

**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**

**Compuestos orgánicos en aguas subterráneas: trazadores de la
actividad hidrotermal en el sistema geotérmico de Los
Humeros**

Tesis

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

Presenta:

Brenda Estela García Sánchez

Ensenada, Baja California, México
2020

Tesis defendida por
Brenda Estela García Sánchez
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Thomas Günter Kretschmar Steinle
Co-director de tesis

Dr. Juan Ignacio Sánchez Avila
Co-director de tesis

Dra. Rufina Hernández Martínez

Dr. Efraín Gómez Arias

Dr. Loïc Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer



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

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

“Curiosity is an everlasting flame that burns in everyone's mind. It makes me get out of bed in the morning and wonder what surprises life will throw at me that day. Curiosity is the passion that drives us through our everyday lives. We have become explorers and scientists with our need to ask questions and to wonder”.

Clara Ma

Resumen de la tesis que presenta **Brenda Estela García Sánchez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales.

Compuestos orgánicos en aguas subterráneas: trazadores de la actividad hidrotermal en el sistema geotérmico de Los Humeros

Resumen aprobado por:

Dr. Thomas Günter Kretschmar Steinle
Co-director de tesis

Dr. Juan Ignacio Sánchez Avila
Co-director de tesis

El objetivo de este trabajo fue evaluar si en el campo geotérmico de Los Humeros (CGLH), en Puebla, se producen compuestos orgánicos y si estos pueden ser utilizados como indicadores de actividad hidrotermal. Para esto, se realizó la determinación analítica por SPE-GC-MS de los compuestos orgánicos presentes en los fluidos geotérmicos del CGLH y en el agua subterránea de los acuíferos aledaños al campo: Perote-Zalayeta y Libres-Oriental. Se identificaron 67 compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles de 13 familias de compuestos. Con el Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC) y la Distribución Molecular de los alcanos, se determinó que los alcanos se producen por abiogénesis y termogénesis en el CGLH. La Distribución Molecular de los alcanos indicó que estos compuestos producidos por actividades biológicas son los de mayor presencia en las aguas subterráneas de los acuíferos. En la literatura se ha reportado que el decano y dodecano no son típicos en la composición biogénica y pueden provenir de un origen abiogénico o termogénico, es por esto que se infiere que estos compuestos se originan en el CGLH y su presencia en las aguas subterráneas del acuífero de Perote-Zalayeta sugiere una interacción con fluidos hidrotermales. El ÍPC de muestras del acuífero de Perote-Zalayeta también sugiere un aporte hidrotermal. Las actividades antropogénicas que se realizan en la región de estudio también pueden influir en la composición de los compuestos identificados. Con las pruebas de hipótesis de F-Fisher y t-Student se determinó que el contenido de decano y de dodecano en los fluidos geotérmicos del CGLH tiene una similitud con el contenido del acuífero de Perote-Zalayeta. El alto contenido de compuestos orgánicos con oxígeno indica que el acuífero de Libres-Oriental tiene un importante aporte por actividad de bacterias o antropogénica.

Palabras clave: Campo geotérmico de Los Humeros, geoquímica orgánica, sistemas hidrotermales, SPE, GC-MS

Abstract of the thesis presented by **Brenda Estela García Sánchez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Sciences in Earth Sciences with orientation in Environmental Sciences

Organic compounds in groundwaters: tracers of hydrothermal activity in the Los Humeros geothermal system

Abstract approved by:

Dr. Thomas Günter Kretzschmar Steinle
Thesis co-director

Dr. Juan Ignacio Sánchez Avila
Thesis co-director

The aim of this work was to evaluate if in the Los Humeros geothermal field (LHGF), in Puebla, organic compounds are produced and if they can be used as indicators of hydrothermal activity. For this, the organic composition of geothermal fluids of the LHGF and groundwater of the surroundings aquifers (Perote-Zalayeta and Libres-Oriental) was determined by SPE-GC-MS. Sixty-seven volatile and semi-volatile organic compounds were identified, pertaining to 13 families of homologues. Using the Carbon Preference Index (CPI) and the Molecular Distribution of alkanes, it was determined that this family is produced by abiogenesis and thermogenesis in the LHGF. The Molecular Distribution of alkanes indicated that, in the groundwater of the aquifers. It has been reported in the literature that decane and dodecane are not typical in biogenic composition and they may have an abiogenic or thermogenic origin. Therefore, it is inferred that these compounds occur in the LHGF, and their presence in the groundwater of the Perote-Zalayeta aquifer suggests that there is an interaction with hydrothermal fluids. The CPI of samples from the Perote-Zalayeta aquifer also suggests a hydrothermal input. Anthropogenic activities developed in the studied region may also influence the composition of the identified compounds. F-Fisher's and t-Student's hypothesis tests determined that the decane and dodecane content in the geothermal fluids of the LHGF has a similarity to the content of the Perote-Zalayeta aquifer. The high content of oxygen bearing organic compounds indicates that the Libres-Oriental aquifer has an important contribution due to bacteria or anthropogenic activity.

Keywords: Los Humeros geothermal field, organic geochemistry, hydrothermal systems, SPE, GC-MS

Dedicatoria

Este trabajo y todo mi esfuerzo son dedicados a la hermosa memoria de mi amado hermano, Lalo. Fuiste lo mejor que ocurrió en mi vida y a quién más amaré, mano. Este trabajo es por ti, te amo.

Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE) por darme la oportunidad de contribuir a la Ciencia. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado durante dos años de mi maestría (N° becario: 770942).

Al Proyecto de Cooperación México Europa para la Investigación de Sistemas Geotérmicos Mejorados y Sistemas Geotérmicos Super Calientes (GEMex) por el apoyo económico para la realización del proyecto N° 268074.

En especial a mis co-directores Dr. Juan Ignacio Sánchez Avila y Dr. Thomas Günter Kretschmar Steinle por su colaboración, asesoría, revisiones, conocimiento y harta paciencia durante la realización de este trabajo. Gracias por haber creído en mí y aceptarme como alumna. Gracias Dr. Thomas por todo el apoyo que buscó y me brindó. Gracias Dr. Ignacio por motivarme a dar lo mejor de mí y darme los empujones que necesitaba.

A los miembros del comité revisor de este trabajo de investigación: Dra. Rufina Hernández Martínez, Dr. Efraín Gómez Arias y Dr. Loïc Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer por sus importantes contribuciones y sugerencias para mejorar este trabajo, además de la paciencia que me brindaron. Gracias Dr. Efraín por su asesoría en parte de la realización de este trabajo.

En especial, al Dr. Marco Antonio García Zárate por su disposición y por haber dedicado gran parte de su tiempo para enseñarme y guiarme en parte de la realización de este trabajo.

A todos los investigadores que fueron mis maestros en el posgrado, gracias por compartir tanto conocimiento.

Al Centro Mexicano para la Innovación en Energía Geotérmica (CEMIEGeo) por permitirme utilizar el equipo analítico y material necesarios para la realización de este trabajo de tesis.

A las técnicas Biol. Belinda Sandoval, M.C. Margarita Martínez, y M.C. Ana Karina Espinosa por su apoyo y asesoría.

Al personal Técnico de la Comisión Federal de Electricidad que opera en el campo geotérmico de Los Humeros, por su atención, asesoría y disponibilidad prestadas.

Al Ing. Julio Cañas y al Dr. Reneé González por guiarme y apoyarme durante el trabajo de campo para la realización de esta investigación.

