la salinidad del fluido y no tanto de la temperatura. En aguas diluidas, se estima que el aumento de temperatura en 1°C corresponde a un incremento de 2% en la Ce (Instituto Geológico y Minero de España, 1985b). En geohidrología, la unidad de medida utilizada es $\mu\text{S}/\text{cm}$.

El agua es el solvente para la mayoría de las sales, debido a que tiene una constante dieléctrica alta, y, a que sus moléculas tienden a formar iones hidratados. Por consiguiente, aproximadamente todos los constituyentes de las aguas subterráneas están presentes en forma iónica, de modo que pueden ser vistas como soluciones de electrolitos (Freeze y Cherry, 1979).

A condición de que las sales son electrolitos fuertes, sustancias que están completamente ionizadas en disolución, los valores de conductancia molar de los diferentes cationes (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+) y aniones (Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}) presentes en las aguas subterráneas son proporcionales a sus concentraciones; de donde resulta que la conductividad eléctrica de las aguas subterráneas está relacionada con la cantidad de sólidos disueltos y la salinidad (Martínez-Cruz et al., 2019).

Los principales procesos que proveen de iones mayoritarios a los acuíferos someros son la intrusión de agua marina en la zona saturada; y los procesos de mezcla con aguas de recarga que circula por formaciones evaporíticas estratificadas, con aguas subterráneas más profundas que emergen hacia la superficie, por ejemplo, aguas connatas, aguas salinas provenientes de acuíferos fósiles y aguas hidrotermales (Ribera-Urenda, 2016).

Tabla 3. Unidades principales y rangos de las propiedades fisicoquímicas típicos de componentes comunes de las aguas subterráneas naturales. Tomado de Younger (2007).

Propiedad	Unidad	Símbolo	Rango de valores típico de las aguas subterráneas
Temperatura	Grados Celsius	°C	10-25
Conductividad	Micro siemens por centímetro	$\mu\text{S}/\text{cm}$	15-3000
pH			6.5-8.5

En segundo lugar, el análisis y la presentación de los constituyentes inorgánicos se realiza por medio de métodos de estadística descriptiva, como el análisis de componentes principales y otros gráficos, los

cuales permiten obtener una visualización completa de los procesos ocurridos en las aguas subterráneas. A continuación, se describen los utilizados en este proyecto.

El análisis de componentes principales es un método estadístico utilizado para valorar la relación entre los distintos parámetros dentro de un gran conjunto de datos y resumir la información en un conjunto más pequeño de factores. En la figura 10, se observa que el método de componentes principales tiene por objeto realizar la transformación lineal ortogonal de un conjunto de variables a un nuevo sistema de coordenadas, en el cual, el nuevo conjunto de variables se nombran componentes principales. Estas últimas son linealmente independientes de las variables originales, y se ordenan por la cantidad de información que llevan incorporadas, la cual es medida con la varianza (Subyani y Al-Ahmadi, 2009). En otras palabras, cuanto mayor sea la varianza de cada componente mayor es la cantidad de información que poseen. Por esta razón se selecciona como primera componente aquella que tenga la mayor varianza, mientras que la última componente tiene la menor. Su interpretación geoquímica proporciona una visión de los procesos dominantes que pueden controlar la distribución de las variables hidrogeoquímicas (Huang et al., 2005).

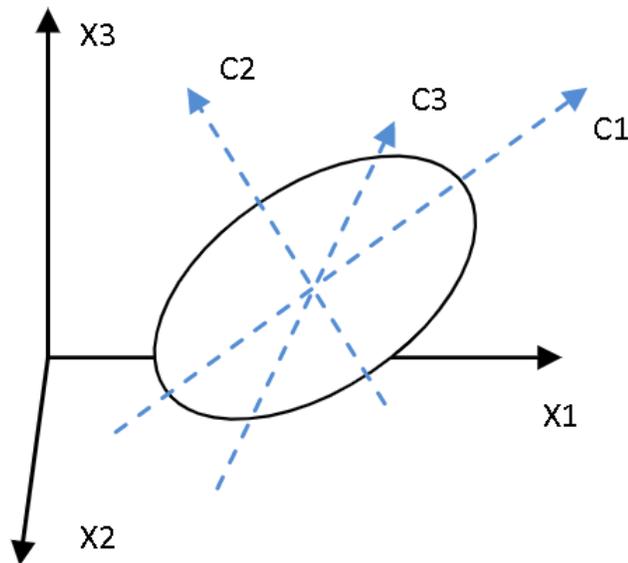


Figura 10. Representación gráfica de un análisis de componentes principales para un conjunto de tres variables. La nube de observaciones se encuentra limitada por el elipsoide, cuyos ejes son los componentes principales. Tomado de Zapotitla-Román (2011).

El diagrama de Piper sirve para representar convenientemente la composición química de las aguas subterráneas. Como se observa en la figura 11, está conformado de dos triángulos equiláteros que representan la composición iónica, en el izquierdo figuran los cationes (Ca, Mg, Na+K) y en el derecho los aniones (Cl, $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$, SO_4), la cual se proyecta hacia un rombo, en donde se evalúa el punto de intersección de ambos triángulos para identificar la familia a la que corresponde la muestra de agua subterránea. Para su construcción es necesario manejar las concentraciones en (meq/L), las cuales a su vez son convertidas a concentraciones relativas, es decir a porcentaje.

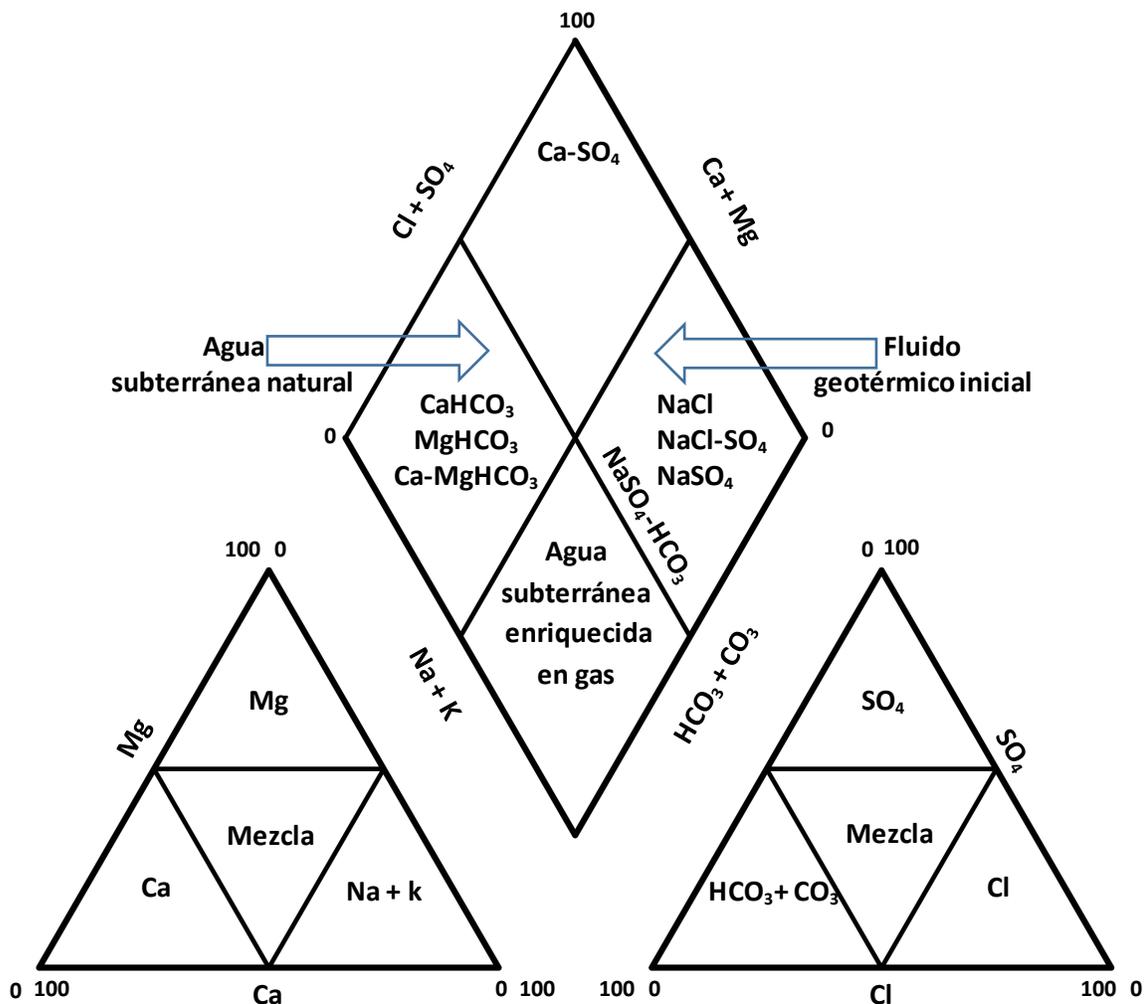


Figura 11. Diagrama de Piper. Tomado de Instituto Geológico y Minero de España, 1985a.

En tercer lugar, por medio de los isótopos ambientales, es posible comprender procesos hidrológicos en cuencas pequeñas, por ejemplo, la evolución geoquímica del agua, la cual está determinada por los

procesos de recarga y descarga, de interacción agua-roca, de contaminación o de mezcla con otros solutos o sólidos (Clark y Fritz, 1997). En el presente proyecto únicamente se utilizaron isótopos de hidrógeno, de oxígeno y de boro.

Se conoce como isótopos a los átomos de un mismo elemento químico que tienen el mismo número atómico, pero diferente masa atómica. De acuerdo con su periodo de vida pueden clasificarse como estables e inestables (Kendall y McDonnell, 1999); debido a que en este proyecto solo se utilizaron los primeros, solo se hará énfasis en ellos.

Con la invención de los espectrómetros de masas se hizo posible observar las relaciones isotópicas entre distintos compuestos, variaciones en las proporciones relativas entre isótopos de un mismo elemento producidas por fraccionamiento isotópico, fenómeno, por el cual un compuesto cambia la composición isotópica de uno de sus elementos, por medio de una transición de su estado físico o de su composición química a otra (Instituto Geológico y Minero de España, 2002).

En el caso de los isótopos estables, el fraccionamiento tiene la finalidad de minimizar la energía de un sistema, que está compuesto por dos o más sustancias coexistentes, mediante la redistribución de isótopos en ellas, por lo que tienen distintas relaciones isotópicas. Puede ocurrir en condiciones de equilibrio isotópico y/o de desequilibrio (White, 2013).

Las primeras, se pueden ver como un subconjunto de reacciones de isótopos cinéticos, en el cual, los reactivos y los productos permanecen en contacto en un sistema cerrado y bien mezclado, de modo que pueden producirse reacciones reversibles y se puede establecer el equilibrio químico (Kendall y McDonnell, 1999).

Las segundas, refieren a procesos que propician reacciones cinéticas unidireccionales e irreversibles. El desequilibrio isotópico puede ser causado por la adición o remoción de un reactante o un cambio repentino de temperatura, lo que puede mover al sistema lejos de su equilibrio termodinámico y acelerar la reacción en una sola dirección, por lo tanto, disminuye el intercambio isotópico en la reacción opuesta (Clark y Fritz, 1997).

La base del fraccionamiento isotópico es la diferencia de fuerza entre los enlaces químicos que involucran las especies isotópicas; las moléculas formadas por isótopos pesados son más estables que las compuestas por isótopos más ligeros. Esta diferencia provoca que las primeras requieran mayor energía

para disociarse que las segundas, lo cual se refleja en sus tasas de reacción (Kendall y McDonnell, 1999). Como se observa en la ecuación 6, la energía de disociación de una molécula está dada por su función de partición (Q) e involucra tres movimientos moleculares: rotacional, traslacional y vibracional (Clark y Fritz, 1997).

$$Q = \sigma^{-1} m^{3/2} \sum e^{-\frac{E}{kT}} \quad (6)$$

En donde, σ es un valor de simetría, m es la masa, E es el estado de energía, k es la Cte. de Boltzman por molécula de gas n ($K \times n = n \times 1.380658 \times 10^{-23}$ J/K), T es la temperatura termodinámica; la sumatoria se toma a través de todos los estados de energía desde el punto de energía mínima hasta la molécula disociada (J/mol).

Las funciones de partición se definen por cada movimiento de molécula, ya mencionado, y para cada isótopo en una determinada reacción de intercambio isotópico a una temperatura dada. Como se muestra en la ecuación 7, el cálculo se simplifica cuando se consideran únicamente la razón de las funciones de partición para dos especies isotópicamente diferentes, pero químicamente iguales (Q y Q*) (Clark y Fritz, 1997).

$$\frac{Q^*}{Q} = \left(\frac{Q^*}{Q}\right)_{\text{rot}} \times \left(\frac{Q^*}{Q}\right)_{\text{vib}} \times \left(\frac{Q^*}{Q}\right)_{\text{tras}} \quad (7)$$

Como las frecuencias traslacionales y rotacionales son casi iguales para las especies isotópicas ($(Q^*/Q=1)$), sólo la frecuencia vibracional difiere efectivamente en la partición isotópica, por lo cual, en la ecuación 8, al definirse la constante termodinámica (k) de la reacción de intercambio isotópico entre dos especies químicas (X y Y): $aX + bY^* \rightarrow cX^* + dY$ se observa que la concentración isotópica hacia cualquier lado de la reacción de intercambio es determinada por esta última y por la función de partición (Clark y Fritz, 1997).

$$K = \frac{[X^*]^c [Y]^d}{[X]^a [Y^*]^b} = \frac{\left(\frac{[X^*]^c}{[X]^a}\right) \left(\frac{Q_{X \text{ vib}}^*}{Q_{X \text{ vib}}}\right)}{\left(\frac{[Y^*]^b}{[Y]^d}\right) \left(\frac{Q_{Y \text{ vib}}^*}{Q_{Y \text{ vib}}}\right)} = \frac{R_X}{R_Y} = \alpha_{X-Y} \quad (8)$$

En donde, K es la constante termodinámica; las actividades son denotadas por corchetes, los isótopos en las especies químicas por un asterisco (*), las relaciones isotópicas por la letra R ; α es el factor de fraccionamiento isotópico.

Es importante remarcar que, si no hubiera distinción entre la reacción de las especies normales y las isotópicas en una reacción, la constante termodinámica sería igual a 1 (Clark y Fritz, 1997). Además, como ya se mencionó, el fraccionamiento isotópico es dependiente de la temperatura de reacción; al aumentar la temperatura, el factor de fraccionamiento se acerca a la unidad, por el contrario, al disminuirla, se aleja de ésta (White, 2013).

El proceso de difusión controla el fraccionamiento isotópico e implica que las moléculas o los átomos sean impulsados por energía térmica (calor) y que se muevan a través de un gradiente de concentración (desde un punto mayor hacia uno menor); la diferencia en la velocidad de difusión entre los isótopos ocasiona el fraccionamiento. Por la naturaleza de este fenómeno, es posible establecer un régimen de difusión en estado estacionario, pero no el equilibrio químico (reacciones reversibles) (Clark y Fritz, 1997).

La ecuación 9 implica que el fraccionamiento en estado estacionario es la razón de las velocidades de los dos isótopos.

$$v = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad (9)$$

En donde, v es la velocidad molecular (cm/s), k es la Cte. de Boltzman por molécula de gas n ($K \times n = n \times 1.380658 \times 10^{-23}$ J/K), m es la masa molecular, T es la temperatura absoluta en Kelvin.

El factor de fraccionamiento está dado por la Ley de Graham, en la cual, la razón de velocidades de difusión es igual a la másica; ecuación 10:

$$\alpha_{m^*m} = \frac{v^*}{v} = \frac{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m^*}}}{\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{m^*}} \quad (10)$$

El caso más común, en el que un gas o soluto es difundido a través de otro medio, la masa del medio (m_{medio}) debe ser tomada en cuenta, usando la ecuación 11.

$$\alpha = \left[\frac{m^*(m + m_{\text{medio}})}{m(m^* + m_{\text{medio}})} \right]^{1/2} \quad (11)$$

Como se mencionó anteriormente en el apartado del ciclo hidrológico, el agua meteórica constituye la principal fuente de recarga de las aguas subterráneas, sin embargo, antes de infiltrarse hacia el subsuelo, su composición isotópica cambia en las fases de evaporación y condensación mediante la ecuación (12), que describe la destilación de Rayleigh, (Clark y Fritz, 1997), esto se debe a que sus diversas formas isotópicas tienen distintas presiones de vapor y diferentes puntos de congelación (Freeze y Cherry, 1979), de manera que las moléculas de agua con isótopos ligeros escapan con más facilidad de un cuerpo acuoso a la atmósfera en forma de vapor respecto a las moléculas con isótopos pesados.

$$R_f = R_0 f^{(\alpha-1)} \quad (12)$$

En donde, f es la fracción remanente del reactivo, R_f es la tasa de abundancia del isótopo raro en algún valor de f , R_0 es la tasa de abundancia del isótopo raro cuando $f=1$, α es el factor de fraccionamiento.

Por consiguiente, en la precipitación se observa que el contenido de ^{18}O en el agua meteórica disminuye a mayor altitud y latitud (Freeze y Cherry, 1979). Dado que las regiones alejadas al ecuador y/o de gran elevación son características de bajas temperaturas, el fraccionamiento en el proceso de condensación favorece a las moléculas pesadas en forma de lluvia o de nieve (Freeze y Cherry, 1979). Al moverse las masas de vapor de agua desde la costa hacia los continentes, los valores de ^{18}O también decrecen, ya que conforme la distancia recorrida aumenta, el vapor de agua es sistemáticamente empobrecido en el isótopo pesado mediante precipitaciones subsecuentes, de las cuales, la primera tuvo una composición isotópica cercana al agua oceánica (Freeze y Cherry, 1979); de forma similar, en periodos de lluvias abundantes, a través de cada episodio, el vapor de agua pierde isótopos pesados (Freeze y Cherry, 1979). Además, cabe mencionar que el contenido de ^{18}O en el agua meteórica es variable a través de las estaciones del año, a causa de los cambios de temperatura (Clark y Fritz, 1997).

Cuando el agua meteórica alcanza a las aguas geotermales de alta temperatura se puede observar que las aguas meteóricas empobrecidas en ^{18}O tienden hacia el equilibrio con las rocas enriquecidas en ^{18}O mientras que en ambientes de baja temperaturas se observa que se incrementa el fraccionamiento entre el agua y los minerales, lo cual resulta en que las aguas subterráneas se enriquezcan en ^2H y se empobrezcan en ^{18}O . Ambas condiciones requieren que a tasas bajas de interacción agua-roca, el depósito de roca domine en la reacción de intercambio y que el tiempo en que se lleva a cabo este cambio químico

sea de escala geológica (Clark y Fritz, 1997). En la figura 12, se observa los procesos de interacción agua roca y otros procesos como el intercambio de H_2S que depende de condiciones redox.

Por el contrario, si no se observan procesos de interacción agua-roca, los isótopos de ^{18}O y 2H se consideran elementos conservativos de manera que funcionan como trazadores naturales del régimen de flujo, ya que sus concentraciones se encuentran determinadas por la composición isotópica de la precipitación que cae en la superficie del suelo y por la cantidad de evaporación que ocurre antes de que el agua se infiltre, por lo que se convierten en una propiedad característica de la masa de agua subterránea, que en muchos contextos hidrogeológicos permite conocer las áreas de recarga y patrones de mezcla (Kendally McDonnell, 1999).

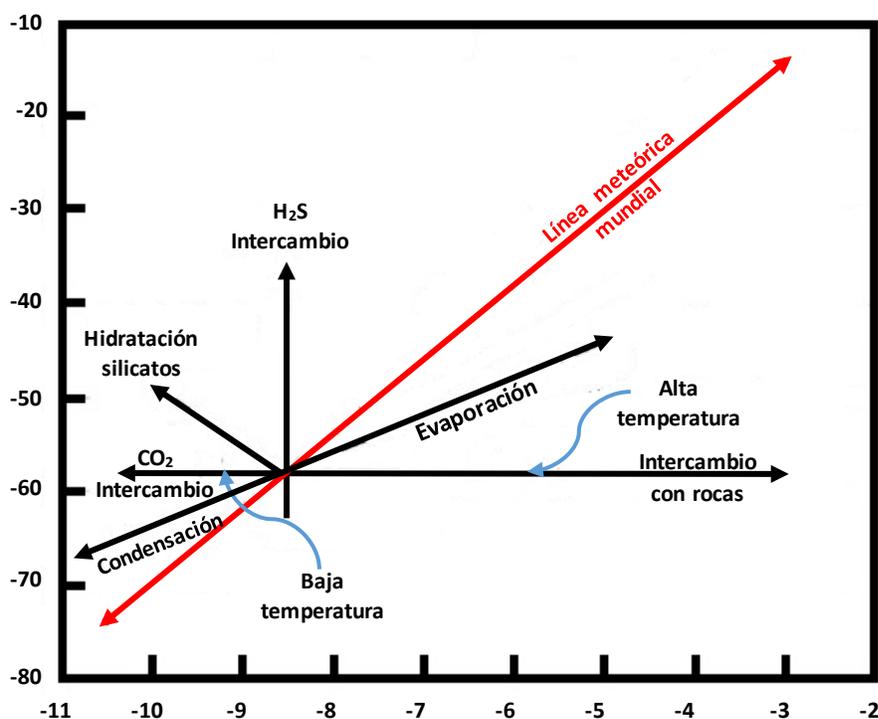


Figura 12. Desviaciones en composiciones isotópicas comparadas con la Línea Meteórica Mundial y los procesos relacionados. Modificado de Domenico y Schwartz (1997).

Por otro lado, el boro tiene dos isótopos estables de origen natural, ^{11}B y ^{10}B , la relación ($^{11}B/^{10}B$) se reporta de acuerdo con un material de referencia internacional; la relación $^{11}B/^{10}B$ en el NIST SRM 951

(ácido bórico) por norma se registra como $\delta^{11}\text{B} = 0\text{‰}$ (Marschall y Foster, 2018). La ecuación 13 se refiere a la evaluación de una muestra cualquiera al usar este estándar internacional.

$$\delta^{11}\text{B} = \left(\frac{{}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}_{\text{muestra}}}{{}^{11}\text{B}/{}^{10}\text{B}_{\text{SRM951}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (13)$$

La composición isotópica del boro de las aguas subterráneas está controlada tanto por la mineralogía de la roca huésped del acuífero como por los procesos fraccionarios de los isótopos de boro. En aguas naturales, el boro existe en dos estados, ácido bórico (H_3BO_3) e iones de borato (H_4BO_4^-) el primero es isotópicamente más pesado que el segundo. La diferencia en la composición isotópica de ambas especies se debe al número de grupos hidroxilo con que cuenta cada una. El ácido bórico es esencialmente conservador; por el contrario, el ion de borato cargado puede colocarse sobre las superficies de minerales e incorporarse como impureza en carbonatos y/o precipitar en minerales secundarios (Kendall y McDonnell, 1999).

Un factor importante en el fraccionamiento isotópico del boro es el pH. Como se observa en la figura 13, en una solución acuosa de ácido bórico con temperatura de 25 °C, el boro disuelto existe completamente como ácido bórico a un pH < 6, por lo cual, la concentración del ion borato aumenta con un pH > 6. De esta forma la solución se vuelve isotópicamente más ligera (Kakihana et al., 1977).

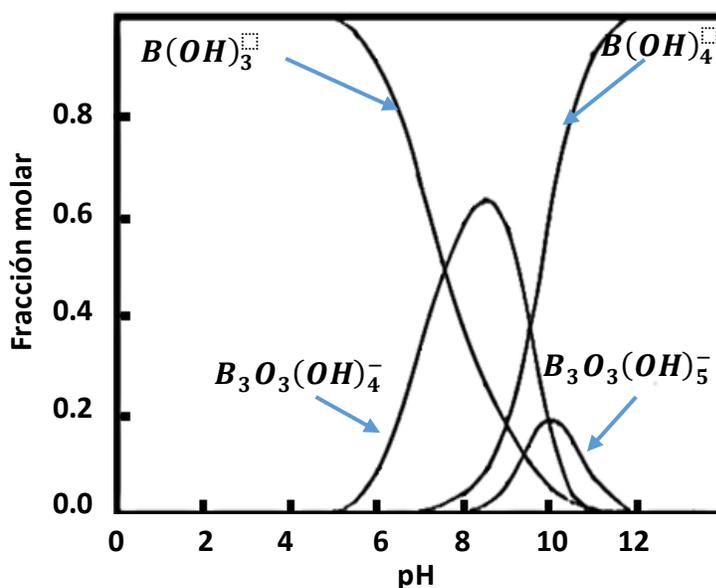


Figura 13. Cálculo de distribución de especies hidrolizadas en una solución acuosa de ácido bórico. Tomado de Kakihana et al., (1977).

Además del pH, la variabilidad en $\delta^{11}\text{B}$ de boro disuelto depende de los conjuntos minerales que atraviesan las trayectorias del flujo de las aguas subterráneas. La orientación cristalográfica del boro disuelto es trigonal, mientras que en los cristales la estructura es de coordinación tetragonal, esto implica que las coordenadas atómicas del boro disuelto transformen su simetría, este proceso ocurre acompañado de fraccionamiento isotópico con un factor de enriquecimiento en los isótopos pesados, que en el agua subterránea se reparte preferentemente en el ácido bórico no disociado (Instituto Geológico y Minero de España, 2002); por lo tanto, el control principal sobre $\delta^{11}\text{B}$ en las aguas subterráneas es la eficacia de sorción de iones de borato en función del pH (Kendall y McDonnell, 1999).

Las fuentes naturales del boro del agua subterránea son la deposición atmosférica, la turmalina, la biotita y los anfíboles de las rocas cristalinas, la colemanita, la kernita y el bórax de las evaporitas, la illita de las pizarras marinas, el agua de mar residual de los acuíferos aislados y los materiales magmáticos volátiles de las regiones volcánicas y geotérmicas activas (Instituto Geológico y Minero de España, 2002). En la figura 14 se muestra los valores de relación isotópica de algunos medios.

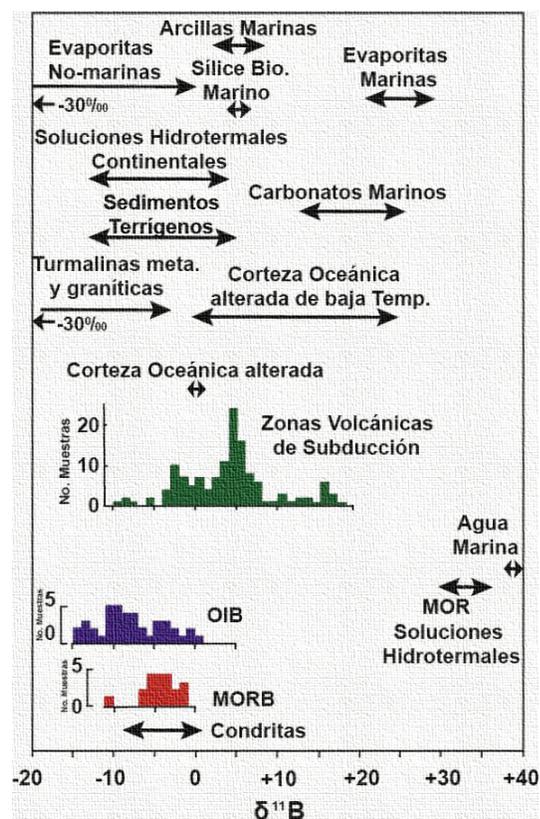


Figura 14. Composición isotópica de boro en rocas cristalinas, sedimentos, agua marina y soluciones hidrotermales. Tomado de White (2013).

Una forma adecuada de representar la mezcla es a partir de un diagrama que muestre el valor de $\delta^{11}\text{B}$ en función del B o B/Ci. La composición química en una mezcla de dos o más miembros se considera como conservativa. Esto significa que los componentes tienen una constitución química constante y que las concentraciones de los elementos X y Y en la mezcla pueden ser expresados por la abundancia de dichos componentes (Faure y Mensing, 2005). Las ecuaciones 14 y 15 expresan las abundancias f_A y f_B de los componentes A y B respectivamente.

$$f_A = \frac{A}{A + B} \quad (14)$$

$$f_B = \frac{B}{A + B} \quad (15)$$

En la ecuación 16 se indica que la suma de las abundancias f_A y f_B es igual a 1.

$$f_A + f_B = 1 \quad (16)$$

Por lo tanto, la concentración del elemento conservativo X se calcula como se muestra en la ecuación 17.

$$X_M = X_A f_A + X_B (1 - f_A) \quad (17)$$

En donde, X_M es la concentración de un elemento X en la mezcla; f_A es la fracción del componente A en la mezcla; X_A , X_B a las concentraciones del elemento X en los componentes A y B. La concentración del otro elemento conservativo (Y) se expresa de forma similar en la ecuación 18.

$$Y_M = X_A f_A + Y_B (1 - f_A) \quad (18)$$

En la ecuación 18 se despeja f_A para 17 y 18.

$$f_A = \frac{X_M - X_B}{X_A - X_B} = \frac{Y_M - Y_B}{Y_A - Y_B} \quad (19)$$

En la ecuación 20 se resuelve para Y_M .

$$Y_M = X_M \frac{Y_A - Y_B}{X_A - X_B} + \frac{Y_B X_A - Y_A X_B}{X_A - X_B} \quad (20)$$

La figura 15 muestra el modelo de dos elementos químicos entre dos miembros finales.