A todos mis compañeros de generación y otras generaciones, a mis nuevos amigos de Ciencias de la Tierra, en especial a: Rosaisela Leija, Michel Vara; gracias por ser mis maestras y amigas, por tenerme paciencia, recordarme todo, gracias por todas las bonitas aventuras que tuvimos, por su importante motivación, y

gracias por disfrutar el aburrirnos juntas (como dijo Rossi), ¡las quiero mucho!. También quiero agradecer especialmente a: Sebastián Jurado, Abigail Vera, Miguel Pérez, Abraham Martínez, gracias por las risas, los buenos momentos, su vibra, por compartir su conocimiento conmigo, por explicarme hasta que entienda y por ayudarme de muchas maneras.

En especial a mi madre, mi padre y mis hermanas por apoyarme de todas las formas posibles, por soportarme y sostenerme en todos los momentos difíciles durante la realización de mi maestría. ¡Los amo!

Al Ing. Alfonso Hernández y al Ing. Alfredo Treviño por guiarme y motivarme para aplicar a la maestría.

En especial a mi amigo Nelson Reynoso, por haber estado siempre conmigo en todos los momentos que necesité a un amigo, gracias por haberme sostenido, por apoyarme, escucharme por tanto tiempo, por preocuparte por mí. Gracias por tu amistad incondicional.

A mi amigo Alejandro Raffaelle, por sus consejos académicos.

En especial a mis amigas Patricia Tovías, Laura Gallegos, Ana Laura Treviño e Ivonne Saldivar, por su apoyo, palabras y motivación, por creer y hacerme creer en mí. ¡Las quiero mucho!

A mis queridos amigos Melissa Vargas y José Santoyo, por alegrarme y hacer que en mis días nunca falten las risas. ¡Los quiero mucho!

Me disculpo si olvidé mencionar a alguien.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	xii
Lista de tablas.....	xix
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Descripción del área de estudio	3
1.1.1 Localización	3
1.1.2 Marco geológico	4
1.1.2.1 Procesos eruptivos y formación de la caldera Los Humeros	6
1.1.3 Hidrogeología	8
1.1.3.1 Clima	11
1.1.4 Suelos	12
1.1.5 Geoquímica del sistema geotérmico de Los Humeros	13
1.2 Antecedentes	16
1.2.1 Sistema geotérmico y composición química	16
1.2.2 Compuestos orgánicos disueltos	17
1.2.3 Propiedades químicas	19
1.2.4 Distribución de los compuestos orgánicos	20
1.2.5 Compuestos orgánicos de origen hidrotermal y no hidrotermal	23
1.2.5.1 Origen biogénico	23
1.2.5.2 Origen abiogénico	24
1.2.5.3 Origen termogénico	25
1.2.5.4 Origen mixto	26
1.2.6 Estudios previos en sitios hidrotermales	27
1.2.6.1 Sistema hidrotermal Rainbow (dorsal Mesoatlántica)	28
1.2.6.2 Sistema hidrotermal Lost City (dorsal Mesoatlántica)	28
1.2.6.3 Sistema hidrotermal en Isla Vulcano (Italia)	28
1.2.6.4 Caldera Uzon y campo geotérmico Mutnovskii (Rusia)	29

1.2.6.5 Otras determinaciones en sitios termales terrestres	30
1.2.6.6 Volcán “El Chichón” (México)	31
1.2.7 Muestreos de pozos de agua subterránea en el campo geotérmico de Los Humeros y zonas aledañas	34
1.2.8 Técnicas analíticas para el análisis de compuestos orgánicos disueltos en fluidos hidrotermales	34
1.2.8.1 Extracción en Fase Sólida (SPE)	35
1.2.8.1.1 Tipo de adsorbente	36
1.2.8.2 Control de calidad en la determinación de compuestos orgánicos	37
1.2.9 Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC- MS)	38
1.2.9.1 Cromatografía de Gases	38
1.2.9.2 Espectrometría de Masas	40
1.3 Justificación	43
1.4 Hipótesis	44
1.5 Objetivos	44
1.5.1 Objetivo general	44
1.5.2 Objetivos específicos	44
 Capítulo 2. Metodología	
2.1 Selección de sitios de interés	46
2.2 Trabajo de campo	46
2.2.1 Equipos, materiales y sustancias químicas	46
2.2.2 Colección, almacenamiento y preservación de muestras	48
2.2.2.1 Colección de aguas subterráneas	48
2.2.2.1.1 Almacenamiento y preservación de las muestras	49
2.2.2.2 Colección de aguas de (maares)	51
2.2.2.3 Colección de fluidos de pozos geotérmicos	51
2.2.3 Parámetros de campo	53
2.2.3.1 Calibración de equipo	54
2.2.3.2 Determinación experimental de la alcalinidad	54
2.3 Determinación analítica de compuestos orgánicos disueltos en aguas y fluidos geotérmicos	57
2.3.1 Equipos, materiales y sustancias químicas	57
2.3.2 Preparación de muestras por Extracción en Fase Sólida (SPE)	58

2.3.2.1	Técnica de SPE aplicada	58
2.3.2.2	Limpieza de equipo y material	61
2.3.3	Controles de calidad	61
2.3.3.1	Preparación de soluciones para el control de calidad	61
2.3.3.2	Secuencias	62
2.3.4	Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)	62
2.3.4.1	Metodología experimental	62
2.3.4.2	Limpieza de equipo y material	65
2.3.5	Adquisición y procesado de datos analíticos para análisis non-target	66
2.3.5.1	Contenido relativo	68
2.4	Análisis de aniones y cationes	68
2.5	Análisis estadísticos	68
2.5.1	Pruebas de hipótesis	69
2.5.2	Análisis de Componentes Principales (ACP)	70
2.6	Identificación de las fuentes de compuestos orgánicos	71
2.6.1	Distribución molecular de alcanos e Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC)	71

Capítulo 3. Resultados

3.1	Resultados de trabajo en campo	72
3.1.1	Parámetros de campo	76
3.1.1.1	Altitud y elevación	76
3.1.1.2	Temperatura	77
3.1.1.3	Conductividad eléctrica	78
3.1.1.4	Potencial de óxido-reducción (ORP)	80
3.1.1.5	Potencial de hidrógeno (pH)	82
3.1.1.6	Alcalinidad	84
3.2	Resultados de la determinación de compuestos orgánicos	86
3.2.1	Compuestos orgánicos y familias identificadas	86
3.2.2	Frecuencias de identificación	88
3.2.3	Contenido relativo	95
3.2.4	Distribución de compuestos orgánicos	98
3.2.4.1	Distribución de alcanos	99
3.2.4.2	Distribución de alcoholes	101
3.2.4.3	Distribución de aldehídos	103

3.2.4.4 Distribución de alquenos	105
3.2.4.5 Distribución de cicloalcanos	107
3.2.4.6 Distribución de compuestos orgánicos aromáticos	109
3.2.4.7 Distribución de compuestos orgánicos con azufre	112
3.2.4.8 Distribución de compuestos orgánicos con halógenos	114
3.2.4.9 Distribución de compuestos orgánicos poliaromáticos	116
3.2.4.10 Distribución de terpenos	118
3.2.4.11 Distribución de otras familias	120
3.3 Resultados de la determinación de compuestos inorgánicos	121
3.4 Resultados de análisis estadísticos	121
3.4.1 Resultados de las pruebas de hipótesis F-Fisher y t-Student	122