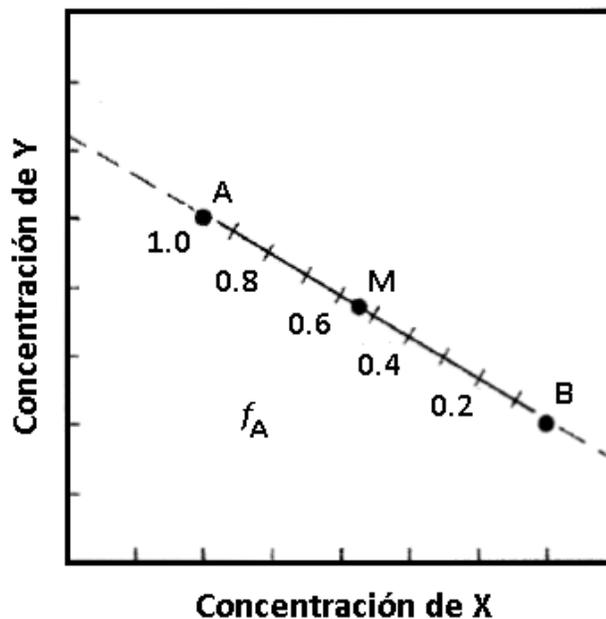


Figura 15. Línea de mezcla de dos componentes, A y B, los cuales presentan diferentes concentraciones de dos elementos X y Y en diferentes fracciones de la mezcla f_A en un punto M de la línea. Tomado de Faure y Mensing, 2005.

El análisis de una mezcla isotópica de dos componentes (A y B) de un elemento X inicia con la ecuación 16. Al considerar la variación de isotópica se reescribe en la ecuación 21.

$$\left(\frac{D_X}{C_X}\right)_M = \left(\frac{D_X}{C_X}\right)_A f_A \left(\frac{X_A}{X_M}\right) + \left(\frac{D_X}{C_X}\right)_B \times (1 - f_A) \left(\frac{X_B}{X_M}\right) \quad (21)$$

En donde, X_M es la concentración de un elemento X en la mezcla, $(\frac{D_X}{C_X})_M$ es la composición isotópica de un elemento X en la mezcla, $(\frac{X_A}{X_M})$ y $(\frac{X_B}{X_M})$ son las fracciones de concentración de un elemento X en la mezcla contribuidas por los componentes A y B, $(\frac{D_X}{C_X})_A$ y $(\frac{D_X}{C_X})_B$ son las fracciones de la composición isotópica de un elemento X en la mezcla contribuidas por los componentes A y B,

La figura 16 muestra el modelo de mezcla isotópico del Estroncio, en donde, las ecuaciones 16 y 20 representan una hipérbola.

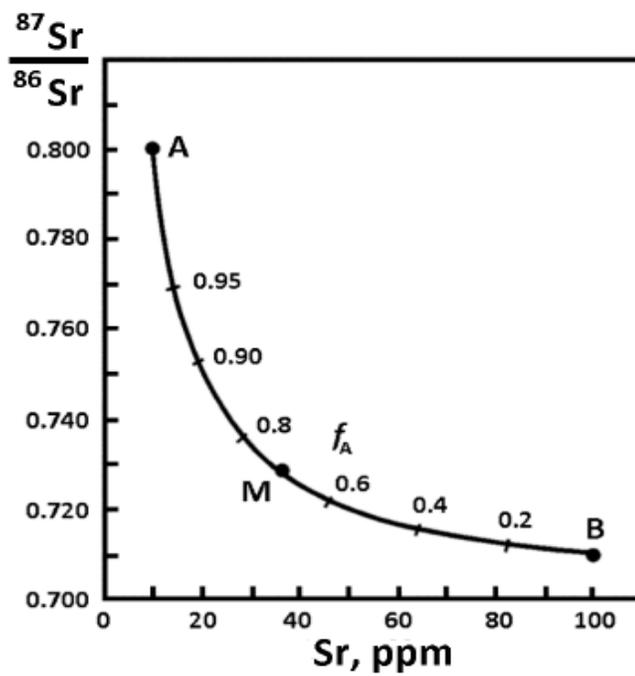


Figura 16. Hipérbola de mezcla de dos componentes A y B, los cuales presentan diferentes concentraciones y razones isotópicas de ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Tomado de Faure y Mensing (2005).

Capítulo 3. Metodología

3.1 Logística de campo

El procedimiento utilizado para la preparación de los envases y la recolección de muestras fue el descrito en el libro “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (Eaton et al., 1998). En él se estableció que previo al trabajo de campo, los recipientes que almacenarán las muestras de agua deben someterse a un tratamiento que implica un lavado con ácido nítrico 1:1 y después enjuagarse con agua destilada. En campo, en caso de que un pozo no estuviese en funcionamiento, al momento de almacenar la muestra, se mantiene encendido el pozo durante 15 minutos, en los cuales, se desecha agua para asegurarse que las muestras no estén afectadas por agua almacenada en la tubería, después, los contenedores de las muestras se enjuagan con agua del mismo pozo que contendrá la muestra.

En campo se estimaron in situ los parámetros fisicoquímicos de temperatura, de potencial hidrógeno (pH), de electro conductividad (EC) con un equipo marca Thermo SCIENTIFIC modelo ORION STAR A329. La alcalinidad fue estimada durante las noches mediante titulación con una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con normalidad de 0.1064 N.

Se recolectaron cuatro conjuntos de muestras para analizar cationes y elementos menores, aniones, isótopos estables $\delta^{18}O$ y δD , e isótopos estables de boro (δB). La preparación en campo para del primer conjunto consistió en colar las muestras con filtros Fisherbrand™ Basix™ Syringe Filters, PES (diámetro de poro 0.45 μm), luego, en agregar ácido nítrico (HNO_3) hasta un pH de 2, después, en almacenar dentro de un contenedor primario de plástico de polipropileno de 250 ml, por último, en colocar las muestras en un contenedor secundario a una temperatura aproximada de 4 °C. Similarmente, las muestras para el análisis de aniones también fueron tamizadas con filtros Fisherbrand™ Basix™ Syringe Filters (diámetro de lo poro 0.45 μm), luego, sin acidificar se almacenaron dentro de tubos cónicos de polipropileno de 15 ml que finalmente fueron puestos en una hielera. Los grupos de muestras destinados para los análisis isotópicos se almacenaron sin filtrar ni acidificar dentro de envases de polipropileno de 15 ml y 250 ml respectivamente, para concluir, solo la serie de isótopos estables $\delta^{18}O$ y δD fue puesta en hielo.

3.2 Procedimiento de laboratorio

Al concluir la logística de campo, las muestras recolectadas fueron llevadas a las unidades de isótopos geotermales y de geoquímica avanzada de fluidos geotérmicos que pertenecen al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California y que forma parte del sistema de los laboratorios especializados del Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica, en donde, fueron resguardadas dentro de dos refrigeradores a temperaturas de 3.5 y 4.5°C durante un periodo menor a 28 días. Por último, el conjunto de muestras destinado al análisis de isótopos de boro se envió al laboratorio ALS Scandinavia AB ubicado en Luleå, Suecia.

3.2.1 Unidad de isótopos geotermales

En la unidad de isótopos geotermales, se emplearon las técnicas de cromatografía de intercambio iónico mediante equipo marca Dionex / Thermo Scientific modelo ICS-5000 para detectar sales disueltas en agua (Cl, F, NO₃, SO₄) y la de espectroscopia de absorción laser de reducción de cavidad con un instrumento marca PICARRO modelo L2130-i para determinar la composición isotópica ($\delta^{18}\text{O}$ y δD).

La cromatografía de intercambio iónico se fundamenta en los equilibrios de intercambio de iones del mismo signo entre una disolución y un sólido de mayor masa molecular e insoluble (Skoog et al., 2001).

El sistema de cromatografía iónica que se observa en la figura 17 se compone de un cartucho generador de eluyente que produce hidróxido de potasio (KOH), de una bomba simple que mantiene la composición de la fase móvil constante, de una columna de protección que evita que los contaminantes de la muestra se eluyan en la columna analítica y que aumenta los tiempos de retención en aproximadamente un 4%, de un auto supresor que permite reciclar eluyente y que, sin alterar los iones del analito, convierte los iones del disolvente en especies moleculares poco ionizadas, de una columna de separación que está formada por una membrana intercambiadora de cationes, en la cual se hace fluir en direcciones opuestas el eluyente y la disolución supresora, de un detector de conductividad que registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención en la columna de separación.

Por regla general, cuando los analitos atraviesan esta columna, los iones presentes se separan en diferentes tiempos de retención, esto como consecuencia de su interacción con la fase fija de la columna analítica. Una vez separada, la muestra pasa a través de un conductímetro, por último, el equipo realiza un cromatograma, en el cual, se grafica tiempo vs. conductividad. En un cromatograma la posición de los máximos indica el ion presente (carácter cualitativo) y su área indica que cantidad existente de dicho ion (carácter cuantitativo).



Figura 17. Equipo marca Dionex / Thermo Scientific modelo ICS-5000. © Dionex / Thermo Scientific.

En la tabla 4 se muestran los parámetros del equipo marca Dionex / Thermo Scientific modelo ICS-5000 y de sus accesorios que se emplearon para analizar las muestras recolectadas en campo.

Tabla 4. Parámetros del equipo marca Dionex / Thermo Scientific modelo ICS-5000 y de sus accesorios.

Bomba simple:	Dionex ICS-5000+ SP
Automuestreador:	Dionex AS-AP Loop: 25 µL
Columna de separación:	IonPac AS19
Pre-columna de separación:	IonPac AG19
Temperatura:	30 °C
Cartucho generador de eluyente:	EGCIII, KOH 22 %
Eluyente:	KOH 20 mM a un flujo de 1mL/min
Autosupresor:	AERS 500 4 mm, corriente 50mA
Detector de conductividad:	Dionex ICS-5000+ CD

El sistema de análisis marca Picarro modelo isotópico L2130-i que se observa en la figura 18 tiene tres componentes, un analizador de fase gaseosa que mide la concentración y el contenido isotópico del agua en forma de vapor, un evaporador líquido que evapora las muestras líquidas y las transporta hacia el analizador mediante gas seco, un inyector automático que inyecta muestras de agua líquida en el evaporador.



Figura 18. Equipo marca Picarro modelo L2130-i. © 2020 Picarro.

En la tabla 5 se muestran los parámetros del equipo marca Picarro modelo L2130-i y de sus accesorios que se emplearon para analizar las muestras recolectadas en campo.

Tabla 5. Parámetros del equipo marca Picarro modelo L2130-i y de sus accesorios.

Gas acarreador:	Aire cero
Presión de gas:	2.5 psi
Modelo del Analizador:	L2130-i
Modelo del Vaporizador:	A0211
Punto de inyección en vaporizador:	Septa 9.5 mm GP y Salt liner limpio
Módulo de Micro Combustión:	A0214
Modelo del Automuestreador:	A0325
Bomba de aire:	Conectada al depósito de desechos del automuestreador

El equipo L2130-i funciona de modo que un diodo láser produce un haz continuo, el cual es introducido en una cavidad vacía en la que tres espejos lo mantienen reflejándose, no obstante, un fotodetector percibe la mínima cantidad de luz que se filtra en uno de ellos hasta alcanzar un nivel de umbral que apaga el diodo, como consecuencia, la intensidad de la luz dentro de la cavidad se filtra y se reduce a cero en forma exponencial. Este decaimiento es medido en tiempo real por el fotodetector, en este caso, el tiempo de decaimiento se determina solamente por la reflectividad en los espejos. Cuando se introduce una especie de gas que absorbe la luz del láser dentro de la cavidad, se considera que existe un segundo mecanismo de pérdida, de manera que el instrumento calcula y compara de forma continua y automática los tiempos de decaimiento en la cavidad con y sin la absorción del gas objetivo; esto se logra al sintonizar el láser en diferentes longitudes de onda. Finalmente, se registra o se grafica el recíproco de la velocidad de decaimiento en la cavidad vs. la longitud de onda de la luz incidente. Esta técnica hace uso de un fenómeno cinético para determinar la composición isotópica $\delta^{18}\text{O}$ y δD (Picarro, 2020).

3.2.2 Unidad de geoquímica avanzada de fluidos geotérmicos

En la unidad de geoquímica avanzada de fluidos geotérmicos se aplicó una serie de técnicas analíticas conocida como espectroscopias atómicas, las cuales se utilizaron para determinar la composición elemental de una muestra al examinar su espectro electromagnético o su espectro de masas.

Para determinar la presencia de metales (Ca, K, Mg, Na) se empleó espectroscopia de emisión atómica plasma de microondas, un equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES (figura 19); para detectar elementos traza (B, Cs, Li, Rb, Sr) se utilizó espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente, un equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad (figura 20). La primera metodología proporciona datos atómicos espectrales en la región de microondas y la segunda de UV-visible del espectro electromagnético (Agilent, 2016).

La técnica de espectroscopia de emisión atómica de plasma de microondas se fundamenta en el hecho de que una vez que un átomo de un elemento específico es excitado, emite luz en un patrón característico de longitudes de onda (Skoog et al., 2001).

El equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES utiliza nitrógeno como fuente de plasma. Una vez introducido, es irradiado con una longitud de onda específica en el rango de microondas, de tal manera que se hace vibrar su triple enlace, elevando así su temperatura, luego, esta condición es mantenida y aumentada a través de un campo magnético producido por magnetrones colocados en ambos lados de la antorcha, generando temperaturas cercanas a los 5000 K que permiten finalmente la formación del plasma (Skoog et al., 2001).

El procesamiento en el equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES inicia cuando se crea un aerosol a partir de una muestra líquida utilizando un nebulizador y una cámara de rociado. Entonces, el aerosol se introduce en el centro del plasma caliente, se seca, se descompone y luego se atomiza. En este punto, los átomos se encuentran excitados y emiten luz a longitudes de onda características para cada elemento, este espectro de emisión es filtrado por un sistema preóptico para inmediatamente ser convertido en un haz de luz colimado por medio de un sistema óptico, dicho haz de luz es separado en las distintas longitudes de onda por medio de un monocromador que las dirige una por una, para medir su intensidad, hacia un dispositivo acoplado de carga (detector CCD) que convierte señales ópticas en impulsos eléctricos. Por último, el equipo 4200 MP-AES cuantifica la concentración de un elemento en una muestra comparando su emisión con la de las concentraciones conocidas del elemento, graficadas en una curva de calibración: el resultado final es la concentración del elemento en la muestra (Agilent, 2016).



Figura 19. Equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES. © Agilent Technologies.

En la tabla 6 se muestran los parámetros generales del equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES y en la tabla 7 los ajustes de cada elemento a analizar que se emplearon para las muestras recolectadas en campo.

Tabla 6. Parámetros generales del equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES y de sus accesorios.

Réplicas	5
Velocidad de bombeo (rpm)	16
Automuestreador	SPS3
Tiempo de levantamiento	60 (bombeo rápido)
Tiempo de enjuague	75 (bombeo rápido)
Tiempo de estabilización	30
Generador de nitrógeno	4107

Tabla 7. Ajustes de cada elemento a analizar en el equipo marca Agilent Technologies modelo 4200 MP-AES y de sus accesorios.

Etiqueta (número de onda nm)	Tipo	Corrección	Tiempo de lectura (s)	Flujo de nebulizador
Na (589.592)	Analito	Automática	5	1
Mg (279.553)	Analito	Automática	5	0.55
K (769.897)	Analito	Automática	5	1
Ca (422,673)	Analito	Automática	5	1
In (410.176)	Estándar interno	Automática	5	0.9
Y (371.029)	Estándar interno	Automática	5	0.35

Un análisis por espectroscopia de masas atómicas implica: atomización de la muestra, conversión de una fracción significativa de los átomos en un flujo de iones (generalmente iones positivos), separación de iones según su relación masa/carga (m/z), recuento del número de iones formados a partir de la muestra en un detector adecuado, por último, los resultados se representan en una gráfica (Skoog et al., 2001).

El equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad utiliza argón y un sistema de inducción electromagnética como fuente de plasma (Agilent, 2015). El argón que se introduce al sistema se ioniza mediante inducción electromagnética usando una bobina de Tesla, luego, fluye a través de tres tubos concéntricos de cuarzo, el más grande de ellos es rodeado por una bobina de inducción que es alimentada por un generador de radiofrecuencia de hasta 27.12 MHz. Una vez que los iones de argón llegan a los tubos de cuarzo, sus electrones asociados interaccionan con un campo magnético oscilante H , producido por la bobina de inducción. Esta interacción fuerza a los iones y los electrones dentro de la bobina a moverse en trayectorias circulares, la resistencia que manifiestan los iones y electrones a este

flujo de carga eléctrica provoca un calentamiento hasta generar el plasma, las temperaturas alcanzadas se encuentran entre los 5500 y 8000 K (Skoog et al., 2001).

El equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad usa dos cuadrupolos (Agilent, 2015). Un cuadrupolo es un conjunto de cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos. Las barras opuestas se conectan eléctricamente, un par está unido al polo positivo de una fuente variable de corriente continua y el otro par se une al terminal negativo. A cada par de barras se le aplican potenciales variables de corriente alterna de radiofrecuencia, que están desfasados 180 grados. Para obtener un espectro de masas con este dispositivo, los iones se aceleran en el espacio entre las barras mediante un potencial de 5 a 10 V. Entre tanto, las tensiones de corriente continua y de corriente alterna se incrementan simultáneamente, mientras se mantiene constante su relación. En cualquier momento, todos los iones excepto aquellos que tengan un determinado valor de m/z inciden en las barras y se convierten en moléculas neutras. Por tanto, sólo los iones cuyo valor de m/z esté dentro de un intervalo limitado alcanzarán al detector (Skoog et al., 2001).



Figura 20. Equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad. © Agilent Technologies.

El procesamiento con el equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad que se muestra en la figura 20 comienza con la introducción de la muestra en forma de disolución, la cual, es transportada hasta la cámara de nebulización, en donde, es convertida en aerosol, luego, este se introduce en el centro del plasma caliente, se seca, se descompone, se atomiza e ioniza sus átomos, después, el gas que contiene los iones positivos producidos en el plasma se transmiten a través de un acoplador de vacío diferencial, cono de muestreo que consiste en níquel refrigerado por agua, a una región, en donde, el gas

se expande rápidamente y se enfría, posteriormente, los iones positivos fluyen por un segundo cono, denominado skimmer a una cámara en la que los iones dentro de un rango de masas son separados mediante potenciales negativos, son acelerados y finalmente enfocados con una lente magnética de iones hacia la entrada del primer analizador de masas cuadrupolar, cuyo propósito es controlar los iones que pasan a la celda de colisión/reacción, una vez aquí los iones son separados de las interferencias mediante una química de reacción coherente y predecible, ulteriormente, el segundo cuadrupolo filtra los iones que emergen de la salida de la celda, de tal forma que únicamente pasan al detector aquellos iones del analito objetivo/producto (Agilent, 2015).

En la tabla 8 se muestran los parámetros del plasma que se emplearon en el equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad para analizar las muestras recolectadas en campo y en la tabla 9 los ajustes de la celda de colisión.

Tabla 8. Parámetros del plasma empleados en el equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad.

Poder RF	1550 W
RF Matching	1.8 V
Profundidad Smpl	8 mm
Gas acarreador	1.03 L/min
Mezclador/Dilución	0 L/min
Gas opcional	0%
Bombeo de Nebulizador	0.1 RPS
Temperatura S/C	2 °C

Tabla 9. Ajustes de la celda de colisión empleados en el equipo marca Agilent Technologies modelo 8800 ICP-MS Triple Quad.

Parámetro	Valor	Unidad
Uso de gas	No	0
1er Flujo de He		2 ml/min
2nd Flujo de He		3 ml/min

3.2.3 Laboratorio de ALS Scandinavia

Se escogió el laboratorio de ALS Scandinavia para determinar la composición isotópica (^{11}B y ^{10}B) debido a que ofrece la técnica de espectroscopia de masas por plasma acoplado inductivamente y multi

colector. Este método es superior frente a la espectrometría de masas por ionización térmica y a la espectrometría de masas de campo sectorial con plasma acoplado inductivamente, ya que su nivel de incertidumbre es aproximadamente 0.001%, mientras que los otros tienen un rango de 0.05 a 1% (ALS).

El equipo que se usó es un espectrómetro de masas de doble enfoque, este término se aplica a los espectrómetros de masas, en los cuales, las aberraciones direccionales y de energía de una población de iones se minimizan simultáneamente. Este tipo de espectrómetros tiene tres componentes principales: el primero es una fuente compuesta por un gas y un sistema de inducción electromagnética; el segundo es un sistema de doble enfoque compuesto de dos dispositivos para enfocar un haz de iones: un analizador electrostático y otro de sector magnético. En este tipo de instrumento, los iones que proceden de la fuente pasan primero por un analizador electrostático que consiste en dos placas metálicas lisas curvadas, a través de ellas se aplica un potencial de corriente continua que limita la energía cinética de los iones que llegan al sector magnético a una banda estrecha definida. Los iones de mayor y de menor energía cinética chocan respectivamente con las partes superior e inferior de la rendija, por lo que se pierden y son eliminados. El sector magnético tiene lugar en un plano de dirección focal y en otro plano de energía focal; los iones con una determinada m/z son doblemente enfocados en una intersección de ambos planos, por lo tanto, el colector se ubica en estas intersecciones (Skoog et al., 2001); el tercer componente es un sistema de detección mediante un colector de copa de Faraday. Una copa de Faraday consiste en un detector que se encuentra alineado de forma que los iones que se expulsan del analizador incidan sobre un electrodo colector, que se encuentra rodeado por una jaula de Faraday que impide que los iones reflejados escapen mientras que los electrones secundarios son expulsados. El electrodo colector se encuentra inclinado respecto a la trayectoria de los iones entrantes, de tal manera que las partículas que lo incidan o lo abandonen sean reflejadas hacia una zona alejada de la entrada de la copa. La jaula y el electrodo colector se conectan por una resistencia a un potencial de tierra. La detección de iones positivos que inciden en la placa del electrodo colector se lleva a cabo detectando la caída de potencial cuando éstos se neutralizan con un flujo de electrones procedentes de la tierra, finalmente, la caída de potencial se amplifica con un amplificador de alta impedancia. Cabe señalar que la respuesta de este detector es independiente de la energía, masa y naturaleza química de los iones (Skoog et al., 2001).

El procesamiento con el equipo mostrado en la figura 21 de marca Thermo Scientific modelo NEPTUNE Plus inicia con una fuente de plasma acoplado inductivamente. Después de generar el plasma se reduce la propagación de la energía cinética inicial de (~ 20 a ~ 5 eV) al desacoplarse capacitivamente el plasma de la bobina de carga con un electrodo protector de platino conectado a tierra (filtro). De esta forma se minimizan todos los efectos de la propagación de energía iónica en las relaciones de isótopos.

Posteriormente los iones se transfieren hacia la ranura de entrada del analizador de doble enfoque para luego dirigirse a una serie de copas de Faraday dispuestas en una copa central; cada copa tiene un potencial base, así que a medida que llegan los iones, se origina un flujo de electrones para neutralizar su carga, además cada una está conectada a un amplificador de corriente, cuya señal se digitaliza mediante un convertidor de voltaje a frecuencia de alta linealidad con una resolución digital equivalente de 22 bits (Thermo Scientific, 2010)



Figura 21. Equipo marca Thermo Scientific modelo NEPTUNE Plus. © Thermo Scientific. Utilizado por el Laboratorio ALS Scandinavia.

Capítulo 4. Resultados

Los resultados descritos a continuación pertenecen a un polígono ubicado en el Valle de Perote que caracteriza la influencia hidrológica de una falla de tipo normal con rumbo NE-SW llamada Falla Alchichica, la cual, se ubica en fuera de la caldera de Los Humeros. Como parte de las actividades del proyecto GEMex se llevaron a cabo cuatro campañas fechadas en junio de 2017, en noviembre de 2017, en marzo de 2018, y en noviembre de 2018 (figura 22). Durante ellas se recolectaron muestras de agua en pozos, de norias y de manantiales localizados en el Valle de Perote y en los alrededores de la caldera de Los Humeros.



Figura 22. Fotos tomadas durante la campaña fechada en noviembre de 2018. Se observa que las muestras fueron tomadas a partir de pozos de agua, que el tiempo meteórico predominante en los días de muestreo fue nublado con pocas lluvias.

La base de datos de este proyecto de tesis consiste únicamente en muestras de los pozos ubicados dentro del Valle de Perote. En la tabla 10 se presentan los campos clave de muestra, fecha y estación de muestreo, coordenadas de longitud y de latitud en unidades UTM de la zona 14 N con datum WGS84, elevación en m s. n. m.

Tabla 10. La base de datos de esta tesis se compone únicamente de pozos localizados en el Valle de Perote, cuyas coordenadas se presentan en unidades UTM de la zona 14 N con datum WGS84.

Clave de Muestra	Fecha	Estación	Longitud	Latitud	Elevación (m s. n. m.)
LH50	13/06/2017	Rancho Los Sauces	680858	2173556	2400
LH54	14/06/2017	Rancho Jardín Dorado pozo no. 2	674864	2163728	2379
LH55	14/06/2017	Rancho Jardín Dorado pozo no. 1	675821	2163313	2371
LH61	17/11/2017	Frijol Colorado/ PZ-86	673294	2166826	2417
PER11	17/03/2018	Rancho Jardín Dorado Pozo no. 2	674862	2163723	2367
PER12	17/03/2018	Rancho Jardín Dorado Pozo no. 1	675819	2163313	2363
PER22	19/03/2018	Mixquiapan 2	680482	2172821	2388
PER23	19/03/2018	Rancho Los Sauces	680863	2173551	2407
PER26	20/03/2018	Frijol Colorado/ PZ-86	673285	2166838	2397
PER27	20/03/2018	Rancho Lomedo	680844	2174565	2378
PER30	21/03/2018	VPH1 CAEV	677699	2163587	2358
PER31	21/03/2018	CNA / PZ-42	679749	2170703	2379
PER39	22/03/2018	Rancho el Paraíso/ PZ-46	681398	2163652	2377
PER40	23/03/2018	Ánimas-1	681069	2165652	2372
PER54	27/03/2018	Granjas Carroll PZ-4-2	679934	2166525	2380
PER55	27/03/2018	Granjas Carroll PZ4-5	675570	2165414	2383
PER56	27/03/2018	Granjas Carroll PZ-16-1	677541	2171184	2394
PER57	27/03/2018	Granjas Carroll PZ-3-3	677973	2168749	2377
PER58	27/03/2018	Granjas Carroll PZ-11-2A	682191	2166730	2381
PER59	27/03/2018	Granjas Carroll PZ-1-2B	680414	2170213	2365
PER60	27/03/2018	Granjas Carroll PZ-13-2A	684817	2171039	2368
PELH1	25/11/2018	Frijol Colorado/ PZ-86	673285	2166827	2411
PELH6	26/11/2018	La Victoria/ PZ-26	681505	2169828	2382
PELH10	27/11/2018	Rancho el Salvador/ PZ-73	681844	2167151	2379
PELH11	27/11/2018	Rancho la Reina de Campo/ PZ-7	681319	2167037	2376
PELH12	28/11/2018	Rancho San José/ PZ-108	679023	2165068	2374
PELH13	28/11/2018	Rancho Guadalupe/ PZ-91	676077	2164437	2381
PELH14	28/11/2018	PZ-48	681350	2165553	2387
PELH15	28/11/2018	Rancho el Paraíso/ PZ-46	681386	2163649	2390
PELH20	29/11/2018	Jardín Dorado/ PZ-94	675822	2163331	2365
PELH21	30/11/2018	VPH-1/ PZ-107	677704	2163589	2387
PELH47	05/12/2018	26/a. Zona Militar	685719	2165505	2420
PELH48	05/12/2018	Rancho Casa Blanca/ PZ-37	683028	2172898	2390
PELH49	05/12/2018	Rancho San José/ PZ-30 no. 2	685822	2171777	2384
PELH50	05/12/2018	Rancho Valle Verde/ PZ-109	679077	2165076	2375
PELH60	07/12/2018	Rancho San Francisco	680202	2172492	2408

A continuación, se presentan: el diagrama de Piper para la clasificación de las aguas subterráneas del Valle de Perote; mapas de isolíneas de los parámetros fisicoquímicos, de las concentraciones de elementos químicos y de las relaciones isotópicas para identificar las áreas o sectores anómalos con respecto a la tendencia regional; y modelos de mezcla para identificar el origen de las aguas subterráneas del Valle de Perote.