Capítulo 4. Discusión

4.1 Metodología	130
4.1.1 Muestreo de fluidos en campo: compuestos orgánicos exógenos	130
4.1.2 Metodología analítica: SPE-GC-MS	131
4.1.3 Identificación de compuestos orgánicos: adquisición non-target y parámetro de identificación	131
4.2 Compuestos orgánicos con oxígeno (alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y terpenos)	134
4.2.1 Reacciones y fuentes en el CGLH	135
4.2.2 Reacciones, movilidad y fuentes en fluidos no hidrotermales	137
4.2.2.1 Reacciones y fuentes en maares	138
4.2.2.2 Reacciones y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta	138
4.2.2.3 Reacciones y fuentes en el acuífero de Libres-Oriental	139
4.3 Compuestos orgánicos con nitrógeno	140
4.3.1 Reacciones, movilidad y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta	140
4.4 Compuestos orgánicos con halógenos	141
4.4.1 Reacciones, movilidad y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta y en el acuífero de Libres-Oriental	141
4.5 Compuestos orgánicos con azufre	143
4.5.1 Reacciones y fuentes en el CGLH	143
4.5.2 Reacciones, movilidad y fuentes fluidos no hidrotermales	145
4.6 Cicloalcanos	146
4.6.1 Reacciones y fuentes en el CGLH	146
4.6.2 Reacciones y fuentes en fluidos no hidrotermales	146

4.7	Alquenos	147
4.7.1	Reacciones y fuentes en el CGLH	147
4.7.2	Reacciones, movilidad y fuentes en fluidos no hidrotermales	149
4.7.2.1	Reacciones y fuentes en maares	149
4.7.2.2	Reacciones y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta y en el acuífero de Libres-Oriental	149
4.8	Compuestos orgánicos aromáticos y poliaromáticos	150
4.8.1	Reacciones y fuentes de aromáticos en el CGLH	150
4.8.2	Reacciones, movilidad y fuentes de aromáticos en fluidos no hidrotermales	153
4.8.2.1	Reacciones y fuentes de aromáticos en maares	154
4.8.2.2	Reacciones y fuentes de aromáticos en el acuífero de Perote-Zalayeta ..	155
4.8.2.3	Reacciones y fuentes de aromáticos en el acuífero de Libres-Oriental	155
4.8.3	Reacciones y fuentes de poliaromáticos en el CGLH	157
4.8.4	Reacciones y fuentes de poliaromáticos en fluidos no hidrotermales	159
4.9	Alcanos	160
4.9.1	Distribución molecular de alcanos en CGLH	163
4.9.2	Distribución molecular de alcanos en maares	165
4.9.3	Distribución molecular de alcanos en el acuífero de Perote-Zalayeta	166
4.9.4	Distribución molecular de alcanos en el acuífero de Libres-Oriental	168
4.9.5	Índice de preferencia del carbono en el CGLH y en otros sitios hidrotermales	169
4.9.6	Índice de preferencia del carbono en el CGLH y en el acuífero de Perote-Zalayeta	172
4.10	Compuestos orgánicos en aguas subterráneas: trazadores de la actividad hidrotermal en el sistema geotérmico de Los Humeros	175
4.10.1	Compuestos orgánicos trazadores	175
4.10.2	Conexión entre el CGLH y las aguas subterráneas	177
4.10.3	Complemento: observaciones ambientales	182
Capítulo 5 . Conclusiones		
5.1	Recomendaciones	186
Literatura citada		189
Anexos		199

Lista de figuras

Figura	Página
1 Ubicación del campo geotérmico Los Humeros	4
2 Mapa geológico de la caldera de Los Humeros (izquierda), presentando fallas, estructuras principales y pozos geotérmicos perforados en el CGLH (círculos blancos representan los pozos geotérmicos, ampliación de fallas en imagen derecha). Modificado de Carrasco-Nuñez et al. (2017)	6
3 Horizontes permeables. Modificada de Arellano et al. (2003)	10
4 Acuíferos que recargan al sistema geotérmico de Los Humeros, y corrientes de agua en área de estudio. Elaborado con datos de INIFAP-CONABIO, 2001; INEGI, 2014a-h; 2015a-d	11
5 Edafología del área de la caldera Los Humeros y zonas aledañas, y delimitación de acuíferos que recargan al sistema geotérmico de Los Humeros. Elaborado con datos de INIFAP-CONABIO, 2001; INEGI, 2014a-h; 2015a-d	13
6 Procedimiento para la Extracción en Fase Sólida (SPE): A) Selección del tipo de tipo de cartucho (adsorbente) de acuerdo a los analitos de interés y adición de solvente (s) para la activación y acondicionamiento de cartucho para SPE. B) Adición de muestra acuosa al cartucho para el aislamiento de los analitos de su matriz. C) Paso adicional: lavado de columna de cartucho, con solvente para eliminar impurezas remanentes de la matriz. D) Adición de solvente con polaridad similar a la de los analitos para conseguir su desorción de la columna. Círculos= solvente; cuadrados= matriz; triángulos= impurezas; hexágonos= analitos de interés. Modificado de Sigma-Aldrich (1998)	36
7 Esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases. Modificado de Agilent Technologies (2002)	39
8 Izquierda: Cromatograma de tipo Corriente Iónica Total (CIT), representa todos los picos cromatográficos (compuestos orgánicos) que conforman la señal detectada por el equipo. Compuestos orgánicos: A) Estireno. B) Benzaldehído. C) Decano. D) Nonanal. E) Dodecano. F) Tridecano. G) Tetradecano. H) Tridecanol. I) Hexadecano. J) Octadecano. Derecha: Espectro de masas del ion decano (pico con letra C); los picos representan el patrón de fragmentación del compuesto al haber sido ionizado con 70 eV. K) Pico base: el fragmento de mayor abundancia. L) Ion molecular: representa la masa aproximada de la molécula ionizada	40
9 Esquema de los componentes de espectrómetro de masas con analizador de cuadrupolo simple. Modificado de Gary (2009)	43
10 Colección y preservación de muestras: A) Purgado de tuberías de los pozos de agua subterránea. B) Almacenamiento de muestra sin filtrar, para la determinación de	50

	compuestos orgánicos. C) Almacenamiento de muestra sin filtrar, para la determinación de alcalinidad. D) Filtrado de muestra. E) Almacenamiento de muestra filtrada (procedimiento para la determinación de aniones y cationes). F) Acidificación de la muestra filtrada (cationes)	
11	Colección y preservación de muestras: A) Maar Atexcac. B) Maar Alchichica. C) Colección de muestra de agua en Maar Alchichica	51
12	Configuración para el enfriamiento de vapor y el muestreo de condensado de vapor. Los números en la figura corresponden al método descrito anteriormente: A) Purgado de tubería. B) Conexión entre la válvula de tubería de vapor y el doble serpentín de enfriamiento. C) Enfriamiento y condensado de vapor, utilizando recipientes con suficiente hielo. D) Recolección de condensado de vapor. E) Almacenamiento de muestra para determinación de compuestos orgánico	52
13	Equipo para medición de parámetros: A) Equipo multiparamétrico para medición de pH, conductividad eléctrica y ORP. B) Estándares utilizados para la calibración del electrodo de pH. C) Estándares utilizados para la calibración del electrodo de conductividad eléctrica. D) Electroodos para medición de pH y conductividad eléctrica. E) Limpieza de electrodo. F) Introducción de electrodos en recipiente con muestra. G) Lectura de mediciones. H) Levantamiento de coordenadas y altitud del sitio de muestreo con equipo GPS	53
14	Procedimientos para la determinación de alcalinidad. A) Medición de alícuota para muestra testigo y muestras para la titulación colorimétrica, utilizando una probeta. C) Acidificación de la muestra utilizando HS_2SO_4 (con indicador de pH previamente añadido). E) Agitación de muestra durante la acidificación hasta su viraje. B) Muestra testigo con $\text{pH} > 4.3$ y < 8.3 (su coloración debe ser amarilla con el indicador añadido) y muestra testigo con $\text{pH} \sim 4.3$ (coloración debe ser salmón con el indicador añadido), y bureta de Mohr con gotero	56
15	Diagrama de trabajo de la Extracción en Fase Sólida realizada en este proyecto	59
16	Materiales y procedimiento para la Extracción en Fase Sólida: A) Acondicionamiento de cartuchos de SPE C-18. B) Cartuchos para SPE C-18. C) Colector de vacío para cartuchos SPE. D) Válvula de conexión a bomba de vacío. E) Matraz de succión de desechos. F) Introducción de la muestra a los cartuchos para SPE C-18. G) Tubos de transferencia de muestra adaptados a cartuchos de SPE. H) Muestras. I) Desorción de muestras purificadas y concentradas	60
17	Procedimiento de concentración por evaporación, y preparación de muestras para la inyección al equipo GC-MS: A) Evaporación de extractos con corriente de gas de nitrógeno. B) Equipo evaporador. C) Salida de la corriente de gas. D) Muestras traspasadas a microvial para la evaporación a sequedad (extracto final 250 μL). E) Microvial (izquierda) e inserto de vidrio (derecha). F) Traspaso con pipeta de Pasteur, del extracto final al inserto dentro de un microvial para su posterior inyección al equipo GC-MS	61
18	Procedimiento para la inyección de muestras en sistema de GC-MS: A) Colocación de bandeja de muestras en la rejilla del equipo (círculo punteado). B) Auto muestreador tomando una fracción de muestra (círculo punteado). C) Auto muestreador	63

	introduciendo fracción de muestra en puerto de inyección del GC (círculo punteado). D) Separación de analitos en Cromatógrafo de Gases (GC). E) Detección de compuestos orgánicos en Espectrómetro de Masas (MS)	
19	Limpieza de material y equipo GC-MS: A) Lavado de agujas de vidrio con solvente de hexano. B) Viales con solvente de hexano para limpieza de jeringa. C) Procedimiento de limpieza de la jeringa del auto muestreador del GC-MS. D) Recipientes con solvente de hexano para limpieza de jeringa del auto muestreador	65
20	Programa de adquisición y procesado de datos, MassHunter Workstation de Agilent. A) Ventana del módulo de adquisición de datos y ajustes de equipos. B) Ventana de resultados y procesado de datos	67
21	A) Localización de los sitios muestreados durante la campaña de noviembre-diciembre del 2018 para este estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	73
22	Altitud de los sitios muestreados. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	77
23	Temperatura de las muestras colectadas. Los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	78
24	Conductividad eléctrica de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	80
25	Potencial óxido-reducción de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	82
26	Potencial de hidrógeno de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	84
27	Alcalinidad de bicarbonatos (HCO_3^-) de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	86

	*Muestra de la zona del acuífero Libres-Oriental; **muestra de la zona del acuífero Perote-Zalayeta	
28	Resumen de hallazgos en la determinación de COrgs en las muestras analizadas. A) Total de tipos de COrgs identificados en cada tipo de muestra analizada. B) Total de familias identificadas en cada tipo de muestra analizada	87
29	Familias de COrgs identificadas en muestras analizadas. A) Número de tipos de COrgs identificados en cada familia B) Frecuencia de familias identificadas por tipo de muestra analizada	89
30	Contenido relativo de familias identificadas en las muestras de fluidos de pozos geotérmicos	96
31	Contenido relativo las familias identificadas en las muestras de agua subterránea y maeres	98
32	A) Distribución de la abundancia de la familia de los alcanos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	100
33	Abundancia de la familia de los alcanos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	101
34	A) Distribución de la abundancia de la familia de los alcoholes en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	102
35	Abundancia de la familia de los alcoholes en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	103
36	A) Distribución de la abundancia de la familia de los aldehídos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	104
37	Abundancia de la familia de los aldehídos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	105
38	A) Distribución de la abundancia de la familia de los alquenos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	106

39	Abundancia de la familia de los alquenos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	107
40	A) Distribución de la abundancia de la familia de los cicloalcanos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	108
41	Abundancia de la familia de los cicloalcanos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	109
42	A) Distribución de la abundancia de la familia de los aromáticos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	111
43	Abundancia de la familia de los aromáticos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	112
44	A) Distribución de la abundancia de la familia de los COrgs con azufre en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	113
45	Abundancia de la familia de los COrgs con azufre en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	114
46	A) Distribución de la abundancia de la familia de los COrgs con halógenos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	115
47	Abundancia de la familia de los COrgs con halógenos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	116

48	A) Distribución de la abundancia de la familia de los poliaromáticos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	117
49	Abundancia de la familia de los poliaromáticos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	118
50	A) Distribución de la abundancia de la familia de los terpenos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	119
51	Abundancia de la familia de los terpenos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero	120
52	A) Distribución del compuesto orgánico decano relacionado estadísticamente entre fluidos geotérmicos, aguas subterráneas y maares. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	126
53	A) Distribución del compuesto orgánico dodecano relacionado estadísticamente entre fluidos geotérmicos, aguas subterráneas y maares. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	127
54	A) Distribución del compuesto orgánico nonanal relacionado estadísticamente entre fluidos geotérmicos, aguas subterráneas y maares. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos	129
55	Distribución molecular promedio de alcanos de fluidos geotérmicos del CGLH (triángulos grises); distribución molecular de alcanos de fluidos de pozos geotérmicos del campo geotérmico de Mutnovskii (estrellas guinda; tomado de Poturay y Kompanichenko, 2019); distribución molecular de alcanos de géiser cerca de la caldera de Uzon (rombos azules, tomado de Poturay y Kompanichenko, 2019)	171
56	ÍPC de familia de alcanos de las muestras 15, 21, 22 y 42. El triángulo gris representa al pozo geotérmico; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan las referencias citadas en el texto	174
57	Resultados de Análisis de Componentes Principales (ACP). Triángulos representan las muestras de pozos geotérmicos. Círculos representan muestras de pozos de agua subterránea. Diamantes representan las muestras de los maares. Color violeta = grupo	178

a; color verde = grupo b; color rojo = grupo c; color azul = grupo d; color gris = sitios de menor varianza	
58 Ubicación de muestras con mayor varianza agrupadas con el Análisis de Componentes Principales	182
59 Cromatogramas de muestras 1 a 11	199
60 Cromatogramas de muestras 12 a 17	200
61 Cromatogramas de muestras 18 a 36	201
62 Cromatogramas de muestras 37 a 42	202
63 Cromatogramas de muestras 43 a 48	203
64 Cromatogramas de muestras 49 a 60	204
65 Cromatogramas de muestras de tipo blanco de método (izquierda) y blanco de control (derecha)	205
66 Distribución molecular de alcanos. A) Muestras del CGLH. B) Muestras de mares	228
67 Distribución molecular de alcanos. C) Muestras del acuífero de Libres Oriental. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta	229
68 Distribución molecular de alcanos. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta	230
69 Distribución molecular de alcanos. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta	231