4.1 Clasificación de las aguas subterráneas

Una vez que se recibieron los resultados de laboratorio, se utilizó la fórmula de la ecuación 22 para hacer un análisis de la confiabilidad de los resultados, por lo cual en la tabla 11, se muestra el balance de electroneutralidad de cada una de las muestras.

$$\% \text{ error} = \left(\frac{\sum \text{cationes} - \sum \text{aniones}}{\sum \text{cationes} + \sum \text{aniones}} \right) \times 100 \quad (22)$$

Las muestras que corresponden a los pozos agrícolas tienen un error menor al límite de $\pm 10\%$ a excepción de la muestra PER59 que tiene un error de -10.096% , el cual, al encontrarse cerca del límite ya mencionado se procedió a no descartarse.

Como se puede observar en la tabla 11, las aguas muestreadas en el Valle de Perote presentan una gran variabilidad de especies disueltas, estas se pueden clasificar químicamente mediante el diagrama Piper (figura 23). En el diagrama de Piper, las muestras que tienen una temperatura menor de 20°C se clasifican como bicarbonatadas cálcicas, estas se observan de color azul y se agrupan con círculos grises, mientras que las muestras que tienen una temperatura mayor de 20°C se clasifican como bicarbonatadas sódicas enriquecidas con CO_2 , estas se visualizan de color rojo y se indica que están mezclándose con flechas amarillas. Por otra parte, en la tabla 12 se presenta la composición química de las muestras tomadas de condensado de vapor en los pozos productores del campo geotérmico Los Humeros. Debido a que estas muestras se encuentran cercanos al $\pm 10\%$ de error se consideró pertinente graficarlas en el diagrama de Piper con color negro, sin embargo, es posible que no representen los fluidos del reservorio geotérmico, esto debido a que la composición química se distribuye en las dos fases, agua y vapor del sistema de vapor dominante.

Tabla 11. Los campos de la base de datos observados son calcio, magnesio, potasio, sodio, fluoruro, cloruro, nitratos, sulfatos, bicarbonatos y el balance de cargas (B. C.) correspondientes a muestras de pozos de agua ubicados en el valle de Perote.

Clave de muestra	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	F (mg/L)	B. C. (%)
LH50	24.49	22.61	12.69	85.03	300.00	35.11	16.90	3.20	0.62	5.67
LH54	69.45	81.92	28.83	261.15	740.00	210.29	24.74	3.43	0.83	8.86
LH55	71.49	82.13	25.24	188.43	680.00	197.89	21.31	1.96	0.71	5.30
LH61	47.13	33.41	5.75	120.97	486.91	68.53	21.12	6.63	0.88	0.02
PER11	64.14	83.61	30.49	271.00	1168.58	193.01	22.83	3.86	0.68	-5.27
PER12	74.99	77.02	24.36	213.06	1012.77	170.33	18.36	2.10	0.46	-4.48
PER22	35.56	25.99	8.05	67.77	415.50	43.55	11.62	10.38	0.30	-8.99
PER23	22.35	20.13	9.16	85.60	415.50	27.93	13.96	3.68	0.38	-8.42
PER26	44.92	33.14	12.29	120.08	480.42	63.61	23.28	6.28	0.67	1.04
PER27	32.90	37.00	20.09	146.75	493.40	45.13	18.26	1.90	0.45	8.37
PER30	55.96	31.64	5.78	64.27	415.50	48.70	5.26	1.65	0.15	0.07
PER31	38.72	33.67	18.2	138.52	532.35	51.34	19.12	4.45	0.65	2.36
PER39	18.18	12.75	2.80	24.66	194.76	13.27	4.72	2.27	0.18	-8.96
PER40	22.18	14.86	2.90	28.35	220.73	18.03	5.20	1.97	0.18	-8.07
PER54	50.25	37.75	10.71	77.74	545.34	65.52	8.90	1.84	0.31	-8.62
PER55	92.10	182.07	71.98	611.3	2700.72	468.16	42.13	N. D.	N. D.	-9.72
PER56	44.54	39.59	18.97	155.6	753.08	74.25	21.21	5.15	0.67	-8.16
PER57	51.68	49.66	20.05	169.12	532.35	103.05	21.81	4.83	0.59	8.75
PER58	19.10	10.91	1.97	23.27	129.84	12.61	5.50	6.23	0.20	3.63
PER59	42.26	29.86	9.38	81.00	519.37	49.82	10.89	2.55	0.28	-10.1
PER60	29.12	18.59	4.11	40.43	285.65	29.06	8.41	1.71	0.13	-8.19
PELH1	43.88	30.63	14.55	104.97	441.46	75.54	21.47	5.04	0.60	-1.42
PELH6	39.21	29.70	17.79	114.28	483.66	52.97	15.83	N. D.	0.49	0.26
PELH10	35.31	28.10	17.24	103.55	415.50	64.44	16.32	22.03	0.84	-1.89
PELH11	36.37	31.63	20.20	123.45	512.88	75.53	20.96	21.24	0.75	-4.85
PELH12	46.51	34.61	12.20	62.28	402.50	77.89	5.30	N. D.	N. D.	-4.18
PELH13	93.55	184.12	52.53	391.24	1564.6	434.11	12.53	46.93	N. D.	-0.94
PELH14	26.63	17.63	8.51	45.71	220.73	30.55	13.87	N. D.	N. D.	2.23
PELH15	13.10	8.46	4.30	17.48	129.84	18.09	N. D.	N. D.	N. D.	-8.61
PELH20	72.85	73.75	26.01	189.42	753.08	167.59	9.41	N. D.	N. D.	3.74
PELH21	56.45	29.39	9.10	62.05	376.54	63.94	N. D.	N. D.	N. D.	1.19
PELH47	13.00	6.97	5.22	14.93	103.87	5.11	6.08	N. D.	0.51	0.13
PELH48	38.87	30.34	13.70	79.63	376.54	58.12	14.4	N. D.	0.64	0.65
PELH49	25.32	14.00	6.09	27.81	188.27	22.21	10.9	N. D.	N. D.	-2.05
PELH50	57.56	29.99	8.45	54.36	370.05	60.03	9.61	N. D.	N. D.	-0.24
PELH60	4.02	18.59	19.16	41.68	207.75	42.03	9.1	N. D.	N. D.	-8.47

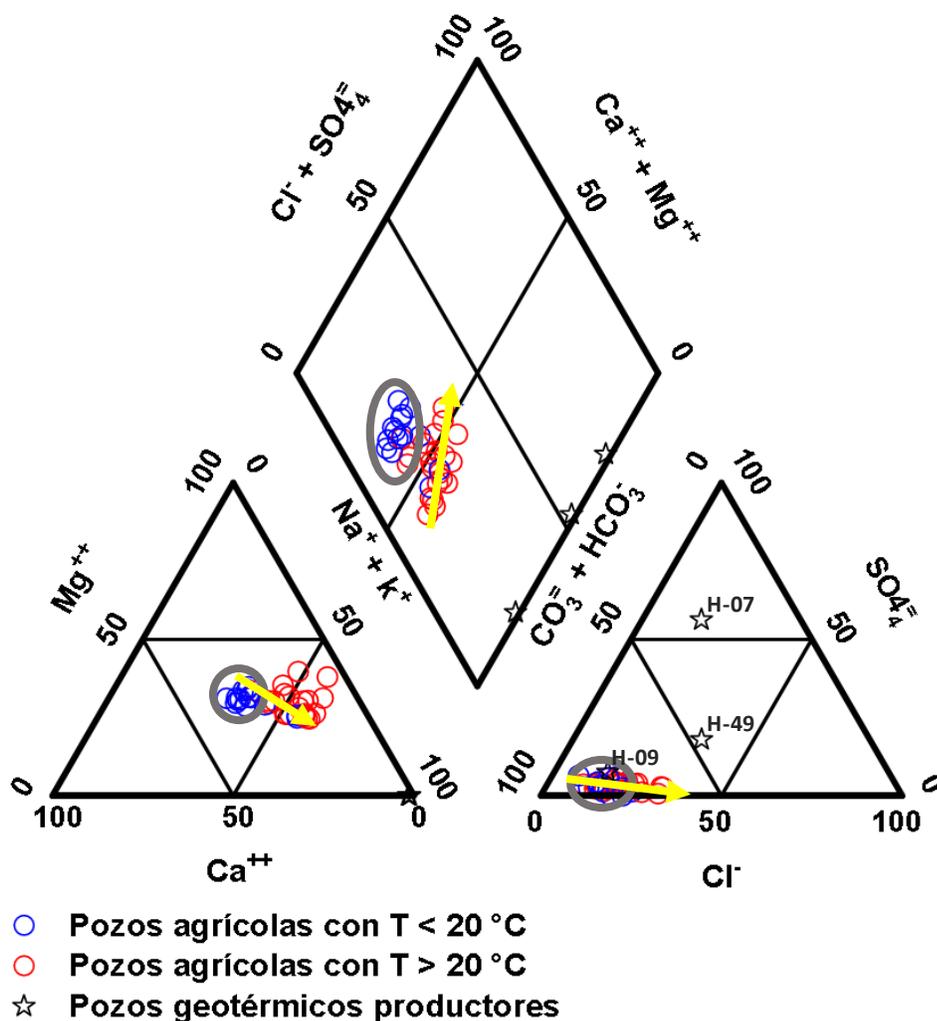


Figura 23. El diagrama de Piper expresa la cantidad de aniones y de cationes, por lo que las concentraciones de estos deben estar en unidades de meq/L antes de ser graficadas y después ser convertidas a porcentaje, ya que en un mismo gráfico se representan varias muestras. Los círculos grises agrupan las muestras de aguas hipotermas mientras que las flechas amarillas indican líneas de mezcla entre las aguas hipotermas.

Tabla 12. Composición química y balance de cargas correspondientes a muestras tomadas en los pozos productores del campo geotérmico Los Humeros.

Clave de muestra	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)	HCO ₃ (mg/L)	CO ₃ (mg/L)	Cl (mg/L)	SO ₄ (mg/L)	NO ₃ (mg/L)	F (mg/L)	Balance (%)
H-49	2.85	N. D.	48.97	208.07	162.30	166.00	146.96	100.36	N. D.	4.62	6.67
H-09	0.95	N. D.	19.02	77.92	217.48	N. D.	24.14	16.55	N. D.	2.52	-9.24
H-07	7.22	N. D.	78.13	479.00	207.74	127.69	117.1	545.29	N. D.	5.06	11.71

4.2 Distribución espacial

Se utilizó el software ArcMAP versión 10.1 de la compañía Environmental Systems Research Institute (ESRI) para generar los mapas ya mencionados. En este programa se usó el algoritmo de interpolación de vecino natural, dada la condición de que la malla de datos muestreados en campo es irregular espacialmente en las coordenadas X y Y. Este método de interpolación es de tipo local, ya que se basa en hallar un conjunto de muestras (vecinos naturales) más cercano al punto de consulta (punto a interpolar), en particular, el peso de cada muestra en la interpolación depende de la distancia a dicho punto y de su distribución alrededor de este, por lo que el resultado es una superficie suave y continua en todas partes, excepto en los puntos de datos de entrada, de manera que no infiere tendencias ni produce picos, depresiones, crestas o valles que no estén ya representados por las muestras de entrada. A continuación, se muestra la función de interpolación en la ecuación 23 (Ledoux y Gold, 2005; De Pietri et al., 2013).

$$f(x) = \sum_{i=1}^k w_i(x) a_i \quad (23)$$

En donde, $f(x)$ es la función de interpolación en un punto x , $w_i(x)$ es la coordenada de un vecino natural respecto al punto x ; a_i es un atributo escalar de cada vecino natural (ponderación de la distancia).

En la figura 24 se presenta la localización de los pozos observados, de la falla de Alchichica, de la caldera Los Humeros (Noroeste), del volcán Cofre de Perote (Sureste). Cabe señalar que los puntos de menor elevación: PER30, PER12, PER59, PELH20, PER11 se encuentran en el bloque NW de la Falla Alchichica, y los de mayor elevación: PELH1, PELH47 en los pies de las estructuras volcánicas.

Por otro lado, se utilizaron mapas de isolíneas para estimar la distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos y de las concentraciones de elementos químicos para identificar las áreas o sectores anómalos con respecto a la tendencia regional. No obstante es necesario tomar en cuenta la discontinuidad de los datos, especialmente en cuanto al nivel estático del acuífero en los puntos de muestreo y temporalmente respecto a las temporadas de secas y de lluvias, sin embargo, el efecto de las lluvias en las aguas subterráneas es menor que en las aguas superficiales, además la descarga de los fluidos hidrotermales en el acuífero es el fenómeno hidrogeoquímico dominante, por lo que se consideró aceptable realizar un solo mapa utilizando muestras de ambas temporadas.

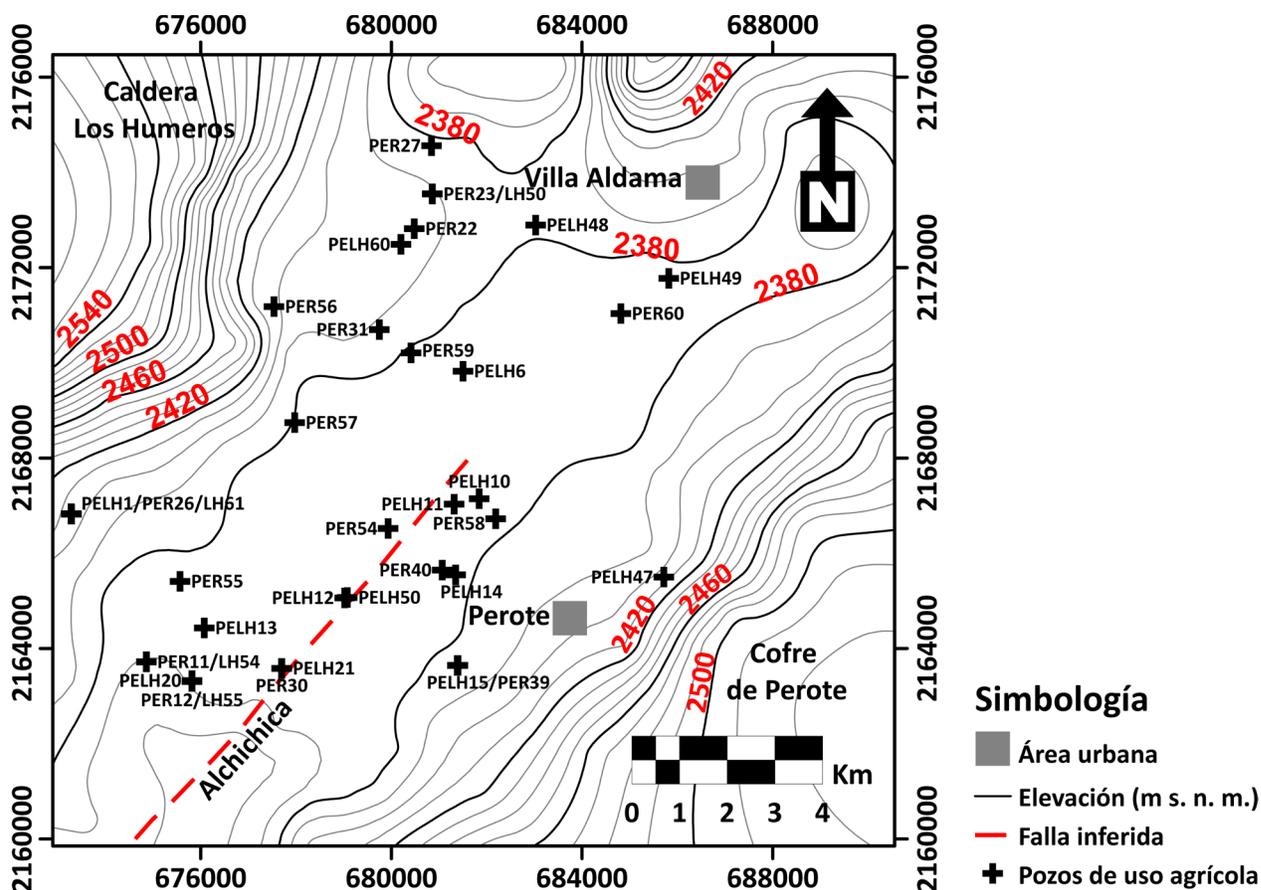


Figura 24. Mapa de localización en unidades UTM de la zona 14 N con datum WGS84. Se ubican los puntos de muestreo, las ciudades Perote y Villa Aldama, las estructuras volcánicas Los Humeros y Cofre de Perote, la falla geológica Alchichica con rumbo NE-SW.

4.2.1 Parámetros fisicoquímicos

El análisis de las propiedades fisicoquímicas de las muestras recolectadas en pozos de agua ubicados en el Valle de Perote tiene el objetivo de identificar anomalías que puedan relacionarse con una posible área de descarga del reservorio del campo geotérmico Los Humeros, y en caso de ser posible, establecer la dirección del movimiento de los fluidos hidrotermales en el acuífero del Valle de Perote.

En la tabla 13 se observa que la temperatura mínima registrada en los cuatro muestreos que se realizaron fue 14.4 °C (PELH10), se observó en el mes de noviembre de 2018, mientras que la máxima fue 33.1 °C (PER56), se valoró en el mes de marzo de 2018. La muestra PELH10 se encontró 0.6 °C por debajo de la temperatura media anual del aire (15 °C), por lo tanto, de acuerdo con la clasificación de Schoeller

(Fagundo-Castillo y González-Hernández, 2004), se distingue como hipotermal, por el contrario, la muestra PER56 se ubica 18.1 °C por encima de la referencia anterior, por lo que se cataloga como hipertermal. Por otro lado, el valor mínimo de pH registrado en los cuatro muestreos realizados en el Valle de Perote fue 7.14 (LH61), se observó en el mes de noviembre de 2018, mientras que el valor máximo fue 8.14 (PER39), se valoró en el mes de marzo de 2018, sin embargo, esta última se obtuvo cerca de una granja porcina, y probablemente no represente las condiciones naturales del acuífero. Por otra parte, la distribución de los valores de conductividad eléctrica, el valor mínimo fue 27 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (PELH15), se observó en el mes de noviembre de 2018, mientras que el valor máximo fue 4351 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (PER55), se valoró en el mes de marzo de 2018.

En la figura 25a , las muestras PER31, PER56 Y PER57 producen una anomalía de alta temperatura que se observa de color rojo, esta se ubica en la parte oriental del polígono y se extiende hacia el Este hasta limitar con la Falla Alchichica, mientras que en la figura 25b, esta tiene valores de pH bajos (ácidos) que se representan de color azul, sin embargo, la anomalía no alcanza a colindar con la Falla Alchichica ya que se visualizan valores anómalos (básicos) en las muestras PELH13 y PELH50. Por otra parte, en la figura 26 las muestras PER55 y PELH13 producen una anomalía de alta conductividad eléctrica que supera el rango de los valores de conductividad típicos de las aguas subterráneas, que se ubica al SW del polígono, que además de limitar con la Falla Alchichica disminuye gradualmente hacia el NW, en donde se ubican las muestras PER31, PER56 Y PER57.

En los mapas ya mencionados se visualiza que las aguas que tienen valores bajos de temperatura, de conductividad eléctrica y de pH básico se ubican en las faldas del volcán Cofre de Perote y no fluyen hacia el SW, debido a que la Falla Alchichica actúa como una barrera hidráulica, en consecuencia, estas continúan su flujo al NW, en dirección de su gradiente hidráulico, en donde se mezclan con las aguas que tienen valores altos de temperatura, de conductividad eléctrica y de pH ácido.

Tabla 13. Los campos de la base de datos observados son clave de muestra, temperatura, conductividad y pH.

Clave de muestra	Temperatura (°C)	Conductividad eléctrica (μS/cm)	pH
LH50	20.1	593	7.31
LH54	23.5	1755	7.50
LH55	25.1	1871	7.25
LH61	26.9	941	7.14
PER11	22.7	1569	7.29
PER12	24.5	1445	7.26
PER22	21.4	610	7.68
PER23	20.0	570	7.48
PER26	27.4	995	7.55
PER27	20.8	959	7.35
PER30	18.1	916	7.28
PER31	32.8	1158	7.20
PER39	17.1	283	8.14
PER40	16.8	380	7.44
PER54	23.7	1465	7.34
PER55	24.0	4351	7.30
PER56	33.1	1309	7.29
PER57	30.2	1686	7.22
PER58	17.4	471	7.67
PER59	23.5	991	7.65
PER60	17.9	710	7.64
PELH1	24.9	918	7.34
PELH6	18.8	1028	7.54
PELH10	14.4	883	7.36
PELH11	21.0	1017	7.55
PELH12	18.1	840	7.51
PELH13	23.2	3280	7.70
PELH14	15.6	465	7.75
PELH15	16.4	27	7.42
PELH20	22.2	1726	7.55
PELH21	16.8	788	7.21
PELH47	19.6	208	7.70
PELH48	22.5	856	7.60
PELH49	17.4	396	7.62
PELH50	16.6	829	7.84
PELH60	22.6	768	7.74

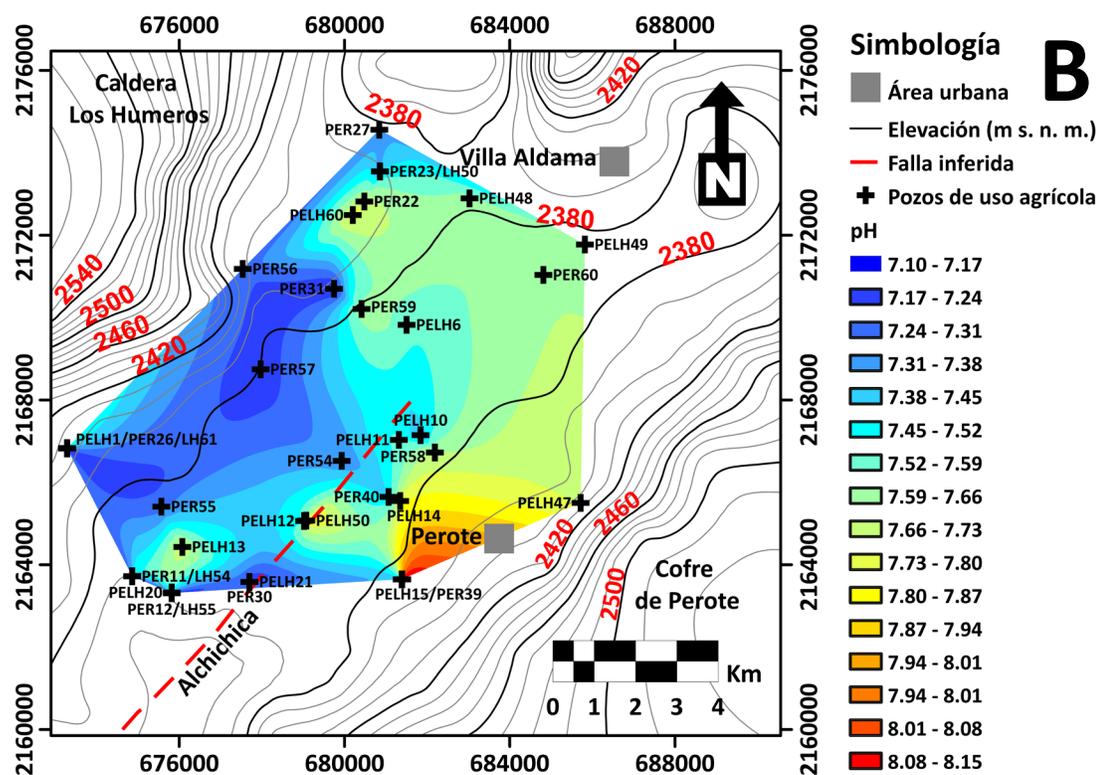
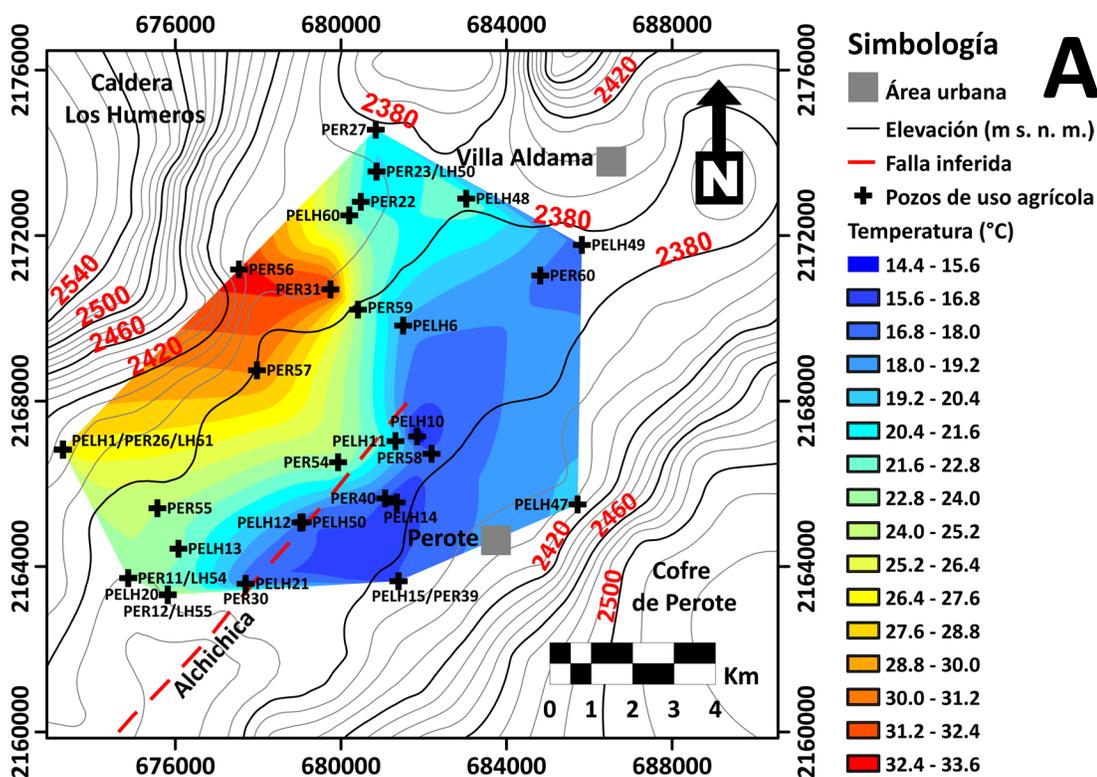


Figura 25. a) Mapa de distribución de temperatura en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®. b) Mapa de distribución de potencial hidrógeno en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

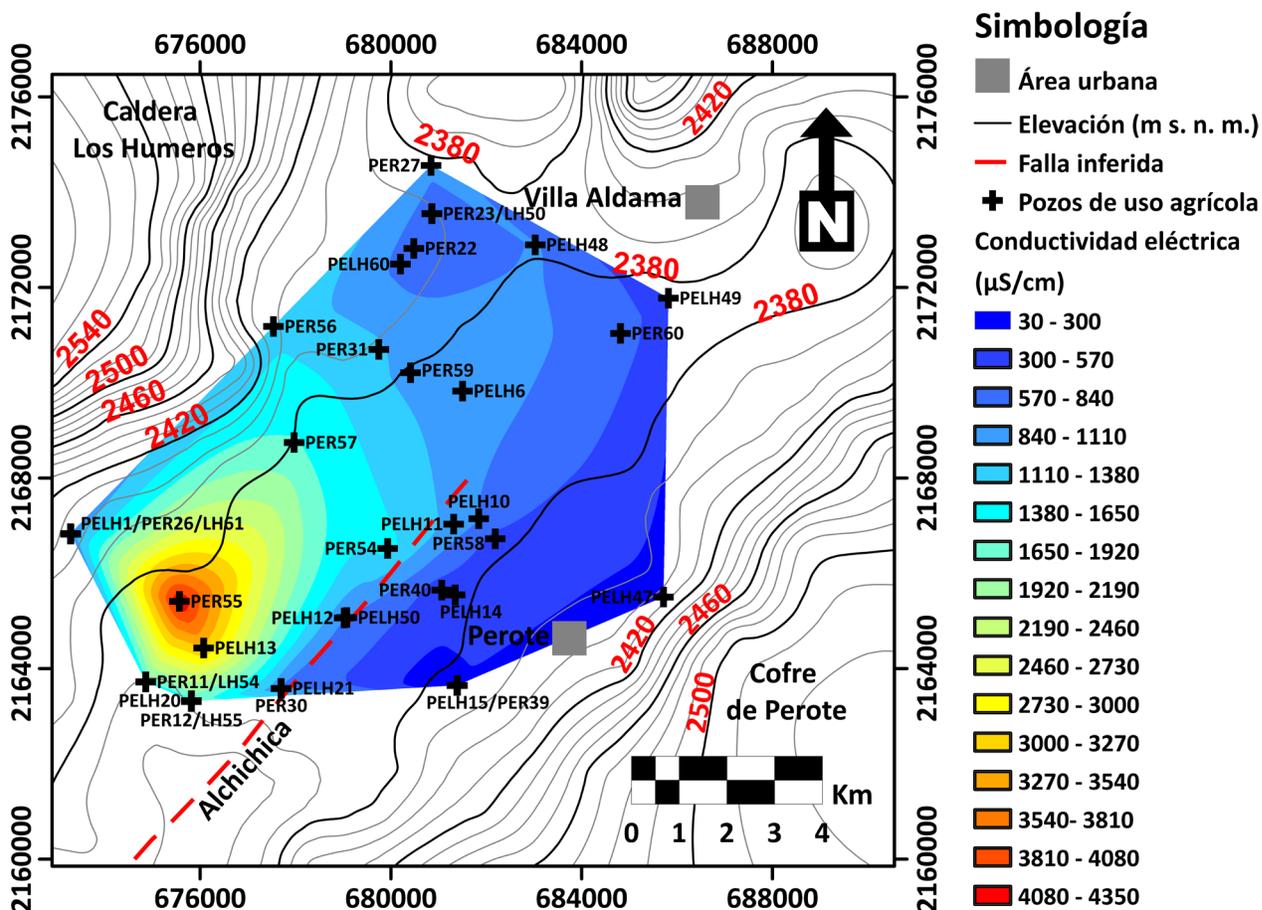


Figura 26. Mapa de distribución de conductividad eléctrica en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

4.2.2 Cationes, aniones y elementos menores

En vista de que los mapas de isolíneas realizados mediante el método de interpolación vecino natural que representan la distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos han permitido identificar dos tipos de aguas subterráneas. El primero se localiza en el bloque SE de la Falla Alchichica y se caracteriza por tener valores bajos de temperatura y de conductividad eléctrica, y de pH básico, mientras que el segundo tipo se ubica en el bloque NW de la Falla Alchichica y se caracteriza por tener valores altos de temperatura y de conductividad eléctrica, y de un pH ácido; las concentraciones de los elementos químicos se analizan de la misma forma. Primero se presentarán los cationes, luego los aniones y después los elementos menores de interés geotérmico.

De manera semejante a los mapas de los temperatura, conductividad y pH, en los de calcio, magnesio, potasio y sodio se distinguen principalmente dos tipos de aguas subterráneas. En particular, los mapas de las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio que se observan en las figuras 27, 28a, 28b y 29 son similares al mapa de conductividad eléctrica que se visualiza en la figura 26. Dado que todos ellos indican una alta concentración de estos elementos, en los sitios de las muestra PER55 y PEH13.

En las figuras 27, 28a, 28b y 29 se observan los mapas de las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio respectivamente, en todos estos, la falla de Alchichica separa dos tipos de aguas subterráneas: en el bloque SE las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio varían entre 4 y 20.8 mg/L, 7 y 18 mg/L, 1.9 y 6.3 mg/L, 14.9 y 52.2 mg/L respectivamente, las muestras que representan estas aguas son PER39, PER40, PER58, PELH14, PELH15, PELH47, PELH49; en el bloque NW las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio varían entre 37.6 y 93.6 mg/L, 29 y 183 mg/L, 15.1 y 72.3 mg/L, 89.5 y 611.7 mg/L, las muestras que representan estas aguas son LH54, LH55, LH61, PER11, PER12, PER26, PER30, PER31, PER54, PER55, PER56, PER59, PELH6, PELH10, PELH11, PELH12, PELH13, PELH20, PELH21. Por otro lado, las muestras PELH6 y PELH10 exhiben la presencia de una anomalía positiva, que corresponde a altos valores de potasio.

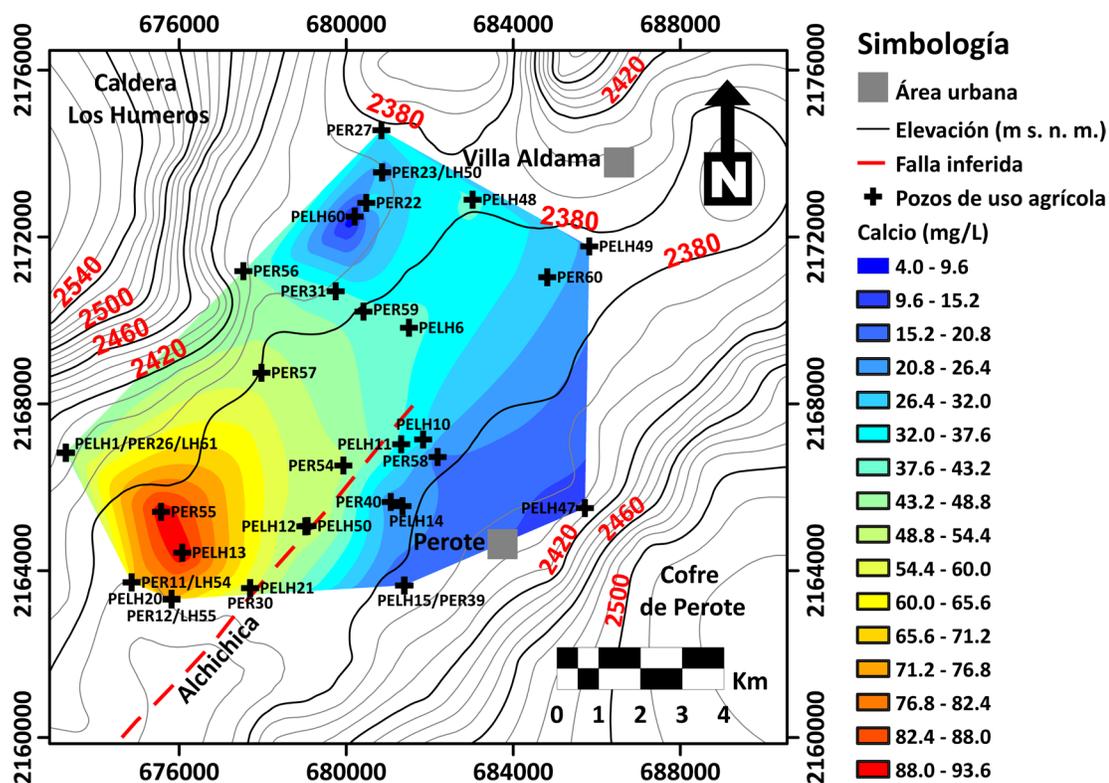


Figura 27. Mapa de distribución de concentraciones de calcio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

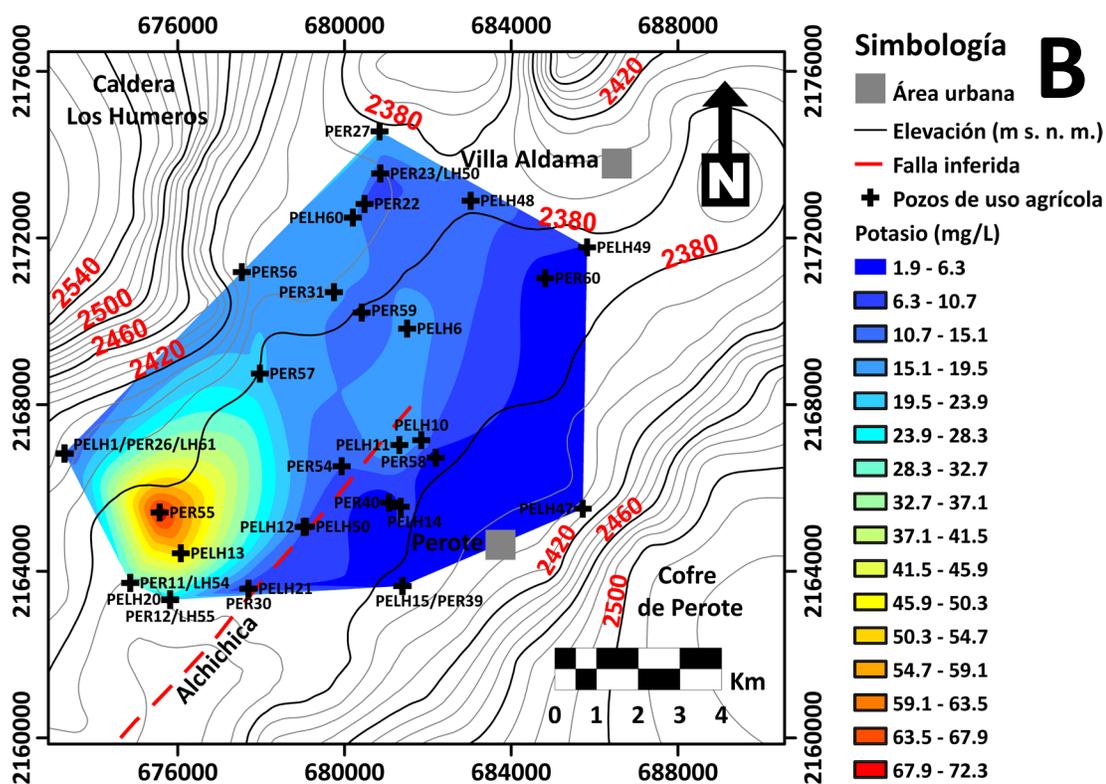
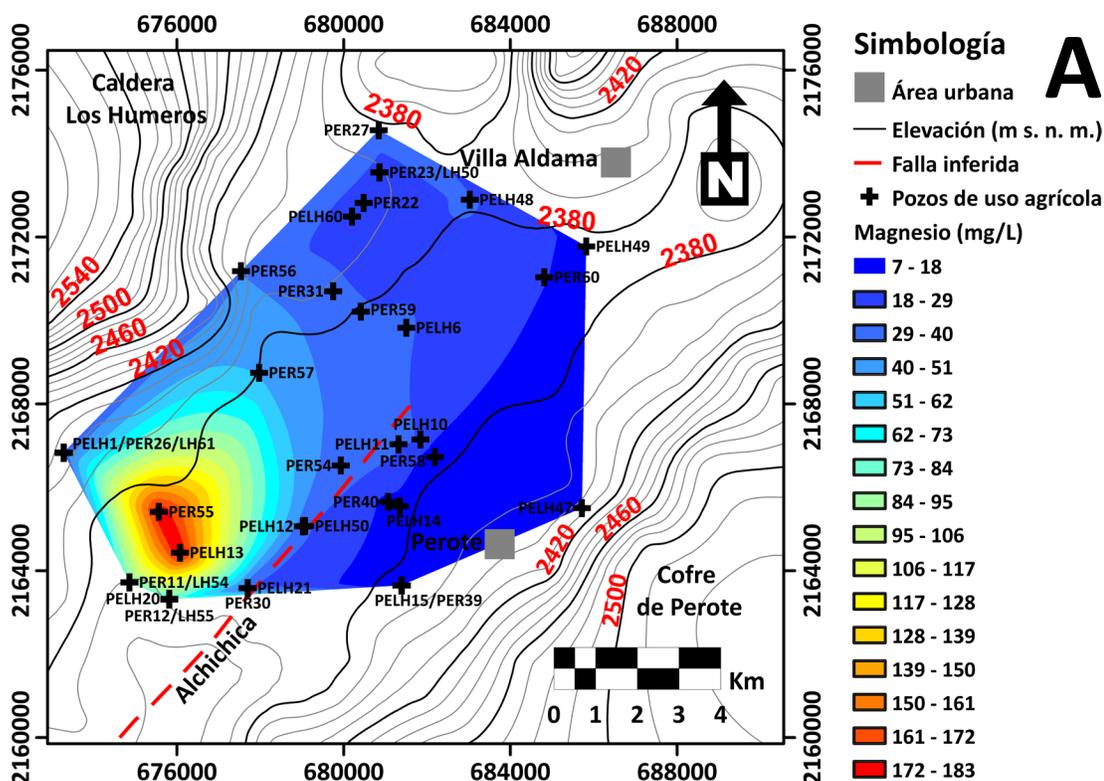


Figura 28. a) Mapa de distribución de concentraciones de magnesio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®. b) Mapa de distribución de concentraciones de potasio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

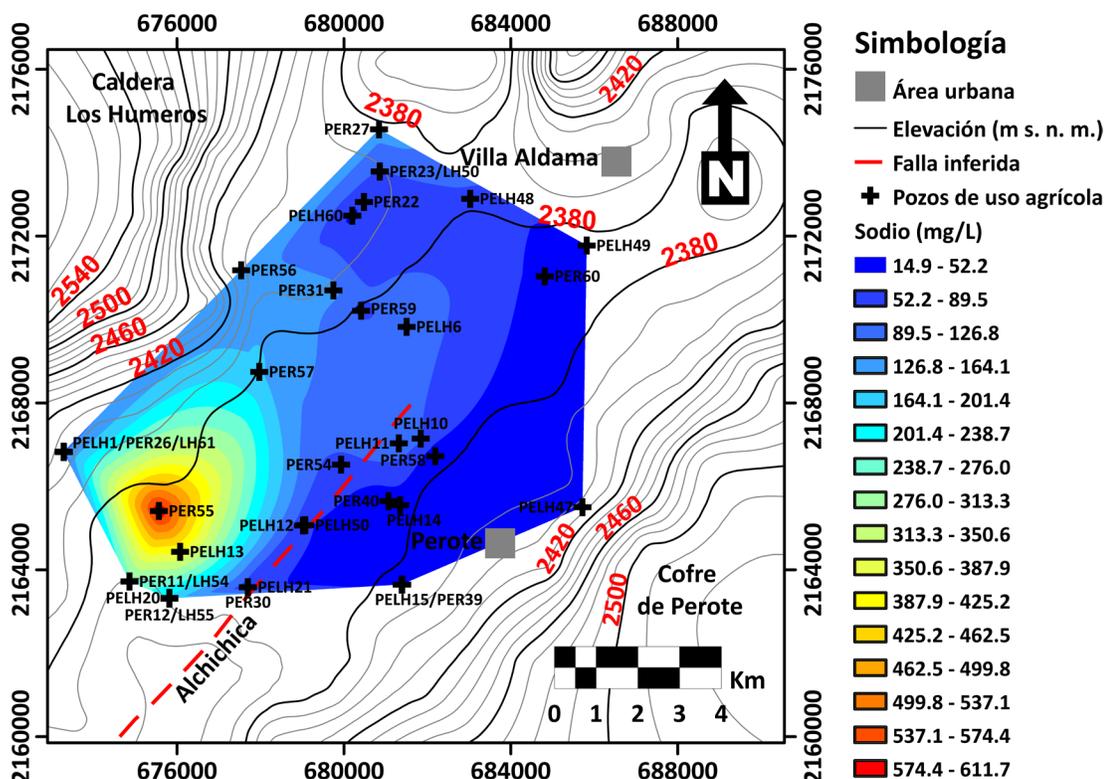


Figura 29. Mapa de distribución de sodio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

Al igual que en los mapas anteriores, los que presentan las concentraciones de bicarbonato, cloruro y sulfato diferencian dos tipos de aguas subterráneas. El primero se localiza en el bloque SE de la Falla Alchichica y se caracteriza por tener valores bajos de temperatura, de conductividad eléctrica, de concentración en calcio, magnesio, potasio y sodio, y de pH básico, mientras que el segundo tipo se ubica en el bloque NW de la Falla Alchichica y se caracteriza por tener valores altos de temperatura, de conductividad eléctrica, de concentración en calcio, magnesio, potasio y sodio, y de un pH ácido.

Al igual que los mapas de las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio que se observan en las figuras 27, 28a, 28b y 29, los mapas de las concentraciones de bicarbonato, cloruro y sulfato son similares al mapa de conductividad eléctrica que se visualiza en la figura 26. Dado que todos ellos indican una alta concentración de estos elementos, en los sitios de las muestra PER55 y PEH13.

En las figuras 30a, 30b y 31a se observan los mapas de las concentraciones de bicarbonato, cloruro y sulfato respectivamente, en todos estos, la Falla Alchichica separa dos tipos de aguas subterráneas: en el

bloque SE las concentraciones de bicarbonato, cloruro y sulfato varían entre 100 y 263 mg/L, 5 y 34 mg/L, 1.3 y 11.7 mg/L, respectivamente, por lo que, las muestras que representan estas aguas son PER39, PER40, PER58, PELH14, PELH15, PELH47, PELH49; en el bloque NW las concentraciones de bicarbonato, cloruro y sulfato varían entre 426 y 2708 mg/L, 63 y 469 mg/L, 14.3 y 42.9 mg/L, las muestras que representan estas aguas son LH54, LH55, LH61, PER11, PER12, PER26, PER30, PER31, PER54, PER55, PER56, PER59, PELH6, PELH10, PELH11, PELH12, PELH13, PELH20, PELH21. Por otro lado, en la falla Alchichica existe la presencia de una anomalía positiva, que corresponde a altos valores de sulfatos.

En la figura 31b se observa que, en el área de estudio, solo existen valores de fluoruro menores de 1 mg/L; el mínimo fue de 0.13 (PER60) se valoró en el mes de marzo de 2018, mientras que el máximo fue de 0.88 (LH61), se registró en noviembre de 2017. También se visualiza que el mapa de la distribución de fluoruro es similar al mapa de temperatura que se presenta en la figura 24. Aunque la anomalía positiva se encuentra hacia el NW y NNW, la distribución del fluoruro no parece estar controlada por la presencia de la Falla Alchichica, de modo que, las muestras PER55, PELH12, PELH13 y PELH50 exhiben bajas concentraciones de fluoruros.

En cuanto al mapa de la figura 32, se visualiza que las concentraciones de nitratos en la mayoría de la muestras no sobrepasan La NOM-127-SSA1-2017, la cual establece como límite permisible para el agua potable, la concentración de 10 mg/L (Diario Oficial de la Federación, 2019).; solo las muestras PELH10, PELH11, PELH13 exceden el límite mencionado y exhiben las concentraciones de 22.03 mg/L, 21.24 mg/L, 46.93 mg/L respectivamente.

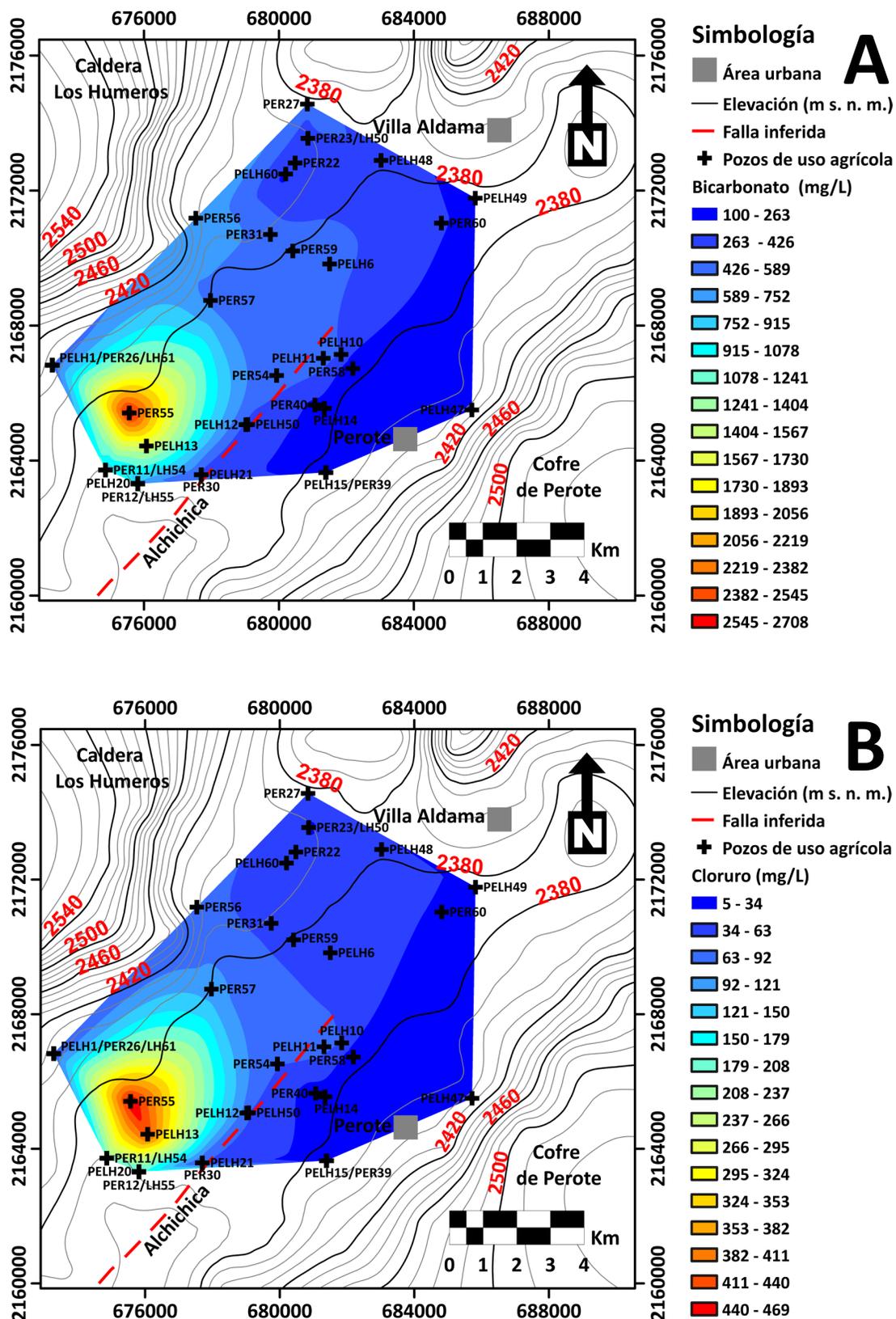


Figura 30. a) Mapa de distribución de bicarbonato en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS ®. b) Mapa de distribución de cloruro en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS ®.

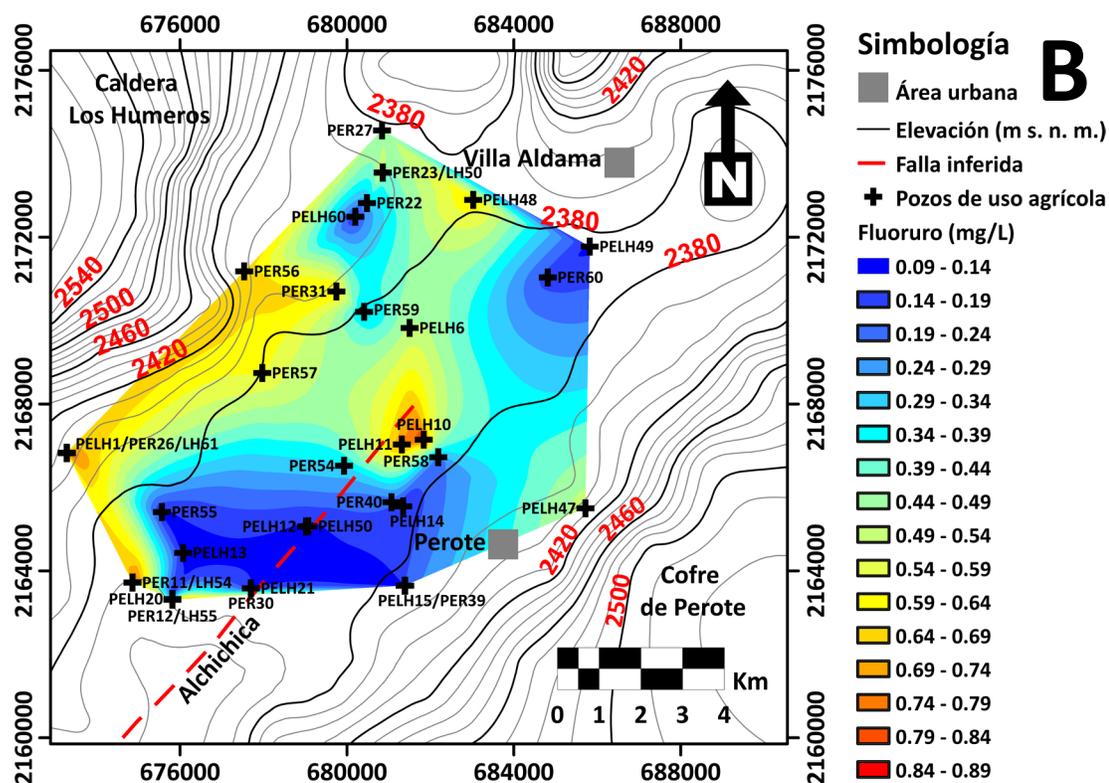
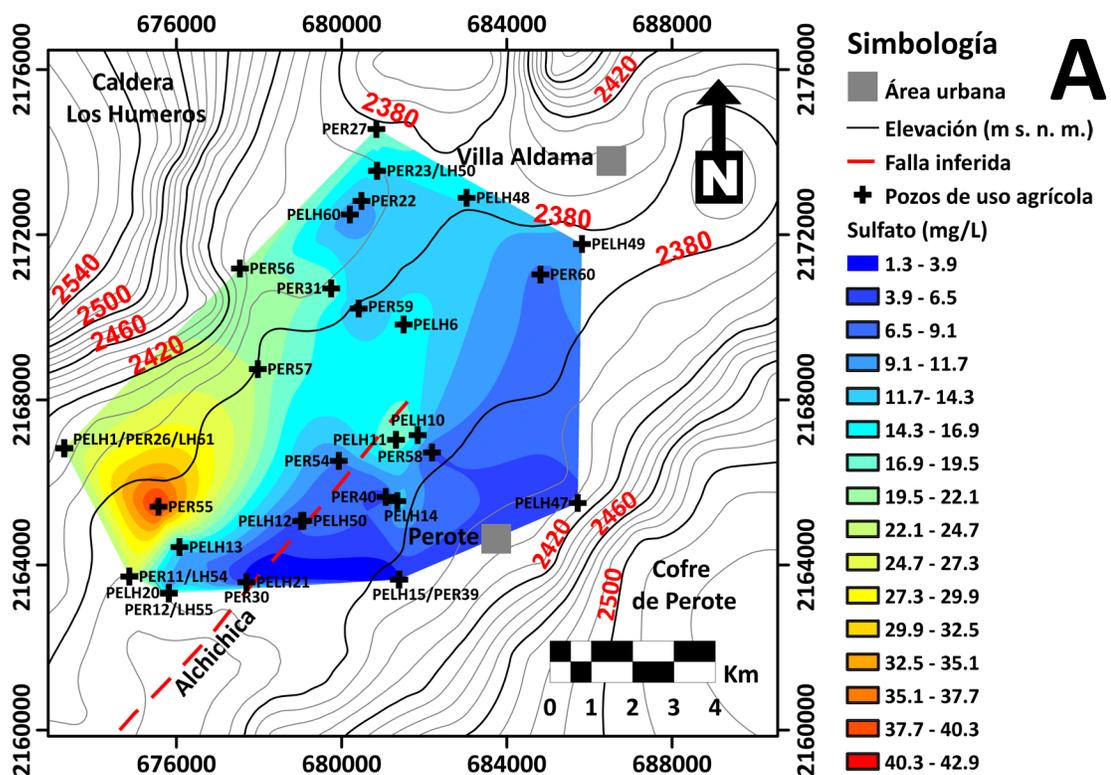


Figura 31. a) Mapa de distribución de sulfato en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®. b) Mapa de distribución de fluoruro en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

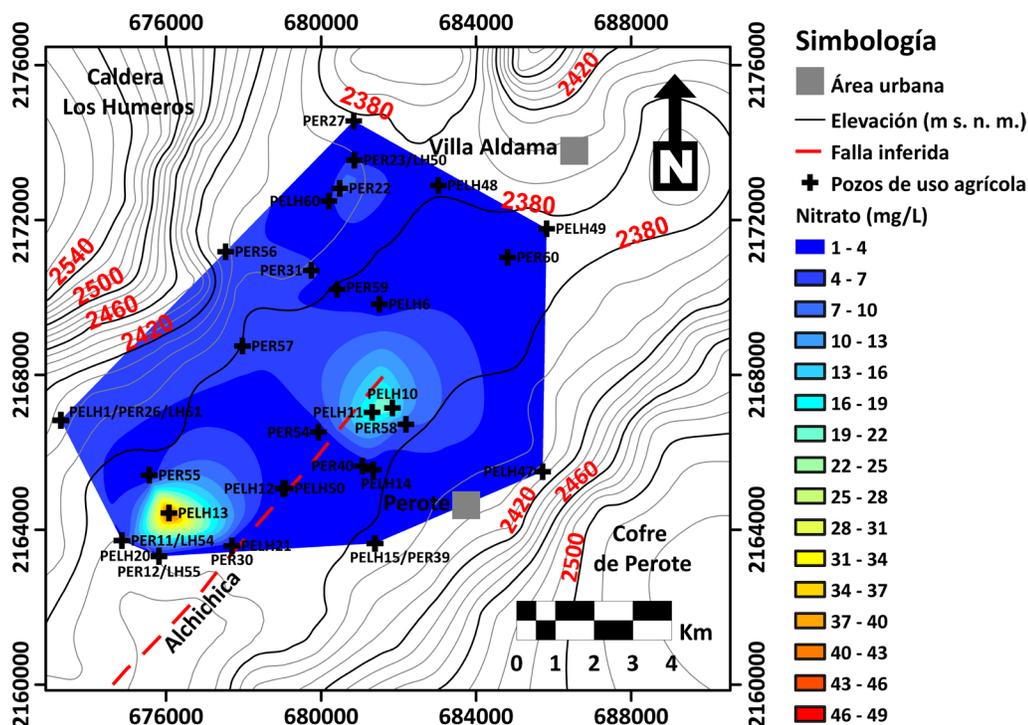


Figura 32. Mapa de distribución de nitrato en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

El mapa de cesio no se muestra debido a que no se presentan concentraciones importantes en el área de estudio. En la tabla 14 se observa que las concentraciones que varían entre 0 y 1640 $\mu\text{g/L}$, 0 y 220 $\mu\text{g/L}$, 0 y 150 $\mu\text{g/L}$, 0 y 270 $\mu\text{g/L}$, de boro, estroncio, litio y rubidio respectivamente representan las aguas subterráneas naturales, sin importar su zona de recarga, por lo tanto, las muestras que exhiban concentraciones superiores tienen influencia de fluidos hidrotermales.