Lista de tablas

Tabla	Página
1 Clasificación general, tipos de enlace y fórmula general para los compuestos orgánicos (hidrocarburos). Modificado de Chang (2010)	18
2 Propiedades de alcanos. Modificado de Chang (2010)	20
3 Sitios hidrotermales con compuestos orgánicos presentes en la composición de sus fluidos	33
4 Programa de temperaturas del horno del GC	64
5 Características del sistema GC-MS y condiciones de operación	64
6 Pruebas de hipótesis (significancia) aplicadas en este trabajo. Ecuaciones tomadas de Montgomery (2004) y Verma (2005)	70
7 Resultados del levantamiento de los parámetros de campo de los fluidos de los pozos geotérmicos, aguas subterráneas y maeres muestreados durante la campaña de noviembre-diciembre del 2018	74
8 Compuestos orgánicos identificados con un 85% de confianza en su identificación en las muestras tomadas en el periodo noviembre-diciembre 2018 en el campo geotérmico Los Humeros y en las zonas circundantes al campo, y sus características y familia correspondiente	91
9 Parámetros de tendencia central de los fluidos analizados en este estudio	124
10 Resultados de pruebas de hipótesis F-Fisher y t-Student del CGLH, Maeres y acuífero de Perote-Zalayeta	125
11 Resultados de pruebas de hipótesis F-Fisher y t-Student del CGLH, Maeres, acuífero de Perote-Zalayeta y acuífero de Libres-Oriental	125
12 Resultados de análisis non-target de compuestos orgánicos utilizando los parámetros de confianza de identificación de 70 y 85%	133

13	Promedio de elementos mayores (aniones y cationes) por tipo de muestra (fuente)	181
14	Promedio de elementos menores por tipo de muestra (fuente)	181
15	Resultados de la identificación de compuestos químicos de tipo interferencia, en muestras y blancos. Y estándar usado en el blanco de control	206
16	Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de fluidos de 10 pozos geotérmicos (muestras 16-19, y 40-45), del CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018	208
17	Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de agua subterránea (muestras 1, y 6-15) y de maares (muestras 2 y 3), de sitios circundantes al CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018	212
18	Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de agua subterránea (muestras 20-39 y 46-48), de sitios circundantes al CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018	215
19	Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de agua subterránea (muestras 49-60) de sitios circundantes al CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018	219
20	Resultados de análisis de aniones y cationes de muestras analizadas y balance de cargas	224
21	Valores de ÍPC utilizados en discusión de alcanos y construcción de gráfica de ÍPC	225
22	Elementos menores (trazas) en unidades de $\mu\text{g/L}$ (ppbs)	226

Capítulo 1. Introducción

En sistemas hidrotermales y volcánicos, se han identificado compuestos orgánicos (COrgs) de origen hidrotermal y no hidrotermal. (Konn et al., 2009; Kompanichenko et al., 2016). La identificación de los compuestos orgánicos se ha realizado en muestras de fluidos en fase gaseosa y en la fase acuosa (o fase disuelta) (Tassi et al., 2010; McCollom et al., 2015; Kompanichenko et al., 2016). El origen hidrotermal de estos compuestos puede ser de tipo abiogénico, termogénico o mixto, y el origen no hidrotermal corresponde al tipo biogénico, el cual involucra los productos generados por la actividad biológica. La presión, temperatura, y la presencia de agua, minerales y compuestos inorgánicos contribuyen a la generación de COrgs de origen abiogénico en un sistema hidrotermal. La presencia de materia orgánica en un sistema hidrotermal contribuye a la producción de COrgs a partir de procesos de termogénesis. Mientras que la actividad biológica por parte de organismos capaces de vivir en condiciones extremas, como los termófilos, contribuirá con COrgs no hidrotermales de origen biogénico (Welhan 1988; Simoneit et al., 2009; Schreiber et al., 2017). La estructura molecular de los COrgs define su afinidad hacia las diferentes fases. Cuando son expuestos a temperaturas altas, los COrgs pueden volatilizarse, esto es que tienden a distribuirse hacia la fase gaseosa. También, con el aumento de la temperatura los COrgs pueden incrementar relativamente su solubilidad en el agua y así su transporte acuoso a través de áreas permeables, fallas y fracturas, hacia zonas alejadas de su origen hidrotermal se facilita (Simoneit, 1993; Amend et al., 1998; Schwarzenbach et al., 2003). Investigaciones en zonas terrestres con actividad hidrotermal tales como el Centro Volcánico de Taupo (Hirner et al., 1998), Isla Vulcano (Amend et al., 1998), Mutnovskii y Uzon (Kompanichenko et al., 2016), y en zonas marinas, como Rainbow y Lost City (Konn et al., 2009; McCollom et al., 2015) y Lucky Strike (McCollom et al., 2015) reportan el hallazgo en la fase o fracción disuelta de grupos de compuestos (familias) de tipo ácidos carboxílicos, alcanos, aldehídos, alquenos, cicloalcanos, compuestos orgánicos con azufre, hidrocarburos aromáticos y poliaromáticos, organometálicos, entre otros.

El estudio de la composición orgánica en fluidos hidrotermales es una actividad importante para la exploración geoquímica, ya que, la inclusión de los análisis geoquímicos de los compuestos orgánicos generados naturalmente en un sistema hidrotermal y el estudio de su distribución, podrían ayudar a conocer la dinámica y posible influencia de los fluidos del sistema a la región que lo rodea. También podrían ser utilizados de forma complementaria para ayudar a la priorización de zonas con potencial geotérmico. Familias de compuestos orgánicos de los alcanos, aromáticos, compuestos ligados al oxígeno (O), y compuestos ligados al Azufre (S) tales como el tiofeno, han sido detectados en la fracción gaseosa

(fracción volátil) de fluidos geotérmicos y recomendados como geoindicadores en la exploración geotérmica y monitoreo volcánico (Tassi et al., 2005; 2009; 2010).

En México, la información sobre la composición orgánica en fluidos de sistemas hidrotermales es limitada. Hasta el momento sólo se ha caracterizado la fracción gaseosa del sistema geotérmico del volcán El Chichón, en Chiapas. En ese estudio se determinó que las concentraciones de los compuestos orgánicos son relativamente bajas en comparación con los valores típicos para fluidos hidrotermales, pero pueden ser aplicadas a la exploración y caracterización geoquímica (Tassi et al., 2009).

En la presente investigación se consideró importante estudiar la composición orgánica en la fase acuosa porque los fluidos geotérmicos tienen presentes COrgs, y al moverse pueden mezclarse con las aguas subterráneas que recargan al reservorio. Este proceso podría ser aprovechado en la exploración geotérmica. Como modelo de estudio se utilizó el campo geotérmico de Los Humeros (CGLH) y sitios con acceso al agua subterránea del área circundante al campo. El CGLH es operado por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) de México; se ubica en el Estado de Puebla, México, y genera energía eléctrica a partir de la extracción de fluidos almacenados en el sistema geotérmico. El CGLH se localiza dentro del complejo volcánico tipo caldera de Los Humeros que forma parte del Cinturón Volcánico Transversal. Este sistema geotérmico es denominado súper calentado (Romo-Jones et al., 2018) o de tipo vapor-dominante ya que produce fluidos a altas temperaturas entre los 300 hasta los 400°C (Arellano et al., 2003; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010).