En las figuras 33a, 33b, 34a, 34b se visualizan los mapas de las concentraciones de boro, estroncio, litio y rubidio respectivamente. Los mapas de boro, estroncio, litio y rubidio, en contraste con los mapas de conductividad eléctrica y de las distribuciones de calcio, magnesio, potasio, sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos; se observa que las muestras PELH1, PELH13, PELH20, PER11, PER12, LH54 y LH55 tienen altas concentraciones de estos elementos, no obstante, las muestras PER54, PER56 y PER57 tienen bajas concentraciones, las cuales, no concuerdan con ninguno de los mapas anteriores, por otro lado, en los mapas de boro, estroncio, litio y rubidio se aprecia una segunda anomalía positiva que corresponde a las muestras PELH6, PELH10, PELH48, PELH60 y PER27, las concentraciones de esta última muestra son bajas en los mapas de estroncio y litio.

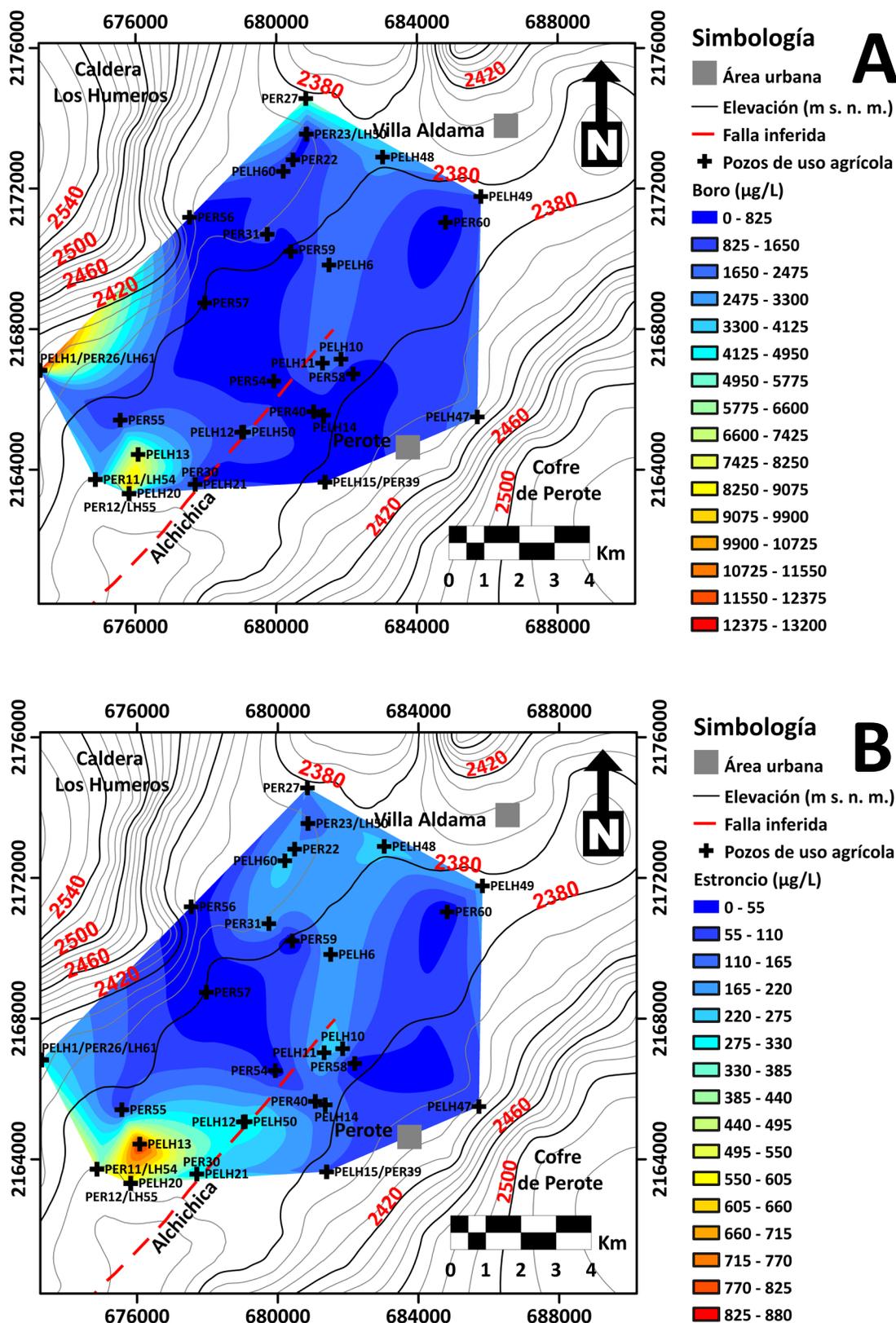


Figura 33. a) Mapa de distribución de boro en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®. **b)** Mapa de distribución de estroncio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

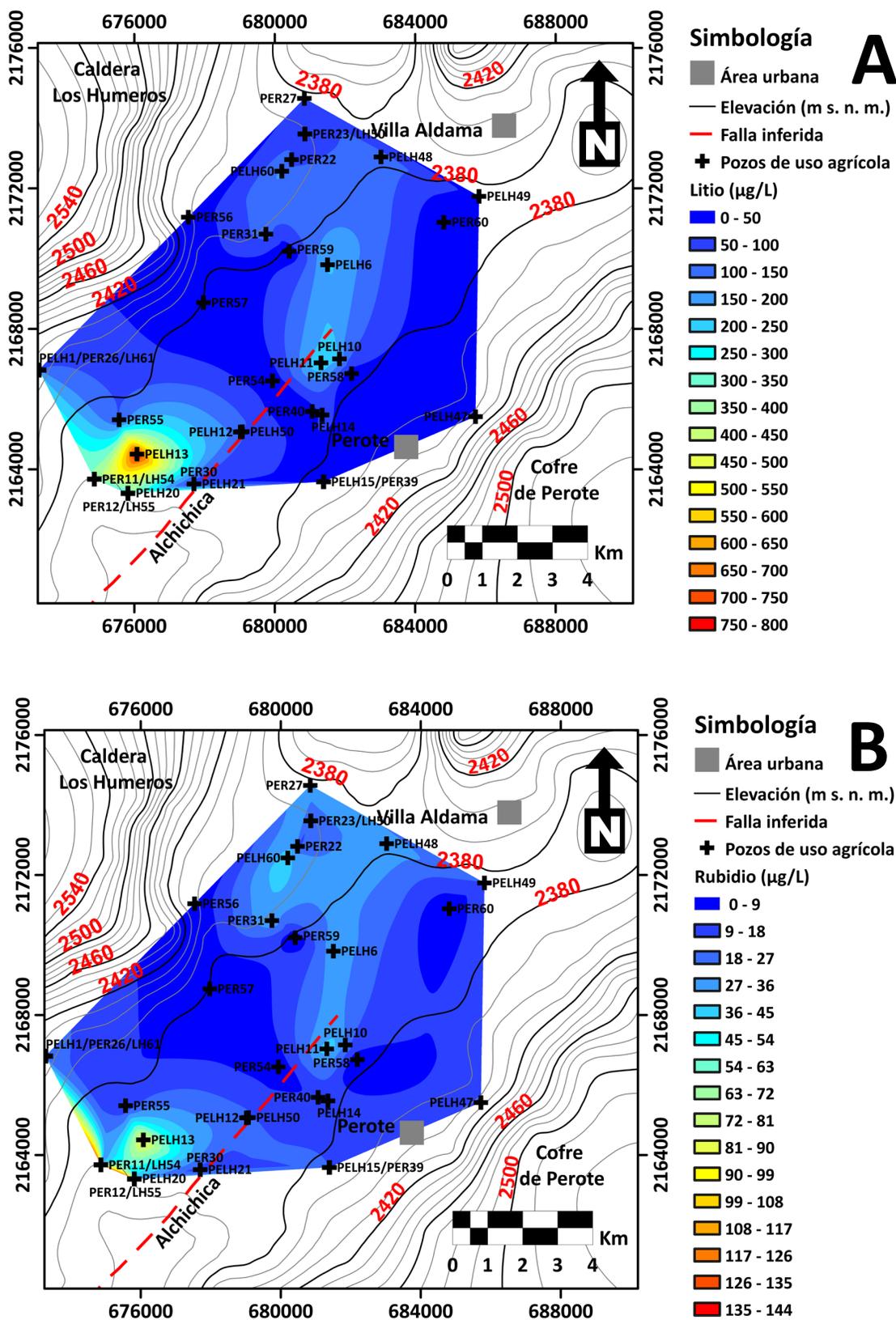


Figura 34. a) Mapa de distribución de litio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®. b) Mapa de distribución de rubidio en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

Tabla 14. Los campos de la base de datos observados son las concentraciones de boro, estroncio, litio y rubidio correspondientes a las muestras de pozos de agua ubicados en el Valle de Perote.

Clave de muestra	B (µg/L)	Cs (µg/L)	Li (µg/L)	Sr (µg/L)	Rb (µg/L)
LH50	N. D	0.53	71.99	114.54	17.26
LH54	2686.57	0.95	380.76	382.73	33.20
LH55	2993.26	0.49	384.86	512.37	34.41
LH61	2206.80	0.63	165.83	314.67	21.38
PER11	4398.11	6.48	357.39	542.67	135.96
PER12	2946.61	2.07	260.69	615.55	117.09
PER22	628.19	0.07	64.84	189.86	16.72
PER23	647.23	0.07	77.99	110.23	20.10
PER26	13188.71	1.11	84.64	239.09	21.56
PER27	5581.50	1.48	61.66	169.79	33.72
PER30	1340.70	0.17	46.97	236.83	12.53
PER31	1192.72	1.23	124.50	229.07	36.24
PER39	N. D	0.21	10.74	103.03	15.14
PER40	N. D	N. D	21.13	120.43	9.40
PER54	109.32	0.01	11.99	24.32	1.60
PER55	938.43	0.14	99.50	68.85	8.84
PER56	67.81	0.01	9.21	5.71	0.79
PER57	9.77	N. D	0.92	3.50	0.46
PER58	6.48	N. D	1.17	0.64	0.05
PER59	N. D	N. D	N. D	0.49	0.05
PER60	4.87	N. D	1.55	1.01	0.11
PELH1	2201.51	0.61	194.10	290.83	24.14
PELH6	2405.12	0.41	208.58	221.14	33.48
PELH10	2261.72	0.09	207.53	239.14	29.06
PELH11	2491.04	0.34	259.55	252.02	41.77
PELH12	1208.02	0.10	138.15	268.57	20.86
PELH13	7935.39	1.50	783.97	867.16	89.62
PELH14	756.08	0.12	74.72	192.74	14.58
PELH15	177.29	0.36	19.25	125.45	19.73
PELH20	10646.75	0.55	298.04	588.36	40.99
PELH21	233.14	0.25	83.89	279.68	16.30
PELH47	2063.37	0.34	11.65	73.21	15.09
PELH48	2949.17	0.69	133.47	243.97	34.42
PELH49	1644.90	0.51	32.25	205.80	17.58
PELH50	2136.51	0.26	88.92	338.69	18.49
PELH60	1112.64	0.33	160.28	256.23	45.22

4.2.3 Relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD

En las figuras 35, 36 se observan los mapas de las relaciones isotópicas de δD y $\delta^{18}\text{O}$ respectivamente. Estos son similares a los de temperatura, conductividad eléctrica y a los de concentraciones de los cationes y aniones a excepción de fluoruros y de nitratos, en ellos se observa dos tipos de aguas. Las aguas subterráneas que se encuentran en el bloque SE de la Falla Alchichica tienen relaciones isotópicas de δD , que varían entre -94.5 y -84, y de $\delta^{18}\text{O}$, que varían entre -13.23 y -11.69, además, se caracterizan por tener bajos valores de temperatura y conductividad eléctrica, y de bajas concentraciones en calcio, magnesio, potasio, sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos, mientras las aguas subterráneas que se encuentran en el bloque NW tienen relaciones isotópicas de δD , que varían entre -82.5 y 70.5, y las de $\delta^{18}\text{O}$, que varían entre -11.69 y -9.71, además se distingue por tener altos valores de temperatura y conductividad eléctrica, y de altas concentraciones en calcio, magnesio, potasio, sodio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos. La tabla 15 añade los campos de δD y de $\delta^{18}\text{O}$ a la base de datos.

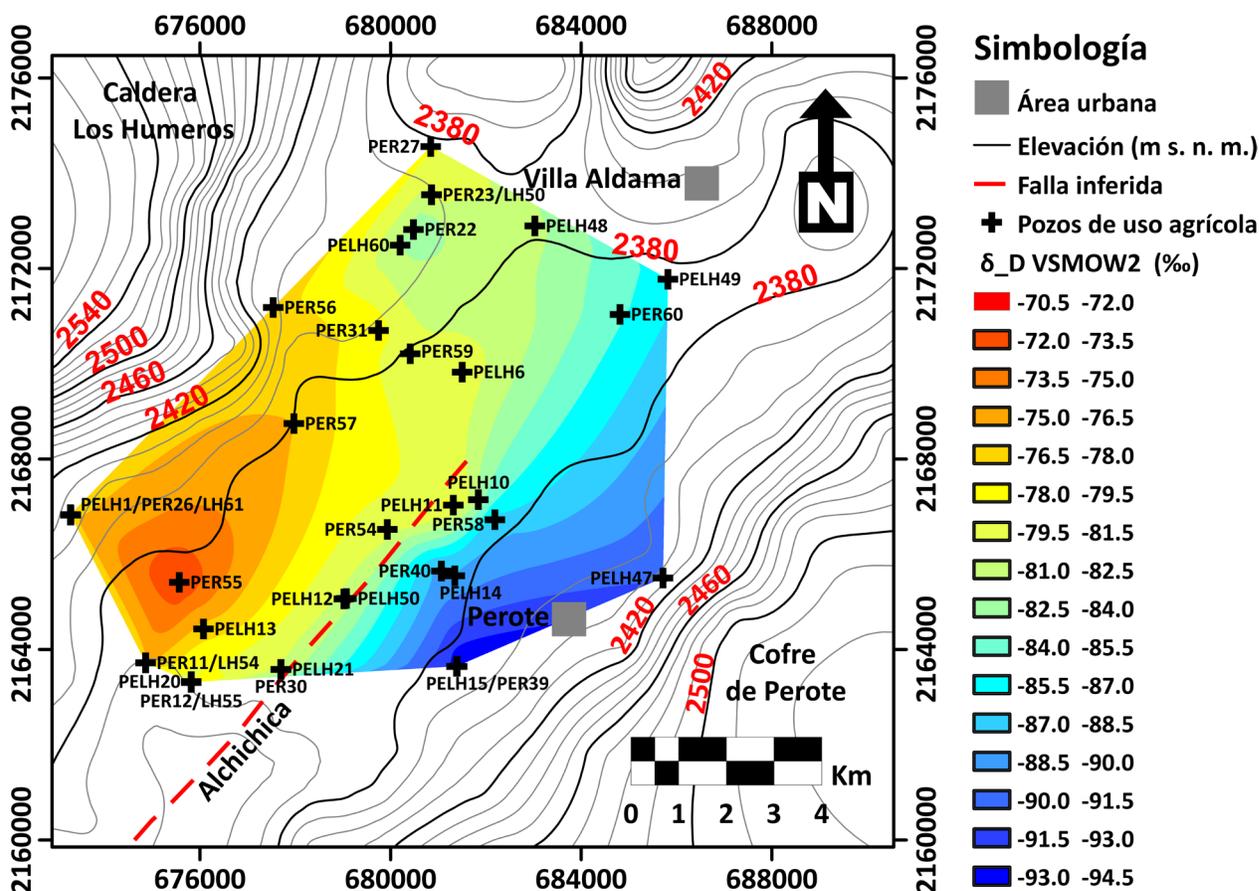


Figura 35. Mapa de distribución de δD VSMOW2 en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

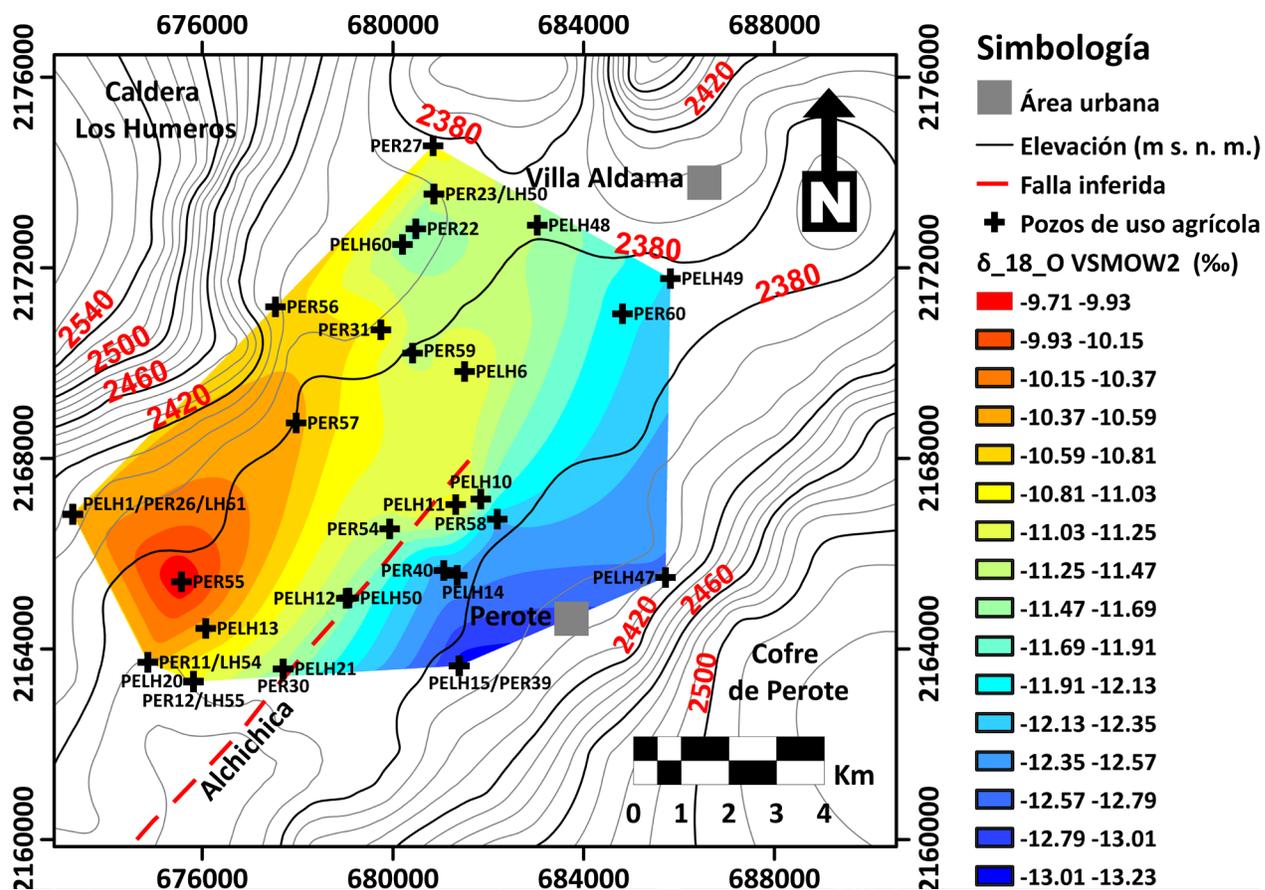


Figura 36. Mapa de distribución de $\delta_{18}O$ VSMOW2 en el acuífero del Valle de Perote. En coordenadas UTM de la zona 14 N con datum WGS84. ArcGIS®.

Tabla 15. Los campos de la base de datos observados en esta tabla son relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD correspondientes a las muestras de pozos de agua ubicados en el Valle de Perote.

Clave de muestra	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW2 (‰)	δD VSMOW2 (‰)
LH50	-11.47	-80.87
LH54	-10.50	-75.92
LH55	-10.99	-78.29
LH61	-10.56	-76.71
PER11	-10.62	-77.52
PER12	-11.11	-80.34
PER22	-11.82	-84.24
PER23	-11.13	-80.10
PER26	-10.60	-76.90
PER27	-10.94	-79.30
PER30	-11.54	-81.46
PER31	-10.85	-78.67
PER39	-13.15	-94.48
PER40	-12.51	-89.46
PER54	-11.37	-80.30
PER55	-9.71	-71.84
PER56	-10.65	-77.14
PER57	-10.52	-76.49
PER58	-12.36	-87.91
PER59	-11.40	-81.19
PER60	-12.06	-85.27
PELH1	-10.60	-76.94
PELH6	-11.02	-80.14
PELH10	-11.39	-82.14
PELH11	-10.92	-79.19
PELH12	-11.53	-81.41
PELH13	-10.49	-77.11
PELH14	-12.35	-88.48
PELH15	-12.99	-93.58
PELH20	-11.08	-80.59
PELH21	-11.50	-81.16
PELH47	-12.61	-91.37
PELH48	-11.44	-82.07
PELH49	-12.14	-86.37
PELH50	-11.67	-81.95
PELH60	-11.59	-82.41

4.3 Estadística descriptiva

En este tema se introducirán algunas técnicas descriptivas básicas, como las principales medidas descriptivas de centralización y de dispersión, y una avanzada conocida como análisis de componentes principales, estas permitirán realizar la descripción de datos y se llevaron a cabo en el software OriginLabPro 2020.

En la tabla 16 se visualiza: la media como medida de tendencia central; la desviación estándar y los valores mínimo y máximo como parámetros de dispersión; los valores de p obtenidos en la prueba de Shapiro-Wilk como prueba de normalidad. Los valores de p mayores a 0.05 (para un nivel de confianza del 95%) indican que solo los valores de pH y de calcio tienen una distribución normal.

Tabla 16. Se observan los parámetros estadísticos descriptivos de las características fisicoquímicas y concentraciones de aniones, de cationes y de elementos menores. Los campos son los valores mínimo y máximo, la media, la desviación estándar, el error estándar de la media, el valor de p.

Variable	Unidad	Media	Mínimo	Máximo	Desviación estándar	Valor de p
Temperatura	°C	21.5	14.4	33.1	4.616	4.7×10^{-2}
Ce	$\mu\text{S/cm}$	1084.9	26.8	4351.0	820.305	6.8×10^{-6}
pH		7.4	7.1	8.1	0.220	1.4×10^{-1}
Ca	mg/L	43.1	4.0	93.5	21.613	4.2×10^{-1}
Mg	mg/L	42.3	6.9	184.1	40.404	1.0×10^{-7}
K	mg/L	16.0	1.9	71.9	13.950	4.5×10^{-6}
Na	mg/L	122.4	14.9	611.3	117.103	1.8×10^{-6}
F	$\mu\text{g/L}$	365.0	0.0	880.0	0.302	2.0×10^{-3}
NO ₃	mg/L	4.7	0.0	46.9	8.841	1.6×10^{-9}
Cl	mg/L	89.9	5.1	468.1	103.840	7.0×10^{-8}
SO ₄	mg/L	14.2	0.0	42.1	8.388	4.0×10^{-2}
HCO ₃	mg/L	543.6	103.8	2700.7	474.466	1.1×10^{-7}
B	mg/L	2.1	0.0	13.1	2.961	3.4×10^{-7}
Cs	$\mu\text{g/L}$	1.0	0.0	6.0	0.001	7.5×10^{-10}
Li	$\mu\text{g/L}$	137	0.0	784.0	0.158	5.3×10^{-6}
Rb	$\mu\text{g/L}$	28.0	0.0	136.0	0.030	6.4×10^{-7}
Sr	$\mu\text{g/L}$	234.0	0.0	867.0	0.196	1.6×10^{-3}
$\delta^{18}\text{O}$	‰	-11.3	-13.1	-9.7	0.777	2.6×10^{-1}
δD	‰	-81.6	-94.4	-71.8	5.117	1.4×10^{-2}

El análisis de componentes principales es un método estadístico multivariado que utiliza un proceso de reducción de la dimensión matemática de los datos de entrada, cuyos datos de salida describen la

información con menos variables de las que originalmente estaban presentes, en consecuencia se revela una estructura simple presente dentro de un complejo conjunto de datos multivariados (Davis, 1986).

En la tabla 17 se observa la matriz de correlación extraída a partir del análisis de componentes principales, en ella se omitieron las variables NO_3 , $\delta^{18}\text{O}$, δD ; debido a que las concentraciones de NO_3 tienen un origen antropogénico y a que el fraccionamiento isotópico de $\delta^{18}\text{O}$, δD depende de la temperatura. Esta matriz de correlación se reconstruyó a partir de la matriz de covarianza. Puesto que las variables tienen distintas unidades fue necesario estandarizarlas, de lo contrario, las variables con mayor varianza dominarían al resto. La estandarización se lleva a cabo restando a cada observación la media y dividiendo entre la desviación estándar de la variable a la que pertenece, de esta forma la matriz de covarianza se transforma en la de correlación (Boik R. y Shirvani A, 2009).

El número de factores adecuado a conservarse se determinó de acuerdo con el criterio de Kaiser (1960), el cual indica que hay que conservar los componentes principales cuyos valores propios son mayores que la unidad, para esto se realizó el gráfico de sedimentación que se presenta en la figura 37. Otro criterio para utilizar es que el porcentaje de varianza total explicada por cada componente o factor (varianza acumulada) sea lo suficientemente alto, esto se muestra en la tabla 18 (Holland y Witthüser, 2009; Belkhiri et al., 2010; Kanade y Gaikwad, 2011). Bajo estos criterios, sólo tres factores con Eigenvalores mayores o iguales a 1 fueron aceptados como los componentes principales, con la más alta prioridad atribuida al factor que tiene el mayor Eigenvector (Belkhiri et al., 2010). Entre los tres explican el 81.19% de la varianza total en el conjunto de datos.

Tabla 18. Se presentan los Eigenvalores, la varianza, la varianza acumulada de los componentes principales calculados a partir de los parámetros fisicoquímicos, de las concentraciones de aniones, cationes y de los elementos menores.

Componente Principal	Eigenvalor	Porcentaje de varianza	Porcentaje de varianza acumulada
1	8.61	53.79%	53.79%
2	2.35	14.65%	68.44%
3	2.04	12.75%	81.19%
4	0.85	5.32%	86.51%
5	0.71	4.43%	90.94%
6	0.52	3.26%	94.20%
7	0.41	2.59%	96.78%
8	0.21	1.32%	98.11%
9	0.14	0.85%	98.96%
10	0.08	0.48%	99.43%
11	0.04	0.23%	99.66%
12	0.02	0.12%	99.78%
13	0.02	0.10%	99.88%
14	0.01	0.06%	99.95%
15	0.01	0.03%	99.98%
16	0.00	0.02%	100.00%

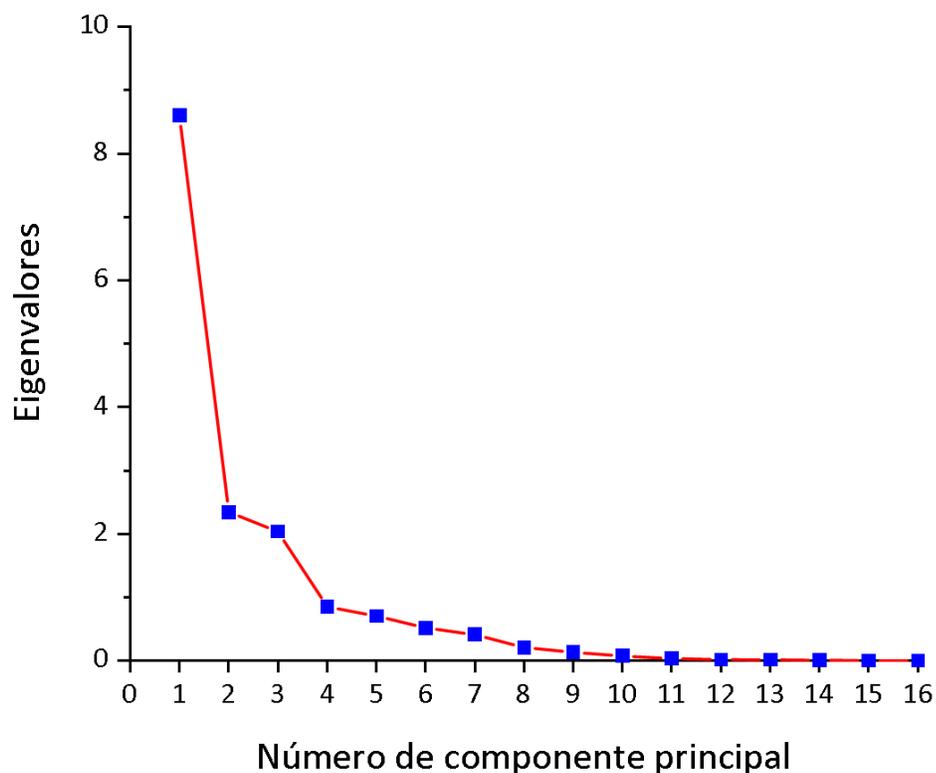


Figura 37. Gráfica de sedimentación, en donde los componentes principales se ordenan de acuerdo con la magnitud de su eigenvalor, tal como se especifica en la tabla 18.

En la tabla 19 se muestran los coeficientes de estructura que dan lugar a la componente principal. En el primer componente se caracteriza por correlaciones directas y positivas entre la conductividad eléctrica y las concentraciones de cationes (K, Na, Mg), de aniones (Cl, F, HCO₃, SO₄), de elementos menores (B, Cs, Li, Rb, Sr); el segundo por una correlación directa negativa entre la temperatura y los elementos mayoritarios (Ca, K, Na, Mg, Cl, F, HCO₃, SO₄); por una inversa entre temperatura (-) y las concentraciones de elementos minoritarios (B, Cs, Li, Rb, Sr), estos últimos positivos; el tercero por una correlación directa positiva entre temperatura y las concentraciones de elementos menores (B, Cs, Li, Rb, Sr) y F, una inversa entre temperatura (+) y los cationes (Ca, K, Na, Mg) y Cl, estos últimos negativos.

Tabla 19. Se muestran los coeficientes de estructura que dan lugar a la componente principal. Se marcan de rojo las variables que mayor contribuyen a cada componente principal.

Variables	Coeficientes del componente 1	Coeficientes del componente 2	Coeficientes del componente 3
T	0.15	-0.26	0.38
Ce	0.32	-0.18	-0.16
pH	-0.11	0.23	-0.38
Ca	0.30	-0.01	-0.07
Mg	0.33	-0.04	-0.18
K	0.32	-0.11	-0.13
Na	0.32	-0.16	-0.08
F	0.05	-0.11	0.61
Cl	0.32	-0.05	-0.19
SO ₄	0.23	-0.30	0.24
HCO ₃	0.31	-0.17	-0.15
B	0.16	0.29	0.10
Cs	0.16	0.32	0.31
Li	0.25	0.33	0.01
Rb	0.20	0.42	0.20
Sr	0.22	0.45	0.03

En la tabla 20 se visualizan las puntuaciones (scores), estas expresan los datos originales transformados en los valores de las componentes principales. En el primer componente, las muestras LH54, LH61, PER31, PER55, PER56, PER57, PELH1 tienen puntajes positivos mayores a 0.5 mientras que las muestras PER22, PER23, PER40, PER60, PELH14 corresponden a los puntajes negativos menores de -0.5. En el segundo componente, las muestras PER11, PER12, PELH13, PELH20, PELH50, PELH60 tienen los puntajes positivos mayores de 0.5 mientras que las muestras PER55, PER56, PER57, PER59 representan a los puntajes negativos menores de -0.5. Por último, las muestras LH50, PER11, PER12, PER26, PER31, PER56, PER57, PELH1, PELH10, PELH11, PELH48 tienen los puntajes positivos mayores a 0.5 mientras que las muestras

PER39, PER55, PER58, PER60, PELH12, PELH13, PELH14, PELH15, PEL20, PELH21, PELH49, PELH50, PELH60 se observan puntajes negativos menores de -0.05.

Tabla 20. Coeficientes de estructura con la correlación entre los componentes rotados y cada una de las variables.

Muestras	Puntajes estandarizados		
	Componente principal 1	Componente principal 2	Componente principal 3
LH50	-0.48	-0.50	0.74
LH54	1.10	-0.11	0.47
LH55	1.06	-0.01	0.63
LH61	0.11	-0.54	1.76
PER11	1.74	2.07	1.97
PER12	1.25	1.17	0.88
PER22	-0.54	-0.04	-0.30
PER23	-0.58	-0.27	0.09
PER26	0.24	0.29	1.30
PER27	0.03	0.07	0.67
PER30	-0.42	0.02	-0.41
PER31	0.21	-0.70	1.67
PER39	-1.13	0.58	-1.15
PER40	-0.97	0.02	-0.42
PER54	-0.32	-0.99	-0.17
PER55	2.95	-3.32	-2.35
PER56	0.07	-1.93	1.05
PER57	0.16	-1.92	0.77
PER58	-1.13	-0.13	-0.64
PER59	-0.53	-0.80	-0.44
PER60	-0.91	-0.33	-0.77
PELH1	0.07	-0.23	0.95
PELH6	-0.09	0.22	0.09
PELH10	-0.16	0.13	0.51
PELH11	0.11	0.12	0.65
PELH12	-0.36	0.42	-0.93
PELH13	2.88	1.97	-1.90
PELH14	-0.76	0.36	-0.96
PELH15	-1.11	0.44	-0.55
PELH20	0.91	1.32	-0.85
PELH21	-0.44	0.28	-0.72
PELH47	-1.03	0.23	0.14
PELH48	-0.17	0.25	0.56
PELH49	-0.80	0.44	-0.58
PELH50	-0.40	0.75	-1.23
PELH60	-0.54	0.67	-0.51

Como resultado de las tablas 19 y 20 se realizaron los biplots (gráficos dobles) que se visualizan en las figuras 38 y 39, en los cuales, se sobreponen los diagramas de influencias y de puntuaciones. En el diagrama de influencias se representan la magnitud y el sentido de las variables (parámetros fisicoquímicos y concentraciones de aniones, cationes y elementos menores) en un subespacio (Eigenvectores), es decir que se utiliza para interpretar las relaciones entre variables. Por lo que se refiere a al gráfico de puntuaciones, este es una proyección de las muestras en el subespacio que se utiliza para interpretar las relaciones entre las observaciones. Finalmente, de acuerdo con la gráfica que muestra la interacción del primer componente con el tercero (figura 39), las muestras se clasificaron acorde con su origen y se posicionaron en el mapa de la figura 40. Sin embargo, el análisis de estos resultados se presentará en el siguiente capítulo.

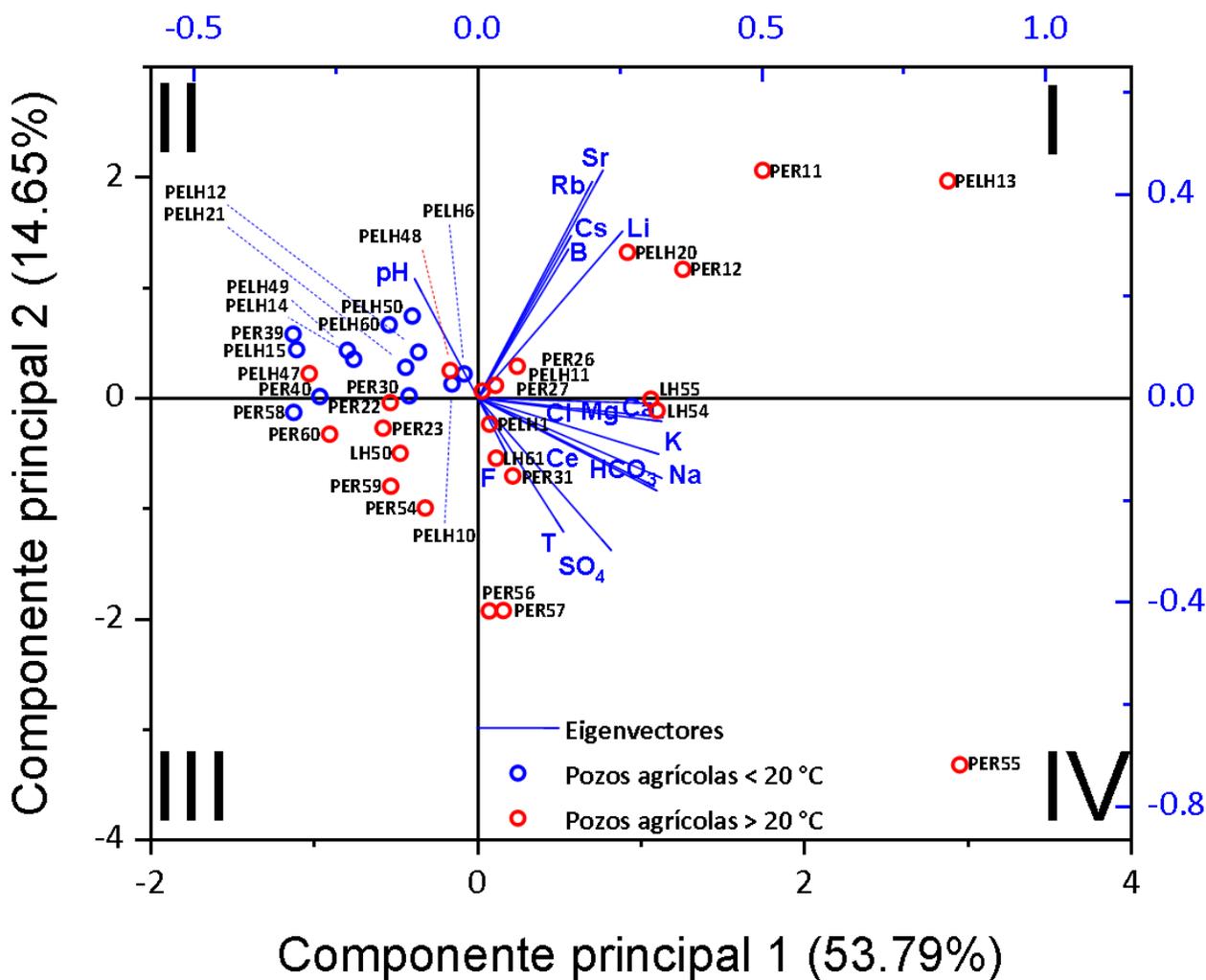


Figura 38. La gráfica de doble proyección sobrepone las de puntuaciones y de influencias del primer componente y las del segundo componente.

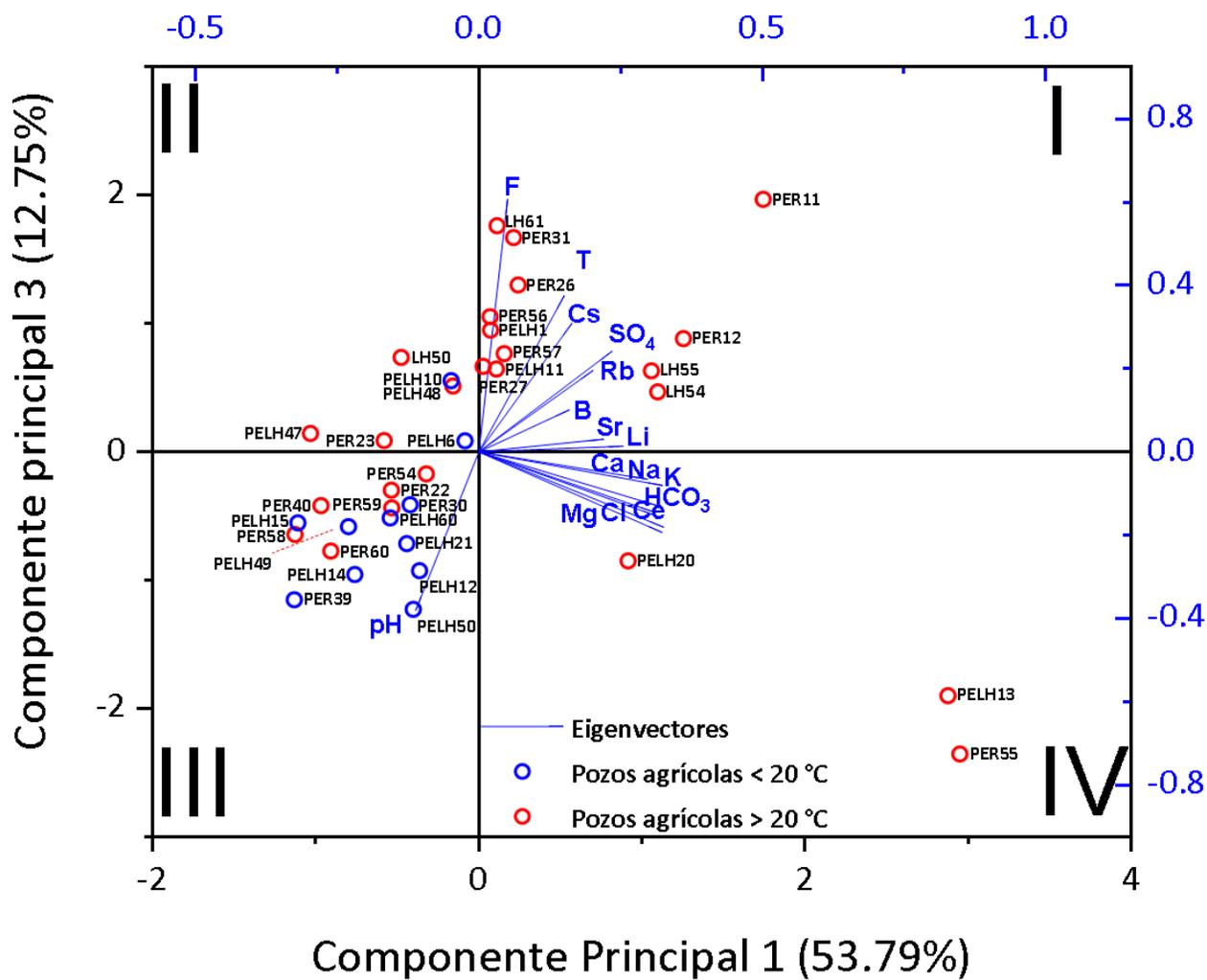


Figura 39. La gráfica de doble proyección sobrepone las de puntuaciones y de influencias del primer componente y las del segundo componente.

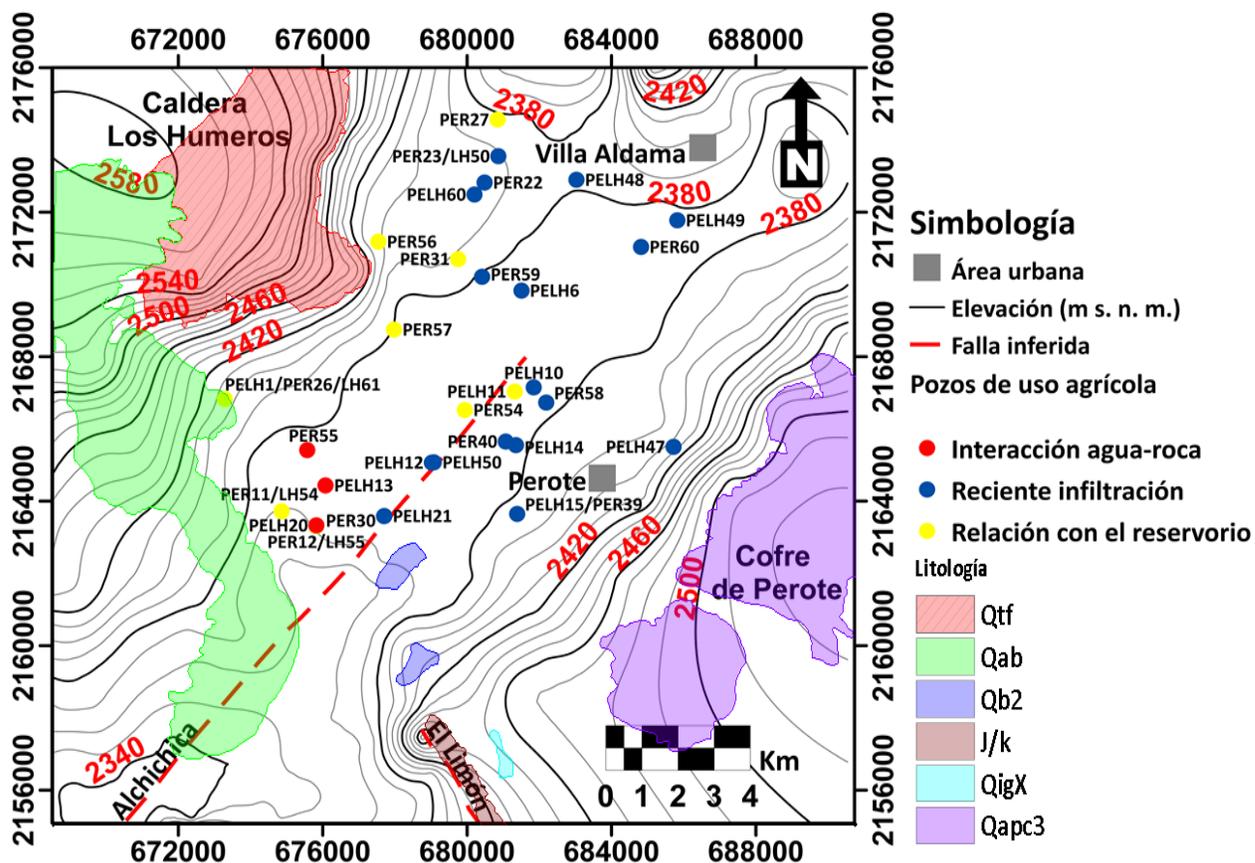


Figura 40. Mapa del análisis de componentes principales.

4.3 Modelos de mezcla

En este subcapítulo se usaron modelos de mezcla para determinar el origen de las aguas subterráneas del Valle de Perote. En vista de que el agua es el constituyente dominante en los fluidos geotérmicos, se utilizaron las relaciones isotópicas de δD y $\delta^{18}O$ que se muestran en las tablas 15 y 21, para evaluar si las aguas subterráneas del Valle de Perote se relacionan con el reservorio del campo geotérmico Los Humeros; en la figura 41 se modela la mezcla de las relaciones isotópicas de δD y $\delta^{18}O$ entre las muestras tomadas en los pozos geotérmicos productores del campo geotérmico Los Humeros y las que se obtuvieron en el Valle de Perote.

En la figura 41 se muestra el gráfico de $\delta^{18}O$ vs. δD , para el cual se modela la mezcla de agua andesítica y de las aguas subterráneas del Valle de Perote. Se visualizan los pozos agrícolas con temperatura mayor

de 20°C que se les haya analizado $\delta^{11}\text{B}$ se representan con círculos de color rojo, y los pozos agrícolas con temperatura mayor de 20°C se visualizan con cruces de color amarillo, mientras que los pozos con temperatura menor de 20°C que se les haya analizado $\delta^{11}\text{B}$ se muestran con círculos de color azul, y los pozos con temperatura menor de 20°C se observan con cruces de color azul, por último, los pozos geotérmicos se visualizan en color negro; se realizó una ampliación en la esquina superior izquierda para poder visualizar con detalle la distribución de las muestras y su relación con la línea meteórica local.

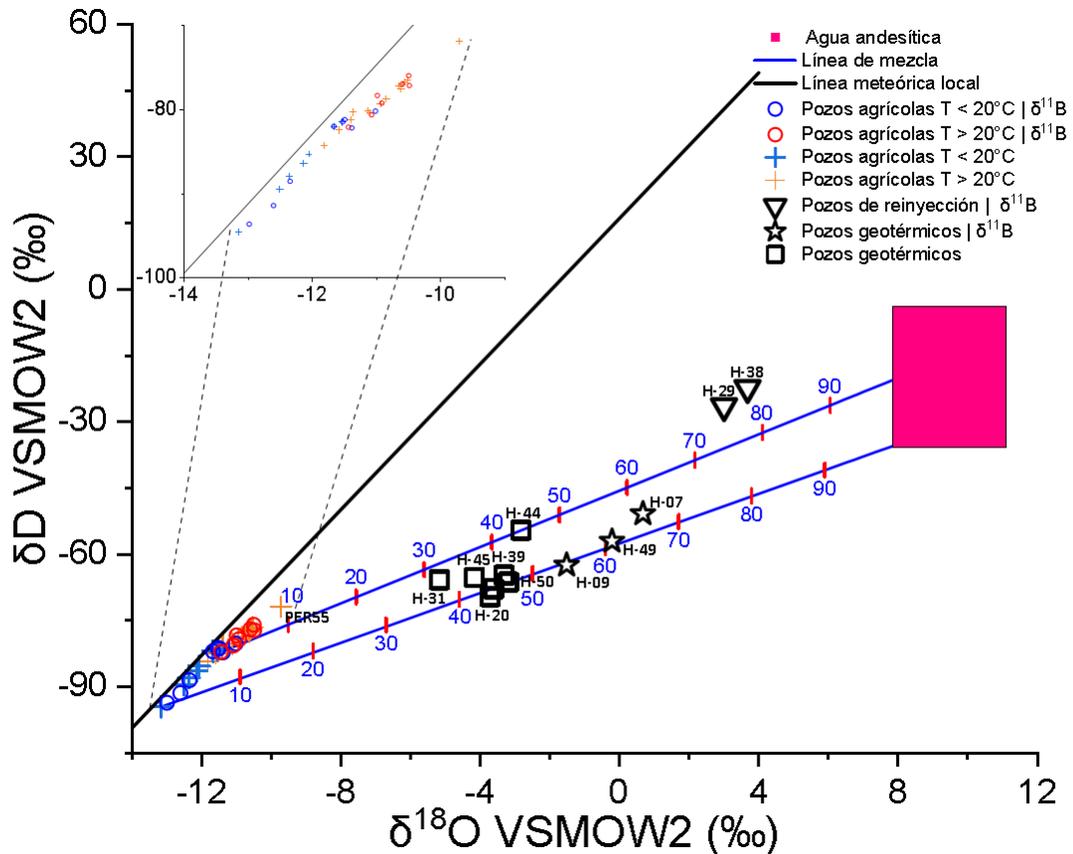


Figura 41. Gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD . Línea meteórica local (Pinti et al., 2017). La fracción isotópica que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de treinta a setenta por ciento.

Debido a que se infiere que el boro presente en las aguas subterráneas del Valle de Perote tiene su origen en los fluidos geotérmicos del campo Los Humeros, se usaron los valores de la relación $\delta^{11}\text{B}$ y de la concentración de boro mostrados en la tabla 22 para graficar en el software OriginLabPro 2020, la concentración de B vs. $\delta^{11}\text{B}$ con sus modelos de mezcla (figura 42). Cabe mencionar que las muestras H-01, H-02, H-03, H-06 fueron adquiridas por (Bernard-Romero et al., 2010).

Tabla 21. Los campos de la base de datos observados en esta tabla son relaciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y de δD correspondientes a las muestras de pozos de agua ubicados en el campo geotérmico Los Humeros.

Clave de muestra	$\delta^{18}\text{O}$ VSMOW2 (‰)	δD VSMOW2 (‰)
H-49	-0.21	-56.97
H-09	-1.51	-62.42
H-07	0.68	-50.76
H-29	3.01	-26.42
H-38	3.68	-22.27

Tabla 22. Composición isotópica de boro de las muestras localizadas en el Valle de Perote y en el campo geotérmico Los Humeros. Las muestras representadas H-01, H-02, H-03, H-06 se tomaron de Bernard-Romero et al. (2010).

Clave de muestra	Tipo de muestra	B ($\mu\text{g/L}$)	$\delta^{11}\text{B}$
PELH6	Pozo de uso agrícola	2405.12	4.84
PELH10	Pozo de uso agrícola	2261.72	6.19
PELH12	Pozo de uso agrícola	1208.02	10.05
PELH14	Pozo de uso agrícola	756.08	8.42
PELH15	Pozo de uso agrícola	177.29	11.22
PELH21	Pozo de uso agrícola	233.14	10.54
PELH50	Pozo de uso agrícola	2136.51	11.99
PELH47	Pozo de uso agrícola	2063.37	5.15
LH54	Pozo de uso agrícola	2686.57	6.88
LH55	Pozo de uso agrícola	2993.26	8.51
PELH1	Pozo de uso agrícola	2201.51	4.63
PELH11	Pozo de uso agrícola	2491.04	1.90
PELH13	Pozo de uso agrícola	7935.39	8.68
PELH20	Pozo de uso agrícola	10646.75	8.83
PELH48	Pozo de uso agrícola	2949.17	7.96
H-49	Pozo geotérmico	347415.26	-0.63
H-09	Pozo geotérmico	760902.19	-4.12
H-07	Pozo geotérmico	412248.26	0.23
H-01	Pozo geotérmico	179000.00	-0.20
H-02	Pozo geotérmico	295000.00	0.30
H-03	Pozo geotérmico	725000.00	-1.70
H-06	Pozo geotérmico	1105000.00	-1.60
H-29	Pozo de reinyección	491031.61	-0.22
H-38	Pozo de reinyección	435318.23	-0.23

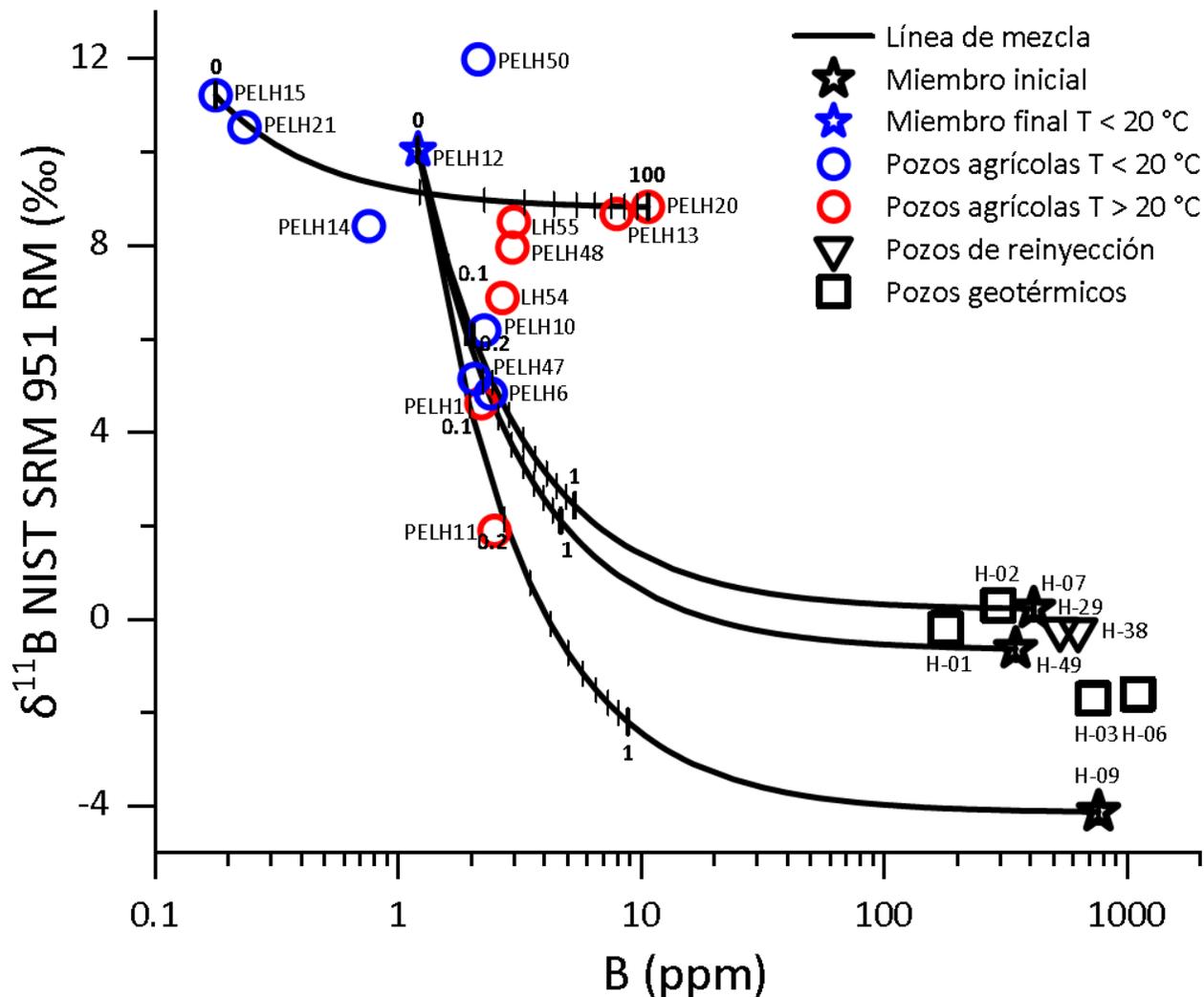


Figura 42. Gráfica de B vs. $\delta^{11}\text{B}$. La fracción isotópica y de contenido de boro que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de cero a uno por ciento. La muestras representadas por cuadros negros se tomaron de Bernard-Romero et al. (2010).