Con la intención de evaluar por primera ocasión si existen compuestos orgánicos presentes en la fase acuosa en un sistema geotérmico mexicano y si estos son indicadores adecuados para ser utilizados como un método geoquímico para la exploración geotérmica, este estudio se enfocó en el análisis, detección e identificación de compuestos orgánicos disueltos en las muestras de fluidos de pozos geotérmicos del CGLH y de aguas subterráneas de pozos de agua ubicados en los alrededores de la caldera Los Humeros. Para la identificación de los compuestos orgánicos se emplearon los métodos de Extracción en Fase Sólida (SPE, por sus siglas en inglés), y el análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS, por sus siglas en inglés). La metodología fue adaptada a partir de los métodos reportados por Kompanichenko et al. (2016). El estudio fue complementado con el análisis geoquímico de cationes y aniones y elementos menores.

Este trabajo representa el primer paso para la implementación de la geoquímica orgánica como herramienta exploratoria en un sistema súper-caliente en México. Se ha proporcionado un primer registro

de los hallazgos y vínculos encontrados entre las variables muestreadas. Por lo que se limitó a la determinación química de los compuestos orgánicos. La determinación del origen de estos, corresponde a otro tema de investigación.

1.1 Descripción del área de estudio

1.1.1 Localización

El área de estudio corresponde al campo geotérmico Los Humeros (CGLH) (Figura 1), localizada dentro de la caldera volcánica Los Humeros, y a la zona circundante a la caldera. El campo geotérmico está ubicado al Noreste del Estado de Puebla, a 200 km al Sureste de la Ciudad de México. Sus coordenadas geográficas son: 19°40' latitud N y 97°25' longitud O. Se encuentra en el sector oriental de la Faja Volcánica Mexicana, dentro de la cuenca Libres-Oriental, limitando con los Estados de Veracruz de Ignacio de la Llave y Tlaxcala. La instalación del campo se sitúa a una elevación de ~3000 m s.n.m., y está delimitada por la caldera Los Potreros, la cual forma parte del complejo volcánico tipo caldera Los Humeros (hacia la zona central). Las exploraciones en el área de Los Humeros comenzaron en 1968 con estudios de geofísica, geoquímica y geología. El primer pozo profundo fue perforado en 1982 y la operación comercial del campo geotérmico comenzó en 1990 con la instalación de una unidad de 5 MW (Arellano et al., 2003). Representa el tercer campo geotérmico más importante de México y posee una capacidad instalada de ~118 MW, y hasta el año del 2017, ~94 MW están en operación (Romo-Jones et al., 2018). Dentro del campo se han perforado 50 pozos con una profundidad de hasta ~2800 m s.n.m., de los cuales 25 pozos se encuentran en producción, y 3 son inyectores (Comisión Federal de Electricidad, 2014; Carrasco-Núñez et al., 2017; Romo-Jones et al., 2018).

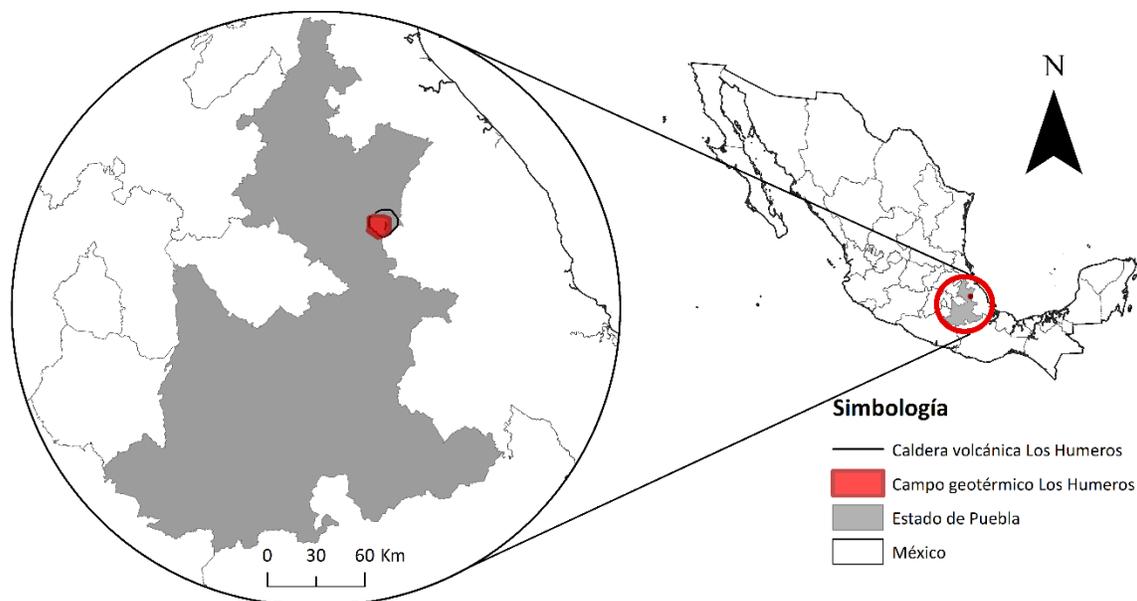


Figura 1. Ubicación del campo geotérmico Los Humeros.

1.1.2 Marco geológico

La Faja Volcánica Mexicana es una región que atraviesa a México de Este a Oeste, y comprende más de 2,000 volcanes, incluidos complejos de caldera y cadenas volcánicas formadas por estratovolcanes, domos volcánicos y grandes campos monogenéticos que incluyen conos de ceniza, maares y fisuras volcánicas que varían en composición desde basáltica hasta riolítica, que han estado activos desde el Mioceno hasta el presente (Carrasco-Nuñez et al., 2017).

La caldera volcánica de Los Humeros es el complejo de tipo caldera activa más grande de la Faja Volcánica Mexicana. El complejo está constituido por la caldera Los Humeros cuya dimensión es de $\sim 15 \times 21$ km, y dentro de la caldera se encuentra la caldera o escarpe Los Potreros de ~ 10 km de diámetro; y en el terreno de Los Potreros está instalado el CGLH (Peiffer et al., 2018; Carrasco-Nuñez et al., 2017).

El origen de la caldera de Los Humeros (Figura 2) se debe a la ocurrencia de varias erupciones volcánicas y el colapso repetido de la cámara magmática. La edad de la caldera de Los Humeros ha sido determinada

entre los 460 mil años (Ferriz y Mahood, 1984), y actualmente se ha propuesto el inicio de la actividad de la caldera como un hecho más reciente ocurrido hace 164 mil años (Carrasco-Núñez et al., 2018). El basamento de la región de la que es parte la caldera consiste en rocas Paleozoicas-Mesozoicas de tipo granitos, granodioritas y esquistos. Sobre este, descansan rocas sedimentarias continentales y marinas del Mesozoico. Al final del Paleoceno-Eoceno Temprano, debido a esfuerzos de compresión con dirección SO-NE y NE-SO producidos por la orogenia Laramide, un plegamiento formó la Sierra Madre Oriental. Durante el plegamiento ocurrió una intrusión ígnea y el emplazamiento de rocas ácidas a través de las zonas débiles, las fracturas y fallas; este proceso duró hasta el Mioceno Temprano. Posterior a la orogenia hubo una etapa de inactividad, donde la erosión y deposición dominaron. Durante la época del Plioceno se formó el volcán andesítico de Los Humeros y su erupción está relacionada con el vaciado de la cámara magmática y posterior colapso y formación de la caldera de Los Humeros (Verma, 1983). Esta cámara magmática o cuerpo intrusivo de origen ígneo en proceso de enfriamiento es la fuente de calor del sistema geotérmico de Los Humeros, tiene temperaturas estimadas entre 600-650 °C y se encuentra a una profundidad de ~5-10 km con un radio de ~9 km (Campos-Enríquez y Garduño-Monroy, 1987; Verma et al., 1990; Norini et al., 2015). Los derrames sobre las rocas preexistentes formaron las estructuras de Cofre de Perote, La Malinche y el Pico de Orizaba. Las composiciones generadas en el Plioceno Medio varían entre rocas de tipo andesitas, andesitas basálticas, basaltos y dacitas; estas rocas con edades de ~3.6 y 1.6 millones de años (Ma), conforman a la Formación de Andesitas Alseseca y a la Formación Teziutlán; y representan el magmatismo que dio lugar a la actividad volcánica y la base de los productos volcánicos de la caldera de Los Humeros (Yáñez et al., 1979; Yáñez, 1980; Ferriz y Mahood, 1984; Ferriz, 1985; González-Partida et al., 2001; Arellano et al., 2003; Carrasco- Nuñez et al., 2018).

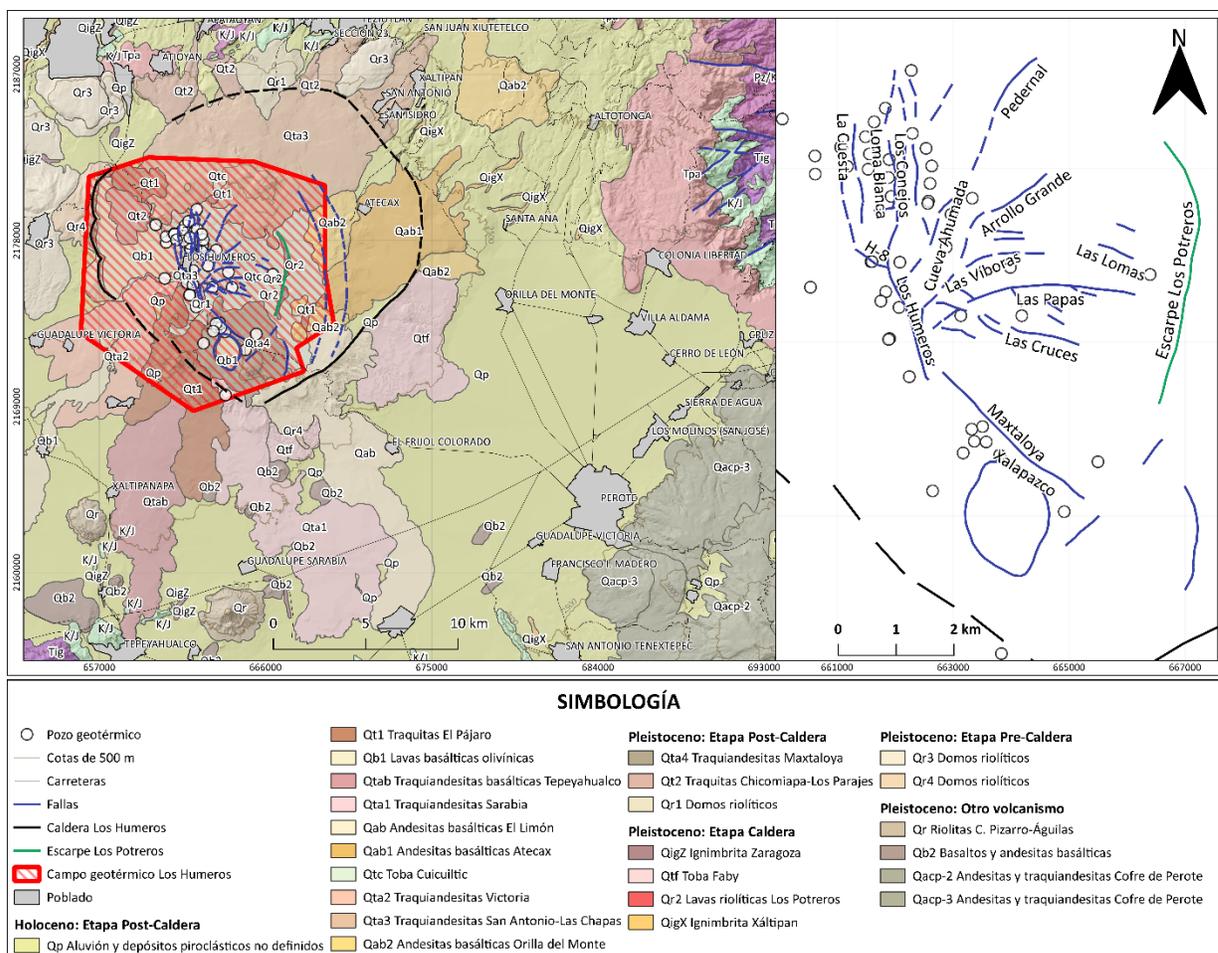


Figura 2. Mapa geológico de la caldera de Los Humeros (izquierda), presentando fallas, estructuras principales y pozos geotérmicos perforados en el CGLH (círculos blancos representan pozos geotérmicos, ampliación de fallas en imagen derecha). Modificado de Carrasco-Nuñez et al. (2017).

1.1.2.1 Procesos eruptivos y formación de la caldera Los Humeros

El siguiente evento después de los derrames de andesitas de la Formación Teziutlán es el inicio del volcanismo silíceo el cual comenzó con la extrusión de domos riolíticos ricos en sílice (hace ~470 mil años). Después una gran explosión pliniana produjo la erupción de riolitas ricas en sílice y riodacitas, dando lugar a las ignimbritas Xáltipan las cuales cubrieron una extensión mayor a 5 mil km² (~115 km³ de magma), (Edad de ~460 mil años: Ferriz y Mahood, 1984; ~164 mil años: Carrasco-Nuñez et al., 2018). Este proceso culminó con derrames y domos asociados, provocando una pérdida de presión en la cámara magmática