Por último, en las en las figuras, 43a y 43b se presentan los gráficos de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$ y de δD vs. $\delta^{11}\text{B}$, respectivamente. Cabe agregar que en color rojo se representan los pozos agrícolas con temperatura mayores de 20°C, mientras que en color azul los pozos con temperatura menores de 20°C, y, en color negro los pozos localizados en el campo geotérmico Los Humeros.

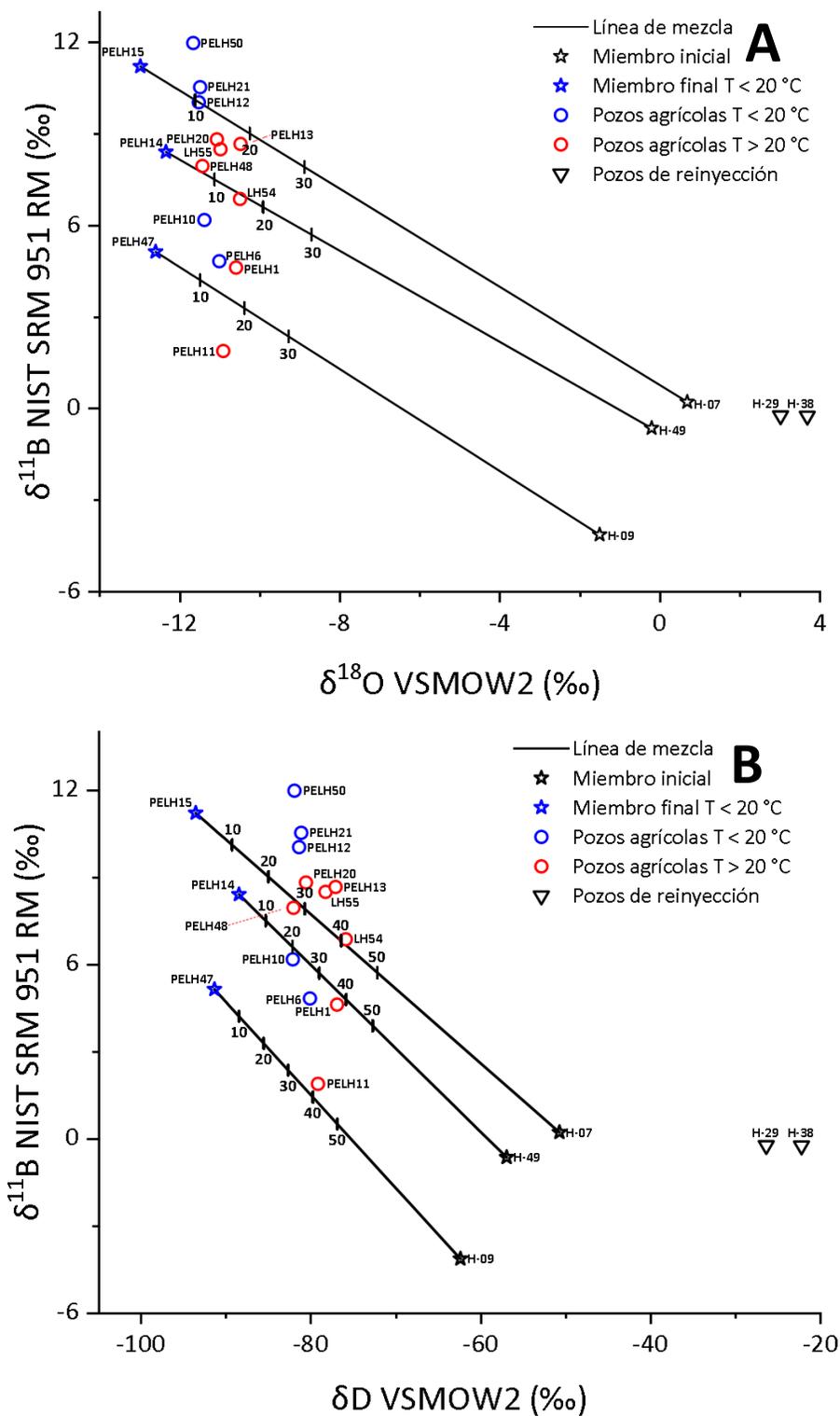


Figura 43. a) Gráfica de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$. La fracción isotópica que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de cero a treinta por ciento. **b)** Gráfica de δD vs. $\delta^{11}\text{B}$. La fracción isotópica que proviene del reservorio geotérmico se observa en porcentaje, únicamente se muestra la graduación de cero a cincuenta por ciento.

Capítulo 5. Discusión

En este capítulo se discutirá la composición química general del acuífero somero ubicado en el Valle de Perote, el origen de las emanaciones hidrotermales presentes en el Valle de Perote y su relación con las aguas subterráneas naturales, de modo que, se integrará el diagrama de clasificación de Piper con el análisis de la distribución espacial de los parámetros fisicoquímicos, de las concentraciones de los elementos mayoritarios y minoritarios, y de las relaciones isotópicas, con el análisis de componentes principales, y con los modelos de mezcla de composición isotópica: $\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{11}\text{B}$.

5.1 Caracterización química general

Las aguas muestreadas en el Valle de Perote presentan una gran variabilidad de especies disueltas, que se pueden clasificar químicamente mediante el diagrama Piper (figura 23). El diagrama de Piper se compone de dos diagramas ternarios, el de lado izquierdo corresponde a los cationes y el de lado derecho a los aniones; y de un rombo, en el cual, se proyectan la composición representada por los dos anteriores.

Las muestras que representan los pozos agrícolas con temperatura menor a 20 °C se ubican en la parte central del diagrama ternario de los cationes, esto indica procesos de intercambio iónico, desorción del calcio y magnesio, y adsorción de sodio, que pueden deberse a la posible presencia de arcillas como montmorillonita en la unidad litológica más joven del Valle de Perote, ya que esta se compone de aluvión, sedimentos lacustres y fragmentos piroclásticos indefinidos. Por otro lado, se observa que la mayoría de las muestras que representan los pozos agrícolas con temperatura mayor a 20 °C se enriquecen gradualmente en sodio en el ternario de los cationes y en cloro en el diagrama de los aniones; las representaciones de estas concentraciones forman líneas rectas, las cuales, evidencian procesos de mezcla. También se observa que algunas muestras con temperatura menor a 20 °C se mezclan con las de mayor temperatura y viceversa.

En cuanto el análisis espacial de las condiciones topográficas presentes en el área de estudio, que se muestra en la figura 24, es evidente que la Falla Alchichica se localiza a lo largo de la zona más baja del Valle de Perote con dirección NE-SW, de manera que es probable que la misma controle estructuralmente la forma del valle mediante un proceso de subsidencia, sin embargo, no existen datos geofísicos y

geológicos publicados sobre la geometría y desplazamiento a profundidad de la Falla Alchichica, para asegurar que la falla este activa. No obstante, en los mapas de temperatura y conductividad eléctrica, de las concentraciones de cationes y aniones con excepción de fluoruro y nitrato, y de las relaciones isotópicas de δD y $\delta^{18}O$; se observa que la Falla Alchichica actúa como una barrera hidráulica, y que el rumbo de la falla esta inclinado ligeramente más hacia el NE-SW de lo reportado por (Calcagno et al., 2018) y que cambia de dirección a NW-SE, ya que la muestra PELH6 continua marcando la barrera hidráulica que separa las aguas de reciente infiltración de las que reciben la descarga de fluidos hidrotermales.

De acuerdo con los rangos de valores de los mapas de temperatura y de conductividad eléctrica mostrados en las figuras 25a y 26 respectivamente, se expone que las aguas subterráneas naturales localizadas en el lado NW de la Falla Alchichica reciben descarga de fluidos hidrotermales, sin embargo, la muestra PELH47 que se encuentra en el bloque SE de la falla tiene una temperatura de 19.6°C, por lo que según la clasificación de Schoeller esta muestra es de tipo hipertermal, por otro lado, las bajas concentraciones de distintos elementos (Ca, K, Na, Mg, Cl, F, SO_4), indican que es de reciente infiltración, por lo que a partir de ahora, se considerarán como hipertermales, las aguas que presenten una temperatura superior de 20°C. En consecuencia, en el mapa de pH (figura 25b) se esperaba que solo las muestras localizadas en el bloque NW de la Falla Alchichica, a las faldas de los Humeros, exhibieran valores correspondientes a un medio ácido, ya que los fluidos hidrotermales frecuentemente presentan altos contenidos de H_2S y CO_2 disueltos, este último como ácido carbónico, sin embargo, solo se observaron los de un ambiente neutro. Esto implica que la acidez inicial de los fluidos hidrotermales fue neutralizada antes de su descarga en el acuífero. De modo que, en su flujo lateral y ascenso a la superficie, los fluidos hidrotermales reaccionaron con minerales, por ejemplo, feldspatos y micas con contenido de potasio, y cuarzo, y como resultado de estas reacciones, el valor de pH se amortiguó cuando los iones hidrógeno (H^+) disponibles en los fluidos se consumieron. Sin embargo, la muestra PELH13 tiene un valor de pH ligeramente más básico que las muestras ubicadas en el bloque NW de la Falla Alchichica, por lo cual, esta muestra, además de tener un componente geotérmico tiene otro antropogénico. Cabe mencionar que en los mapas de conductividad eléctrica y de las concentraciones de cationes y aniones con excepción de los contenidos de fluoruro y nitrato, las muestras PER55 Y PELH13 exhiben una anomalía positiva que se asocia a la migración de fluidos geotérmicos, a través de fracturas relacionadas con la Falla Alchichica.

De acuerdo con Todd (1980), en las aguas subterráneas naturales, las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio son menores de 100, 50, 10 y 200 mg/L respectivamente. Respecto a lo observado en las figuras (27, 28ab, 28b, 29) las muestras localizadas en el bloque SE de la Falla Alchichica son aguas de reciente infiltración, es decir que concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio

pueden provenir del agua de lluvia y de la adsorción de estos elementos por el suelo, durante la infiltración. Dado que las muestras ubicadas en el bloque NW de la falla presentan altas concentraciones, es posible que estas reciban fluidos hidrotermales que probablemente provienen del campo geotérmico Los Humeros. Durante el flujo lateral y ascenso de los fluidos geotérmicos, estos probablemente interactuaron con rocas de composición andesítica, el calcio y el magnesio también pueden provenir de la disolución de minerales como plagioclasa-anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), y piroxeno-diopsido ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) y olivino-forsterita (Mg_2SiO_4); con rocas de carácter más ácido, el potasio y el sodio también pueden proceder de feldespato-albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y feldespato potásico (KAlSi_3O_8), por lo cual, se caracterizan por tener concentraciones mayores de las típicas de las aguas subterráneas naturales (Younger, 2007), sin embargo las altas concentraciones de magnesio también pueden provenir de la interacción con rocas carbonatadas que conforman la formación Orizaba.

De acuerdo con Todd (1980), las concentraciones de bicarbonato, cloruro y sulfato en las aguas subterráneas naturales son menores de 500, 10, 300 mg/L respectivamente, y están localizadas en el bloque SE de la Falla Alchichica y son típicas de aguas de reciente infiltración, de modo que, en ellas la concentración de bicarbonato tiene un origen biogénico, es decir que el CO_2 se liberó de las raíces de las plantas y del suelo por degradación microbiana. Durante la infiltración el CO_2 se disuelve en el agua en función de su presión parcial, una parte permanece en disolución en forma de gas mientras que otra reacciona con el agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3) que se disocia parcialmente para formar iones carbonato y bicarbonato. Por otro lado, en las aguas de reciente infiltración, la concentración de cloruro al igual que la del sodio, tiene su origen en el agua de mar, la cual, fue aportada por sucesivos ciclos atmosféricos, especialmente en zonas próximas a la costa, ya que la concentración de cloruro en el agua de lluvia disminuye rápidamente tierra adentro. Por otra parte, la concentración de azufre en las aguas es baja, dado que es un constituyente menor en rocas cristalinas, por intemperismo (oxidación), se transforma en sulfatos (SO_4) (Younger, 2007). Como ya se mencionó en los párrafos anteriores, las muestras que se encuentran en el bloque NW de la Falla Alchichica reciben fluidos hidrotermales. En el capítulo 2, se explicó que la concentración de bicarbonato se debe a la interacción entre los fluidos geotérmicos y minerales carbonatados (H_2CO_3). Por otro lado, la concentración de sulfatos, al igual que la concentración de bicarbonatos puede ser originada por la condensación de gases geotérmicos, por lo que es posible que la brecha de la Falla Alchichica sea heterogénea y exista mayor concentración de sulfatos en la muestra PELH10. Por otra parte, el cloro al tratarse de un elemento conservador, no se oxida ni se reduce en aguas naturales, no es adsorbido significativamente ni entra a formar parte de procesos bioquímicos, por lo tanto, es posible que la mayor parte de la concentración de cloruro provenga del campo geotérmico Los Humeros.

En la figura 31b se visualiza la distribución espacial de la concentración de fluoruro. En ella se observa que el contenido de fluoruro no se encuentra por arriba de 3 mg/L, límite de las aguas subterráneas naturales mencionado por Younger (2007). La principal diferencia entre este mapa y los ya descritos anteriormente, es la anomalía negativa que parece corresponder a las aguas de reciente infiltración que tienen su zona de recarga en el volcán Cofre de Perote, ya que aparentan cruzar la Falla Alchichica, sin embargo, se infiere que, el fluoruro en las muestras PER55 y PELH13 se diluyó cuando los fluidos hidrotermales se mezclaron con las aguas naturales que tienen su zona de recarga en la caldera Los Humeros y que estas se dirigen hacia el centro del Valle de Perote, para comprobar esto sería necesario muestrear entre las PELH1 y PER57, de otro modo, los fluidos hidrotermales pudieron estar sobresaturados en calcio, el cual, después, precipitó junto al fluoruro como calcita. Por otro lado, cabe mencionar que las anomalías positivas corresponden a la condensación de gases volcánicos en aguas meteóricas, en este caso siempre están acompañados por niveles muy altos de cloruro y de sulfato (Nicholson, 1993; Younger, 2007).

En el mapa de concentraciones de nitrato que se visualiza en la figura 32 se observa que este elemento tiende a desplazarse hacia los puntos de menor elevación, de modo que se identificaron únicamente las muestras PELH10, PELH11, PELH13 como modificadas por fertilizantes nitrogenados, ya que sus concentraciones son mayores de 10 mg/L, límite permisible para el agua potable establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2017 (Diario Oficial de la Federación, 2019).

De manera semejante a los mapas de elementos mayoritarios (Ca, K, Na, Mg, Cl, F, HCO_3 , SO_4), la muestra PELH1 y PELH13 representan altas concentraciones de elementos minoritarios (B, Li, Rb, Sr), por lo tanto, en este sitio, los aniones, los cationes y las trazas comparten el mismo origen. Cabe mencionar que los elementos minoritarios son más móviles que los mayoritarios, por lo que se comportan distinto. En las figuras 33a, 33b, 34a, 34b que representan las concentraciones de B, Sr, Li y Rb respectivamente, se observa que las concentraciones de la muestra PELH1, PELH13 se dirigen hacia la Falla Alchichica, de igual forma, las concentraciones de las muestras PELH27 y PELH48 se mueven hacia la misma falla, de modo que las concentraciones se dispersan desde los sitios de mayor elevación hacia los de menor, por lo tanto, dependen de la topografía, por lo cual, los mapas reflejan que la Falla de Alchichica ya no funciona como una barrera hidráulica que separe los fluidos hipotermales de los hipertermales, sin embargo, estos mapas, por si mismos, no identifican de forma clara el origen de los elementos minoritarios presentes en el Valle de Perote, sino, más bien su desplazamiento en él.

En las figuras 35 y 36 se observan los mapas de distribución de las relaciones isotópicas de δD y de $\delta^{18}O$, las aguas que tienen influencia de los fluidos hidrotermales se encuentran más enriquecidas en isótopos pesados que las de origen completamente meteórico, esto debido a que los fluidos hidrotermales son pobres en isótopos ligeros mediante la destilación de Rayleigh (Clark y Fritz, 1997), la cual ocurre en los procesos de ebullición que se llevan a cabo durante el flujo ascendente de los fluidos geotérmicos. Las relaciones isotópicas de δD y de $\delta^{18}O$ que varían de -70.5 a -82.5 y de -9.71 a -11.69 corresponden a las aguas subterráneas que reciben descarga de fluidos hidrotermales, por lo tanto, valores aún más negativos son característicos de las aguas de reciente infiltración.

En los mapas, se observó que existen, por lo menos, dos tipos de agua subterránea, las que tienen su zona de recarga en el volcán Cofre de Perote, las que reciben descarga o presentan emanaciones de fluidos hidrotermales profundos, y las que resultan de la mezcla de ambas; se realizó el análisis de componentes principales para identificar los procesos geoquímicos que controlan la evolución de estas aguas en la región de estudio.

A pesar de no identificar la Falla Alchichica como la principal emanación de boro cesio, estroncio, litio y rubidio en sus respectivos mapas de concentraciones, para la interpretación del análisis de componentes principales, es importante reconocer que el boro es un elemento contenido en turmalinas $(Na, Ca)(Al, Fe, Li)(Al, Mg, Mn)_6(BO_3)_3(Si_6O_{18}) \cdot (OH, F)_4$ asociadas a pegmatitas, granitos y gneises; y que las aguas de fumarolas y de áreas que recientemente han presentado actividad volcánica suelen presentar altos contenidos en boro, debido a que los gases volcánicos pueden producir emanaciones en forma de ácido bórico (H_3BO_3) y trifluoruro de boro (F_3B). Por lo tanto, el boro es indicativo de la existencia de fallas en profundidad (Instituto Geológico y Minero de España, 1985a).

Para llevar a cabo la interpretación del análisis de componentes principales, es importante considerar otros componentes de interés geotérmico son cesio, estroncio, litio y rubidio. En vista de que las concentraciones de cesio, litio y rubidio en aguas termales reflejan su abundancia en las rocas encajonantes, es necesario mencionar que el reservorio del campo geotérmico Los Humeros se encuentra en una unidad lítica de composición andesítica de hornblenda, por lo tanto, es importante considerar que los fluidos hidrotermales frecuentemente tienen mayor concentración de estos elementos cuando están en contacto con unidades líticas de composición riolítica y andesítica con respecto a los que interactúan con rocas de composición basáltica, y que luego, la concentración de litio y rubidio puede disminuir en las aguas que migran hacia la superficie, debido a la incorporación de iones en los productos hidrotermales de alteración de bajo grado, tales como arcillas y zeolitas (Instituto Geológico y Minero de España, 1985a).

A diferencia de los elementos anteriores, es común que el estroncio participe en reacciones de interacción agua-roca, ya que sustituye a los iones del calcio en los minerales que lo contienen (Instituto Geológico y Minero de España, 2002).

El primer componente principal explica la mayor cantidad de la varianza 53.79 % que se caracteriza por tener correlaciones altamente positivas de los cationes (Ca, K, Na, Mg), de los aniones (Cl, F, HCO₃, SO₄), de los elementos menores (B, Cs, Li, Rb, Sr) y una correlación inversa débil de la temperatura con el pH, por lo cual, este componente puede indicar procesos de disolución de arcillas y fragmentos piroclásticos presentes en la zona. Es decir, representa el factor de mineralización de las aguas en función de su evolución geoquímica (tipo de agua y la geología regional). El segundo componente explica una varianza de 14.65% que se caracteriza por una correlación directa negativa entre la temperatura y los elementos mayoritarios (Ca, K, Na, Mg, Cl, F, HCO₃, SO₄); por una inversa entre temperatura (-) y las concentraciones de elementos minoritarios (B, Cs, Li, Rb, Sr), estos últimos positivos, por lo tanto, este componente puede indicar procesos de interacción agua roca o adsorción de los iones (Ca, K, Na, Mg, Cl, F, Sr) por los minerales que encuentran los fluidos geotérmicos durante su ascenso hacia la superficie; y de adsorción de los elementos menores (B, Cs, Li, Rb) por los fluidos geotérmicos, llevados a cabo durante su enfriamiento en su ascenso hacia la superficie. El tercer componente explica una varianza de 12.75% que se caracteriza directa positiva entre temperatura y las concentraciones de elementos menores (B, Cs, Li, Rb, Sr) y F siendo estos últimos positivos; por lo tanto, este componente puede indicar un ascenso más directo de los fluidos geotérmicos hacia la superficie.

En las figuras 38y 39 se observan cuatro grupos de muestras distribuidos en cada cuadrante de las gráficas de doble proyección, las cuales, sobreponen la gráfica de puntuaciones y la gráfica de influencias. La gráfica de influencias explica la contribución de las variables originales a los componentes principales. Así, una variable representada por un punto cercano a un eje y alejado del origen indica que la contribución de esa variable es alta en la formación de esa componente.

La figura 38 muestra interacción del primer componente con el segundo, permitió diferenciar entre las muestras de reciente infiltración de las que tienen influencia de fluidos hidrotermales. En los cuadrantes primero y cuarto se encuentran las muestras que se ubican geográficamente en el lado NW de la Falla Alchichica, en el primer cuadrante se observan los Eigenvalores de que corresponden a los elementos traza, mientras que en el cuarto cuadrante se visualizan los elementos mayores, la temperatura y la conductividad eléctrica; en el segundo cuadrante se encuentran las muestras que se localizan geográficamente en lado SE de la falla, estas se relacionan con el eigenvector de pH, por lo que claramente

son aguas de reciente infiltración; en el tercer cuadrante se observan las muestras que no tienen un eigenvector dominante, por lo que se consideran que estas representan una mezcla de las aguas ya mencionadas, geográficamente se visualizan al norte y noroeste de la Falla Alchichica.

Por otro lado, en la figura 39 se graficó el primer componente contra el tercero, en ella se observa que las muestras LH50, LH55, LH54, LH61, PER26, PER11, PER12, PER26, PER27, PER31, PER56, PER57, PELH1 se encuentran sobre el primer cuadrante, puesto que la mayoría de los elementos que se encuentran en este son de tipo conservativo, estos permiten identificar que muestras exhiben un ascenso directo de los fluidos hidrotermales procedentes del campo geotérmico. La distribución espacial de estas muestras se indica en la figura 40.

5.2 Relación del acuífero somero de Valle de Perote y el campo geotérmico Los Humeros

En cuanto al diagrama de Piper que se visualiza en la figura 23, se debe agregar que la composición química de las muestras tomadas de condensado de vapor en los pozos productores del campo geotérmico Los Humeros, no representan los fluidos del reservorio, debido a que la composición química se distribuye en las dos fases que componen el sistema de vapor dominante del reservorio (agua y vapor), sin embargo, se graficaron debido a que sus errores, obtenidos en el balance de cargas, se encuentran cercanos al $\pm 10\%$, no obstante, los componentes volátiles como el ácido bórico, si se concentran en el agua condensada, por lo que tienen relación directa con el reservorio.

En la figura 41 se graficó la relación isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ contra la de δD , los pozos ubicados en el campo geotérmico Los Humeros presentan un corrimiento característico de este tipo de fluidos; de modo que se observa que están más enriquecidas en isótopos pesados que las de origen completamente meteórico, a causa de pérdida de vapor e incremento del contenido absoluto del soluto y procesos de interacción agua-roca efectuados a altas temperaturas.

En cuanto a los pozos ubicados en el Valle de Perote, estos se encuentran ligeramente por debajo de la línea de agua meteórica local, sin embargo, se distinguen dos grupos, el primero (azul) corresponde a las muestras que representan las aguas con temperatura menor de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que las muestras del segundo (rojo) exhiben las aguas con temperatura mayor de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, este último presenta ligeramente

pérdida de vapor e incremento del contenido absoluto del soluto y procesos de interacción agua-roca efectuados a bajas temperaturas, siendo la muestra PER55, la más afectada, y, por último, se observa una zona de mezcla entre ambos grupos (figura 41).

En el gráfico de la figura 41 se observan dos líneas de mezcla, en donde los miembros iniciales se refieren a un agua andesítica, estas interceptan la composición de los pozos geotérmicos del campo Los Humeros, y tienen como miembros finales, los pozos de uso agrícola localizados en el Valle de Perote, por lo que las líneas de mezcla determinan que la composición de los fluidos del yacimiento del campo geotérmico Los Humeros resulta de una mezcla compuesta de agua meteórica y de agua andesítica; la fracción actual, en la fase vapor de ésta última se estima entre 30 y 65%. De acuerdo con las líneas de mezcla que se definen como límites superior e inferior en los pozos PER39 Y PELH10 respectivamente y con el mapa de localización de la figura 41, por lo tanto, los pozos de temperatura menor a 20°C ubicados entre estos límites y localizados geográficamente del lado SE de la Falla Alchichica y sobre la misma corresponden a la recarga del reservorio del campo geotérmico Los Humeros (Cedillo-Rodríguez, 1985): PELH6, PELH12, PELH14, PELH21, PELH47, PELH49, PELH50, PER30, PER40, PER58, PER60. Por otro lado, los pozos que tengan temperatura mayor de 20°C, que se ubiquen sobre la línea de mezcla superior, y que se encuentren del lado NW de la Falla Alchichica son la descarga del campo geotérmico PER11, PER12, PER22, PER23, PER26, PER27, PER31, PER54, PER57, PER56, PER59, PELH60, LH54, LH55, PELH1, PELH11, PELH13, PELH20, PELH48. Estas últimas muestras alcanzan a tener una composición aproximada del agua andesítica de hasta 5%.

En regiones como el Valle de Perote, en donde, se realiza el cultivo de papa, de maíz de grano y de zanahoria, se usa agregado de boro en fertilizantes nitrogenados, cuyas concentraciones del boro varían entre 5 y 200 mg/L (Gómez-Opazo., et al. 2004); de modo que se realizó un análisis isotópico del boro tanto en las muestras de pozos productores del campo geotérmico Los Humeros como en pozos de uso agrícola del Valle de Perote, el cual, permitió identificar correctamente que las muestras localizadas en el Valle de Perote están influenciadas por el reservorio del campo geotérmico Los Humeros y no por contaminación antropogénica.

En el gráfico B vs. $\delta^{11}\text{B}$ (figura 42), se observan dos modelos de mezcla, el primero consiste de la muestra de tipo hipotermal PELH15 como miembro inicial y de la muestra de tipo hipertermal PELH20 como miembro final; el segundo tiene como miembros iniciales las muestras de los pozos geotérmicos H-07, H49, H-09, a los cuales les corresponde la muestra PELH12 como miembro final, esta última se localiza en la Falla Alchichica, en las inmediaciones de la muestra PELH50 y al norte de la muestra PELH21, que

también se encuentra en la falla; la variación en el contenido de boro entre las muestras PELH21 y PELH12 exhibe que la brecha de la falla de Alchichica no es uniforme, esto significa que existen regiones, en donde la brecha se encuentra abierta (PELH12) que permiten el ascenso de fluidos profundos con contenido de boro, y otras en donde la brecha esta sellada (PELH21); de forma similar, la variación isotópica entre las muestras PELH12 y PELH50 se debe a la misma circunstancia. Por otro lado, las muestras PELH14 y PELH15 se encuentran en el bloque SE de la Falla Alchichica, por lo cual, son de reciente infiltración y tienen su zona de recarga en el volcán Cofre de Perote, la variación en la relación isotópica entre estas muestras se debe a que probablemente la PELH14 este afectada por la actividad agrícola, ya que el pH es mayor en ella, por lo tanto, la concentración del ion borato aumenta, de esta forma se vuelve isotópicamente más ligera que la PELH15. De acuerdo con el análisis de componentes principales las muestras PELH13 y PELH20 tienen un componente que corresponde a procesos de interacción agua-roca, por lo tanto, se interpreta que el exceso de boro que presentan las muestras LH54, LH55, PELH48 son debido a estos, sin embargo, estas conservan la firma isotópica de las muestras tomadas en los pozos geotérmicos que tiende a desplazarse hacia la relación isotópica de la muestra PELH12 (agua de reciente infiltración). La fracción de boro procedente del reservorio del campo geotérmico Los Humeros es menor de 0.1% y alcanza el valor de 0.2%.

En las figuras 43a y 43b se visualizan los gráficos de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$ y de δD vs. $\delta^{11}\text{B}$. En ellos se observan que las muestras H-07, H-49, H-09 son los miembros iniciales de las líneas de mezcla, estos corresponden a los pozos geotérmicos localizados en la caldera Los Humeros mientras que las muestras PELH14, PELH15, PELH47 son los miembros finales, por lo que representan las aguas de reciente infiltración que tienen su zona de recarga en el volcán Cofre de Perote. Es necesario recalcar que los gráficos de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$ y de δD vs. $\delta^{11}\text{B}$ se diferencian por las pendientes de sus líneas rectas de mezcla, las cuales están definidas, por los procesos físicos, químicos y geohidrológicos que controlan el fraccionamiento isotópico para cada una de las distintas relaciones isotópicas ($\delta^{18}\text{O}$ y δD) que caracterizan los miembros iniciales de los finales, por ejemplo, las solubilidades del oxígeno y del hidrogeno, y sus cantidades disponibles en las rocas son diferentes, así como, sus dependencias de la temperatura, por lo tanto, el porcentaje de las fracciones isotópicas de $\delta^{18}\text{O}$ y δD que representan la fase vapor de los pozos productores del campo geotérmico son diferentes entre sí para cada una de las muestras tomadas en los pozos agrícolas ubicados en el Valle de Perote.

En el gráfico de $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$, la fracción de la fase vapor de los pozos geotérmicos presente en las muestras PELH10, PELH12, PELH21 se estima en aproximadamente 10%; en las muestras LH54, LH55,

PELH1, PELH6, PELH13, PELH20 se aproxima a 20%. Mientras que en el gráfico δD vs. $\delta^{11}B$ se observa la línea de mezcla compuesta por los miembros H-07 y PELH15, en ella, se estima que la fracción de la fase vapor del pozo geotérmico H-07 presente en la muestra PELH48 es de 30% y en la LH54 es de 40%. En la línea de mezcla compuesta por los miembros H-49 y PELH14 se estima que la fracción de la fase vapor del pozo geotérmico H-49 presente en la muestra PELH10 es de 20%, en la PELH6 es de 30%, en la PELH1 es de 40%. Finalmente, en la línea de mezcla compuesta por los miembros H-09 y PELH47 se estima que la fracción de la fase vapor del pozo geotérmico H-09 presente en la muestra PELH11 es de 40%, no obstante, esta se encuentra por debajo de las líneas de mezcla en el gráfico $\delta^{18}O$ vs. $\delta^{11}B$, de modo, que su composición de $\delta^{18}O$ puede provenir de otro pozo geotérmico.

En ambos gráficos, las muestras PELH10, PELH12, PELH21, PELH50 y PELH48 están alineadas verticalmente; solo las primeras cuatro se localizan en la Falla Alchichica, por lo tanto, la muestra PELH48 puede ser indicativo de que la falla se extiende en dirección a esta muestra, sin embargo, de acuerdo con los mapas de temperatura y conductividad eléctrica, esta parte de la falla tiene diferentes propiedades hidráulicas, ya que, esta parte funcionaria como conducto hidráulico permitiendo el flujo lateral de las aguas de reciente infiltración.

En el gráfico δD vs. $\delta^{11}B$ las muestras PELH12, PELH21, PELH50 se encuentran por arriba de la línea de mezcla compuesta por los miembros H-07 y PELH15 debido a que proceden de la recarga del volcán Cofre de Perote mientras que las muestras LH55, PELH13, PELH20, exhiben procesos de interacción agua roca con algunos minerales que contienen hidrógeno, por ejemplo, biotita $[K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH_2)]$ (Clark y Fritz, 1997).

Capítulo 6. Conclusiones

En el diagrama de Piper, las aguas hipotermales se clasifican como bicarbonatadas cálcicas mientras que las aguas hipertermales como bicarbonatadas sódicas enriquecidas con CO_2 . Además, se observaron procesos de intercambio iónico con arcillas; desorción del calcio y magnesio y adsorción de sodio en las aguas subterráneas del Valle de Perote. Por otra parte, en las muestras hipertermales tomadas en el Valle de Perote solo se observaron valores de pH correspondientes de un ambiente neutro, en lugar de uno ácido, por lo que se considera que la acidez inicial de los fluidos hidrotermales fue neutralizada antes de su descarga en el acuífero, ya que los fluidos hidrotermales durante su ascenso a la superficie reaccionaron con minerales, por ejemplo, feldspatos y micas con contenido de potasio, y cuarzo, por otro lado, las concentraciones de magnesio son elevadas, por lo que, es posible que provengan de la Fm. Orizaba.

La representación espacial de los parámetros fisicoquímicos (temperatura y conductividad eléctrica), y de los elementos mayores (Ca, K, Na, Mg, Cl, HCO_3 , SO_4) permite visualizar un cambio de fases controlado por la presencia de la Falla Alchichica; las aguas subterráneas de reciente infiltración (hipotermales) fluyen desde el volcán Cofre de Perote hacia el Oeste hasta toparse con las aguas subterráneas que reciben la descarga de fluidos hidrotermales del campo geotérmico Los Humeros (hipertermales), en el extremo de la falla o en un posible cambio de permeabilidad de su brecha, el flujo hipotermal continúa hacia su gradiente hidráulico, en donde, se mezclan con las aguas hipertermales. Por otro lado, se observó que la representación espacial de los elementos minoritarios no es idéntica a la de los parámetros fisicoquímicos y elementos mayores; debido a su alta movilidad, los elementos minoritarios se dispersaron de acuerdo con la topografía del Valle de Perote.

En el análisis de componentes principales se identificó que solo tres de ellos controlan la varianza de los datos, el primero representa la mineralización natural de las aguas subterráneas. El segundo explica que las concentraciones de elementos mayores (Ca, K, Na, Mg, Cl, F, HCO_3 , SO_4) así como las de elementos menores (B, Li, Cs, Rb, Sr) se ven afectadas por procesos intercambio iónico, precipitación y/o alteración de minerales. El tercero identifica que varias de las muestras ubicadas en el bloque NW de la Falla Alchichica tienen influencia de un ascenso más directo de los fluidos hidrotermales procedentes del campo geotérmico que aquellas que exhiben procesos de interacción agua-roca. Los valores isotópicos de boro, deuterio y oxígeno para las muestras hipertérmicas indican que su huella isotópica está principalmente determinada por el reservorio del campo geotérmico, revelando que los fluidos provienen directamente

del reservorio principal. La procedencia de estos elementos es principalmente atribuida a la roca encajonante del reservorio geotérmico que es de composición andesítica.

Finalmente, los modelos de $\delta^{18}\text{O}$ vs. δD , B vs. $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{18}\text{O}$ vs. $\delta^{11}\text{B}$ y δD vs. $\delta^{11}\text{B}$ permitieron concluir que el Valle de Perote es una zona de descarga del reservorio del geotérmico ubicado en la caldera Los Humeros, ya que, en estos gráficos se observó que las muestras tomadas en el Valle de Perote tienen fracciones de agua con composición andesítica procedentes de los pozos productores del campo.

Capítulo 7. Recomendaciones

1. Se recomienda continuar elaborando mapas con las concentraciones de elementos menores metálicos (Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn), ya muestreados durante las campañas del Proyecto GeMEX, para conocer su distribución en el Valle de Perote.
2. Se recomienda planificar futuras campañas de muestreo en épocas de secas y lluvias con mallas de adquisición de datos más densas y mejor distribuidas espacialmente, que, además de medir temperatura, conductividad eléctrica y pH, se debe incluir el parámetro de Potencial Oxido-Reducción (ORP) para poder realizar diagramas de estabilidad (pH-Eh) que permitan definir las zonas de predominancia de especies oxidadas y reducidas, ácidas o básicas, iónicas o neutras de un determinado elemento, por ejemplo: B, Fe, Mn.
3. Se recomienda analizar isótopos de estroncio en las rocas carbonatadas que afloran en superficie y en las aguas de los pozos agrícolas del Valle de Perote, de esta forma se podría estimar la fracción de mezcla con el posible acuífero profundo o su interacción con la secuencia sedimentaria del Jurásico-Cretácico. También, se recomienda analizar isótopos de oxígeno y nitrógeno en nitratos disueltos en las aguas subterráneas del Valle de Perote para determinar el impacto real de la actividad agrícola sobre la geotérmica, así mismo, se recomienda analizar isótopos de Li tanto en los pozos productores del campo geotérmico Los Humeros como en los pozos agrícolas del Valle de Perote para realizar nuevos modelos de mezcla y fortalecer el modelo isotópico actual.
4. Se recomienda realizar un estudio geofísico (electromagnético) para construir un modelo geológico estructural del Valle de Perote, a fin de delimitar la geometría de la Falla Alchichica e identificar las fallas y/o fracturas asociadas a esta. En caso de realizarse en un futuro trabajos de perforación para la exploración o explotación del acuífero profundo, se recomienda extraer núcleos de rocas que presenten alteración o concentraciones altas de los elementos descritos en el punto No. 1, ya que indican interacción agua-roca, también es recomendable recuperar recortes de perforación para construir un modelo estratigráfico.
5. Finalmente, en caso de haber obtenido los núcleos, se recomienda llevar a cabo un modelo geoquímico inverso con la información isotópica, hidrogeoquímica y mineralógica, para identificar de forma cuantitativa las reacciones geoquímicas que dan origen a la composición de las aguas del acuífero somero.

Literatura citada

- Agilent Technologies. 2016. Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES) Application eHandbook. [Versión electrónica] Recuperado de: https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-7282EN_MP-AES-eBook.pdf.
- Agilent Technologies. 2015. Sistema ICP-MS de triple cuadrupolo 8800. [Versión electrónica] Recuperado de: <https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5991-0079ES.pdf>.
- Arellano, V. M., García, A., Barragán, R.M., Izquierdo, G., Aragón, A., Pizano, A., 2000. A conceptual model of the Los Humeros (México), geothermal reservoir in its natural state. En: Proceedings World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28-June 10. International Geothermal Association, 2503-2509.
- Arnórsson, S., Stefansson, A., Bjarnason, J. ö. 2007. Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 65(1): 259-312.
- Barberi, F., Carapezza, M. L., Ranaldi, M. 2011. Le risorse geotermiche di alta, media e bassa entalpia. ResearchGate [Imagen digital]. Recuperado de <https://www.researchgate.net/publication/255700816>.
- Barra, Leonel. 2004. Curso Gestión operacional de aguas subterráneas. Universidad de Chile, Santiago de Chile.
- Belkhir, L., Boudoukha, A., Mouni, L., Baouz, T., 2010. Multivariate statistical characterization of groundwater quality in Ain Azel plain, Algeria: African. Journal of Environmental Science and Technology, 4(8): 526-534.
- Bense, V. F., Gleeson, T., Loveless, S.E., Bour, O., Scibek, J., 2013. Fault zone hydrogeology. Earth-Science Reviews, 171-172.
- Bernard-Romero, R. A., Taran, Y. A., Pennisi, M. 2010. Geochemistry of boron in fluids of Los Humeros and Los azufres hydrothermal systems, Mexico. En: Proceedings of the 13th International Conference on Water-Rock Interaction, 145-148.
- Boik R. J., Shirvani A., 2009. Principal components on coefficient of variation matrices. Statistical Methodology, 6(1): 21-46.
- Calcagno, P., Evanno, G., Trumpy, E., Gutiérrez-Negrín, L. C., Macías, J. L., Carrasco-Núñez, G., Liotta, D., 2018. Preliminary 3-D geological models of Los Humeros and Aocolco geothermal fields (Mexico) – H2020 GEMex Project. Advances in Geosciences, 45: 321–333.
- Campos-Aranda, D. F. 1998. Procesos del ciclo hidrológico. (3ra ed.) UASLP, San Luis Potosí.

- Carrasco-Núñez, G., Branney, M. J., 2005. Progressive assembly of a massive layer of ignimbrite with a normal-to-reverse compositional zoning: the Zaragoza ignimbrite of central Mexico. *Bulletin of Volcanology*, 68(1): 3.
- Carrasco-Núñez, G., Siebert, L., Díaz-Castellón, R., Vázquez-Selem, L., Capra L., 2010. Evolution and hazards of a long-quiescent compound shield-like volcano: Cofre de Perote, Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 197(1-4): 209-224.
- Carrasco-Núñez, G., Hernández, J., De León, L., Dávila, P., Norini, G., Bernal, J. P., Jicha, B., Navarro, M., López-Quiroz, P., 2017. Geologic map of Los Humeros volcanic complex and geothermal field, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Terra Digitalis*, 1(2): 1-11.
- Carrillo-Bravo, J., 1961. Geología del anticlinorio Huizachal-Peregrina al NW de Ciudad Victoria, Tamaulipas. *Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 3: 1-98.
- Cedillo-Rodríguez, F. 1985. Estudio geohidrológico en el área Los Humeros-Las Derrumbadas, Morelia, Mich. CFE. Resumen inédito.
- Cedillo-Rodríguez, F., 2000. Hydrogeologic model of the geothermal reservoirs from Los Humeros, Puebla, Mexico. En: *Proceedings World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan, May 28-June 10. International Geothermal Association*, 1639-1644.
- Comisión Federal de Electricidad. 2014. Estudio Geohidrológico en el Campo Geotérmico de los Humeros, Pue. Informe Inédito: Autor.
- Clark, I. D., Fritz, P. 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. CRC Press, Florida.
- Collazo-Caraballo, M. P., Montañó-Xavier, J. 2012. Distribución vertical del agua subterránea [Imagen digital]. Recuperado de http://www.mgap.gub.uy/sites/default/files/multimedia/manual_de_agua_subterranea-ilovepdf-compressed.pdf.
- Davis, J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- De Pietri D., Dietrich P., Mayo P., Carcagno A., De Titto E., 2013. Indicadores de accesibilidad geográfica a los centros de atención primaria para la gestión de inequidades. *Rev Panam. Salud Publica*, 34(6): 452–60.
- Diario Oficial de la Federación (DOF). 2016. Acuerdo por el que se da a conocer el resultado de los estudios técnicos de aguas nacionales subterráneas del acuífero Perote-Zalayeta, clave 3004, en el Estado de Veracruz de Ignacio de la Llave, Región Hidrológico-Administrativa Golfo Centro. México: Secretaría de Gobernación. Recuperado de https://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5426550.
- Diario Oficial de la Federación (DOF). 2019. PROY-NOM-127-SSA1-2017, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano -límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para

su potabilización. México: Secretaría de Salud. Recuperado de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5581179&fecha=06/12/2019.

Domenico, P. A., Schwartz, F. W. 1997, Physical and chemical hydrogeology. (2da ed.) John Wiley & Sons, New York. pp. 506.

Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Greenberg, A. E., & Franson, M. A. H. 1998. Standard methods for the examination of water and wastewater. (20th ed.) American Public Health Association, Washington, DC.

Fagundo-Castillo, J. R., González-Hernández, P., 2004. Aguas naturales, minerales y mineromedicinales. En Contribuciones al desarrollo de la hidrogeoquímica (pp. 12). Cuba: Geotech.

Faure, G., Mensing, T.M. 2005. Mixing Theory. En: John Wiley and Sons (Eds.), Isotopes, Principles and Applications. (3rd ed.). Inc. Hoboken, New Jersey. pp. 928.

Ferriz, H., Mahood, G. A., 1984. Eruption rates and compositional trends at Los Humeros Volcanic Center, Puebla, Mexico. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 89 (B10), 8511–8524.

Freeze, R. A., Cherry, J. A. 1979. Groundwater. (1st ed.) Prentice Hall, New Jersey.

García-Gutiérrez, A., 2009. Estado térmico inicial del campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. Geotermia, 22(1): 59-69.

Garduño-Monroy, V.H., Romero-Ríos, F., Torres-Hernández, R., 1985. Estudio estructural y de teledetección en la región de Libres-Oriental (Puebla-Veracruz). Comisión Federal de Electricidad. Informe interno 12/85, 22 p.

Giggenbach, W.F. (1991). Chemical techniques in geothermal exploration. In Applications of geochemistry in geothermal reservoir development, (Ed) D'Amore, United Nations Institute for Training and Research, USA, Pub., 1991, 119-144.

Gómez-Opazo, C., Flores, H. R., Kwok, L. H., 2004. Obtención de micronutrientes de boro de liberación lenta. Revista Metalúrgica UTO, 5: 36-41.

González-Partida, E., Tello-Hinojosa, E., Pal-Verma, M., 2001. Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. Ingeniería Hidráulica en México, 16(2): 185-194.

Gonzalo-Tejero, I. (s. f.). Representación del ciclo hidrológico [Imagen digital]. Recuperado de <http://lan.inea.org:8010/web/materiales/web/riego/anuncios/trabajos/webs/IV%C3%A1n%20Gonzalo%20Tejero/los%20acu%C3%A1feros%20de%20la%20provincia%20de%20Puebla.html>.

Gutiérrez-Negrín, L. C., Izquierdo-Montalvo, G., 2010. Review and update of the main features of the Los Humeros Geothermal Field, Mexico. Proceedings World Geothermal Congress, Bali, Indonesia. International Geothermal Association, 34(25-29): 1-7.

- Gutiérrez-Negrín, L. C., 2019. Current status of geothermal-electric production in Mexico. 2nd International Geothermal Conference. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 249 (2019) 012017IOP. doi:10.1088/1755-1315/249/1/012017.
- Holland, M., Witthüser, K.T., 2009. Geochemical characterization of karst groundwater in the Cradle of Humankind World Heritage Site, South Africa: *Environmental Geology*, 57: 513-524.
- Horacio-López, R. 2004. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte. (Trabajo de fin de grado. Universidad Nacional de San Luis, San Luis). Recuperado de http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap1_2.pdf.
- Huang, Y.C., Wu, T.N., Cheng, P.J., 2005, Characterization of groundwater quality by multivariate statistical analysis: an example from Kaohsiung County, Taiwan, en Mathew K., Nhapi I. (eds.), *Water and Wastewater Management for Developing Countries, WAMDEC 2004*: London, IWA Publishing, Water and Environment Management Series, 39-49.
- International Energy Agency.2020. Renewables 2019: Market analysis and forecast from 2019 to 2024. Recuperado de <https://www.iea.org/reports/renewables-2019>.
- Instituto Geológico y Minero de España. 1985a. Análisis metodológico de las técnicas geoquímicas empleadas en prospección geotérmica. Madrid: Autor.
- Instituto Geológico y Minero de España. 1985b. Calidad y contaminación de las aguas subterráneas en España. Madrid: Autor.
- Instituto Geológico y Minero de España. 2002. Isótopos ambientales en el ciclo hidrológico. Madrid: Autor.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática. 2000. Diccionario de datos climáticos ESCALAS 1:250 000 Y 1:1 000 000. Aguascalientes, México: Autor.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. 2011. Unidades Climáticas de Estados Unidos Mexicanos [Mapa]. Escala 1:1 000 000. Proyección cónica conforme de Lambert. Aguas Calientes: Autor.
- Jorden, J.R., Campbell, F.L., 1984. Well logging I—rock properties, borehole environment, mud and temperature logging, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, SPE: New York, Dallas.
- Kaiser, H.F., 1960. The application of electronic computers to factor analysis. *Educational and Psychological Measurement*, 20: 141-151.
- Kakihana, H., Kotaka, M., Satoh, S., Nomura, M. and Okamoto, M., 1977. Fundamental studies on the ion exchange separation of boron isotopes. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50: 158-163.
- Kanade, S.B., Gaikwad, V.B., 2011. A Multivariate Statistical Analysis of Bore Well Chemistry Data-Nashik and Niphad Taluka of Maharashtra, India: *Universal Journal of Environmental Research and Technology*, 1(2): 193-202.

- Kendall, C., McDonell, J. J. (Eds.) 1999. Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier Science, Amsterdam.
- Langmuir, D. 1997, Aqueous environmental geochemistry. Prentice-Hall, New Jersey.
- Ledoux H., Gold C., 2005. An Efficient Natural Neighbour Interpolation Algorithm for Geoscientific Modelling. Developments in Spatial Data Handling, pp.97-108.
- Lejsec, R. J., Del Castillo, G. L., González, M. T., Domínguez, G. A. H., 1978. Interrelación geodinámica del Golfo de México y el Eje Neovolcánico. Sociedad geológica mexicana, 39(2): 77-90.
- López-Ramos, E., 1979. Geología de México, Tomo II. (2da ed.) IPN, Ciudad de México.
- Maderey-Rascón, L. E. 2005. Principios de hidrogeografía estudio del ciclo hidrológico. UNAM, Ciudad de México. Recuperado de <http://www.publicaciones.igg.unam.mx/index.php/ig/catalog/view/27/27/80-1>
- Marschall, H., Foster, G. (Eds.). 2018. Advances in isotope geochemistry boron isotopes the fifth element. Springer, Göttingen.
- Martín-Sánchez, M., Calvo-Pérez, M., García -Collantes, M. A., García-García, E., Morcillo-Ortega, J. G., Reyero-Cortina, J. G., Vidal-Fuentes, M. P. 2006. Escorrentía subterránea. Recuperado de http://webs.ucm.es/info/diciex/proyectos/agua/esc_sub_distribucion_agua.html.
- Martínez-Cruz, G., García Osornio, A., Hernández-Palacios, V. O., Ramírez-Salgado, M. del Rosario. 2019. Manual de conductividad de electrolitos. UNAM, Ciudad de México.
- Muir, J. M., 1936. Geology of the Tampico region, Mexico: Tulsa, American Association of Petroleum Geologists, Memoir. 280 p.
- Nicholson, K. 1993. Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques. Springer Science y Business Media.
- Norini, G., Gropelli, G., Sulpizio, R., Carrasco-Núñez, G., Dávila-Harris, P., Pellicoli, C., Zucca, F., De Franco R., 2015. Structural analysis and thermal remote sensing of the Los Humeros volcanic complex: implications for volcano structure and geothermal exploration. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 301: 221-231.
- Olivas, R. M., 1953. Influencia del macizo de Teziutlán sobre los sedimentos Mesozoicos y Terciarios, y posibilidades petrolíferas de estos. Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros, 5(5-6), 167-176.
- Pérez-Méndez, N. 2017. Estudio regional del Campo Volcánico de la Cuenca Serdán –Oriental a través de métodos potenciales. (Tesis de maestría). Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., San Luis Potosí.

- Pérez-Montiel, H. 2014. Física general. (4ta ed.) Patria, Ciudad de México.
- Pérez-Parra, J.A., (Eds.) 1981. Manual de tratamiento de aguas. Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Picarro. (2020). Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS). Recuperado de <https://www.picarro.com/company/technology/crds>.
- Pinti, D. L., Clara-Castro, M., López-Hernández, A., Han, G., Shouakar-Stash, O., Hall, C. M., Ramírez-Montes, M., 2017. Fluid circulation and reservoir conditions of the Los Humeros Geothermal Field (LHGF), Mexico, as revealed by a noble gas survey. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 333-334: 104-115.
- Portugal E., Izquierdo, G., Barragán R. M., Romero B. I., 2002. Hydrodynamic model of Los Humeros geothermal field, Mexico, based on geochemical, mineralogical and isotopic data. Geofísica Internacional, 41(4): 415-420.
- Rebollo, L. F. 2017. Tipos de acuíferos desde el punto de vista hidráulico [Imagen digital]. Recuperado de https://portal.uah.es/portal/page/portal/GP_EPD/PG-MA-ASIG/PG-ASIG-67044/TAB42351/T3-Clasificaci%F3n%20hidrogeol%F3gica.pdf.
- Ribera-Urenda, F. 2016. Salinidad y aguas subterráneas. En: Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea. (Eds.), Hidrogeología emergente. FCIHS, Barcelona. pp.14.
- Sánchez, F. J. 2017. Hidrología Superficial y Subterránea. Recuperado de <http://hidrologia.usal.es/>.
- Secretaria de Agricultura y Recursos Hidráulicos, 1985. Informe geohidrológico del Valle de Perote, Ver. Informe Inédito: Autor.
- Schoeller H. 1962. Les eaux soubterraines. Masson, Paris.
- Schön, J. H. (Ed.) 2011. Handbook of Petroleum Exploration and Production, volume 8. Elsevier. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/handbook/handbook-of-petroleum-exploration-and-production/vol/8/suppl/C>
- Servicio Geológico Mexicano. 2011. Carta geológico-minera Veracruz, E14-3, Tlaxcala, Puebla y Veracruz (México). Escala 1:50 000. Proyección con forma cónica Lambert. Hidalgo.
- Sistema de información energética. 2020. Evolución de la capacidad instalada por tipo de tecnología 2018-2032 (Megawatts), México. Recuperado el 20 de enero de 2020, de http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=DIPS_SE_C33_ESP#7s8d6f87#7s8d6f87.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 2001, Principios de análisis instrumental. (5ta Ed.) Mc Graw Hill, Madrid.

- Subyani, A.M., Al-Ahmadi, M.E., 2009, Multivariate Statistical Analysis of Groundwater Quality in Wadi Ranyah, Saudi Arabia: Journal of King Abdulaziz University Earth Sciences, 21(2): 29-46.
- Tarback, E. J., Lutgens, F. K., y Tasa, D. 2005. Ciencias de la Tierra. (8va ed.) Pearson, Madrid.
- Thermo Scientific. 2010. NEPTUNE Plus Multicollector ICPMS [Versión electrónica] Recuperado de: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/brochures/BR-30197-ICP-MS-NEPTUNE-Plus-MC-BR30197-EN.pdf>.
- Todd, D.K. 1980 Groundwater Hydrology. 2nd edition, John Wiley, New York, 535 pp.
- Truesdell, A. H., y White, D. E., 1973. Production of superheated steam from vapor-dominated geothermal reservoirs. Geothermics, 2(3-4): 154-173.
- Vélez-Otálvaro, M. V. 1999. Hidráulica de aguas subterráneas. (2da ed.) Universidad Nacional de Colombia, Medellín.
- Villarello, J. D., 1910. Circulación subterránea del agua por diaclasas o cavidades supercapilares. Sociedad Geológica Mexicana, 7: 31.
- White, W. 2013. Geochemistry. Wiley-Blackwell, New York.
- Yáñez-García, C., y García-Durán, S., 1982. Exploración de la región geotérmica Los Humeros-Las Derrumbadas, estados de Puebla y Veracruz. Comisión Federal de Electricidad, 9-96.
- Younger, P. L. 2007. Groundwater in the environment: an introduction. Blackwell Publishing, Oxford.
- Zapotitla-Román, J. 2011. Precursores de protones relativistas solares por análisis digital de señales utilizando transformada wavelet y análisis de componentes principales: México, DF. Tesis de Licenciatura en ingeniería geofísica. Universidad Nacional Autónoma de México.