dando origen a un colapso por hundimiento, y a la formación de la caldera Los Humeros; una caldera limitada por fallas semicirculares y con fallas radiales (cerca de la población Los Humeros) en su centro. Después, a lo largo de la zona Noroeste de una fractura circular en la caldera ocurrió una erupción de domos riolíticos ricos en sílice y una cobertura en su mayoría por tobas riodacíticas de caída libre (toba Faby de 10 km^3 de magma), de edad entre $\sim 0.24 \text{ Ma}$ (Ferriz y Mahood, 1984) y ~ 70 mil años (Carrasco-Nuñez et al., 2018). Posterior a esto, una tercera etapa de erupción tipo pliniana de edad $\sim 0.1 \text{ Ma}$ (Ferriz y Mahood, 1984) generó la secuencia de ignimbritas Toba Zaragoza de composición de tipo riodacítica a andesítica (edad de ~ 69 miles de años, Carrasco-Nuñez et al., 2018). En esta etapa un colapso generó la caldera Los Potreros que está ubicada en el centro de la caldera Los Humeros. Entre 0.05 y 0.03 Ma se formó un arco de conos de escoria en la porción sur de la fractura circular de la caldera de Los Humeros junto con derrames de lava compuesta de basalto, olivino y andesitas basálticas creando dos escudos pequeños entre los bordes orientales de las calderas Los Potreros y Los Humeros (Chiapa y Orilla del Monte). Aproximadamente 6 km^3 de magma andesítico fueron emanados durante esta etapa y la actividad continuó hasta hace $\sim 0.02 \text{ Ma}$ finalizando con la erupción de 10 km^3 de flujos de lavas de tipo riodacíticas a andesíticas desde los centros cerca del norte de la caldera Los Potreros, en el área entre los bordes orientales de las dos calderas y dentro de una franja amplia donde el sur de los segmentos de las zonas inferidas de las fracturas circulares de Los Humeros y Los Potreros casi coinciden. Más adelante una erupción de lavas andesíticas y riodacíticas ocurrió y junto con el escarpe de la caldera Los Potreros, fueron cubiertas por toba dacítica de caída libre (Xoxoctic) de edad de ~ 50 mil años (Carrasco-Nuñez et al., 2018). Dentro de esta franja, una erupción subpliniana de roca tefra riodacítica y andesítica condujo a la formación de la caldera El Xalapazco, de 1.7 km de diámetro. Consecuentemente, se produjo un ligero levantamiento limitado por fallas en el sureste de la caldera Los Potreros. La última etapa de la actividad volcánica consistió en una erupción de $\sim 0.25 \text{ km}^3$ de lavas basálticas de olivinos a lo largo de la zona sur de la fractura circular de la caldera Los Humeros y en los pisos de las calderas Los Potreros y El Xalapazco. La edad de estos productos se encuentra entre $\sim 0.02 \text{ Ma}$ (Ferriz, 1985) y $\sim 3.9 \text{ ka}$ (Carrasco-Nuñez et al., 2018). Las deformaciones de trazo circular explican que las fallas anulares (circulares) son de gran profundidad, debido a que los colapsos alcanzaron la superficie (González-Partida et al., 2001). Norini et al. (2015) hace referencia al complejo caldera de Los Humeros como un área caracterizada estructuralmente por dos eventos tectónicos principales. El primero corresponde a la etapa compresiva del Cretácico Tardío al Paleoceno, llamada orogenia Laramide, con una compresión máxima hacia el Noroeste-Suroeste, que dio lugar a los empujes y pliegues Noroeste-Suroeste que afectan la secuencia de rocas sedimentarias del Mesozoico, las cuales descansan sobre el basamento ígneo y metamórfico del Paleozoico. Y en segundo lugar una o más etapas extensivas y transtensivas no bien definidas, durante el Eoceno-Plioceno causaron fallas normales de Norte-Sur al Noreste.

Debido a los eventos anteriormente mencionados las principales fallas regionales están orientadas preferentemente en la dirección Noroeste-Sureste. Y dentro de la caldera, el sistema de fallas local más importante que conecta el transporte de fluidos geotérmicos tiene la dirección Norte-Sur y está conformado por las fallas Nueva, PH y Antigua (Arellano et al., 2003). En la Figura 2 (imagen izquierda) se muestran las principales fallas regionales.

De acuerdo a la ubicación de los pozos productores cerca de las fallas con orientación NNO-SSE a NE-SO la permeabilidad del yacimiento está controlada por la configuración estructural del área (Peiffer et al., 2018). Se ha indicado que todas las fallas corresponden a un único sistema de fallas compuesto por fallas maestras curvilíneas y rectilíneas con orientación NNO-SSE (fallas de Maztaloya y Humeros) junto con desplazamientos con orientación Norte-Sur (La cuesta, Loma Blanca, Los Conejos), Noreste-Sureste (Las Víboras, Cueva Ahumada, Pedernal, Arroyo Grande) y Sureste (Las Papas, Las Lomas, Las Cruces) (Norini et al., 2015; Peiffer et al., 2018). A causa del gran volumen de rocas piroclásticas, producto de la formación de la caldera Los Humeros, la mayoría de los rasgos estructurales de las rocas del subsuelo quedaron cubiertos y sellados por los extensos productos volcánicos post-caldera, dejando poco acceso a las fallas y fracturas en afloramientos, así como una disminución en la permeabilidad de la zona para la circulación de los fluidos geotérmicos (Comisión Federal de Electricidad, 2014; Norini et al., 2015).

1.1.3 Hidrogeología

La zona se encuentra dentro de tres regiones hidrológicas: Balsas (RH-18), Norte de Veracruz Tuxpan-Nautla (RH-27) y Papaloapan (RH-28). Dentro de la caldera Los Humeros las regiones están comprendidas por las subcuencas L. Totolzingo (RH-18), Apulco, Río Joloapan, Río María de la Torre, Río Tecolutla y Río Bobos (RH-27) y Río Decozalapa (RH-28). La infiltración de agua superficial a la zona productora del CGLH (capa de rocas andesitas) está influenciada por tres microcuencas: Los Humeros (endorreica), Perote y Tepeyahualco. En la microcuenca Los Humeros el agua se infiltra directamente y por la topografía se conduce a la zona productora del sistema a través de fallas y rocas permeables. El flujo de la microcuenca de Tepeyahualco tiende a dirigirse hacia la zona de los derrames de andesitas-basálticas (al Este), donde se une con el flujo de la microcuenca de Perote (flujo con dirección Este-Oeste) para infiltrarse hacia la zona productora de Los Humeros (Comisión Federal de Electricidad, 2014).

Dentro y afuera del área de la caldera de Los Humeros existen dos acuíferos poco profundos de temperatura fría y cálida, albergados en un estrato compuesto por basaltos, tobas y andesitas fracturadas con una permeabilidad alta (Portugal et al., 2002; Arellano et al., 2003; Carrasco-Núñez et al., 2017). De acuerdo a una sección litológica con orientación NNO-SSE realizada por Arellano et al. (2003), se identificaron como horizontes permeables a los estratos conformados por basaltos, andesitas y calizas metamórficas (Figura 3). Estas últimas rocas cuentan con permeabilidad primaria (Figura 3). El agua subterránea es confinada lateralmente por los colapsos Los Potreros y Los Humeros, por lo que el flujo de descarga de agua ocurre por medio de fallas y fracturas, las cuales son el origen de la permeabilidad secundaria del sistema. Debido a estas conexiones hidráulicas, el flujo de descarga de agua se dirige a las partes más profundas que alcanzan el reservorio geotérmico y lo recarga. La recarga de las aguas someras se produce dentro de la cuenca endorreica de Los Humeros. Portugal et al. (1994; 2002) determinaron que es posible que exista una recarga regional, pero puede estar obstruida por el arreglo estructural de la geología regional constituida por rocas graníticas y calizas. La Comisión Federal de Electricidad (2014) sugiere que existe una recarga vertical por fluidos meteóricos en la caldera de Los Humeros y que además el reservorio es recargado por aguas que provienen de los acuíferos de Perote-Zalayeta y Libres-Oriental (o acuífero de Perote y acuífero de Tepeyahualco, respectivamente) que confluyen entre sí en la zona de los derrames basálticos (Figura 2). En este trabajo se consideró esta última afirmación realizada por la Comisión Federal de Electricidad (2014) sobre la recarga del reservorio del CGLH para la descripción de los resultados obtenidos.

La Comisión Federal de Electricidad (2014) ha sugerido que parte de la recarga al reservorio del CGLH corresponde a los acuíferos de Perote-Zalayeta y Libres-Oriental (Figura 4) debido a que realizaron un estudio de niveles piezométricos de pozos de agua y determinaron que en general el acuífero de Perote-Zalayeta tiene un flujo que comienza en las partes de los límites N y NE del acuífero (Figura 4) y se dirige hacia el centro del acuífero para continuar su flujo hacia la zona de derrames basálticos. Mientras que el acuífero de Libres-Oriental (Tepeyahualco) tiene un flujo que comienza en la parte del límite NO del acuífero (Figura 4) y se dirige hacia el Este donde confluye con el acuífero de Perote-Zalayeta. La zona de confluencia entre estos acuíferos corresponde a los derrames basálticos (Comisión Federal de Electricidad, 2014) de la caldera de Los Humeros (Figura 2) cerca del domo Pizarro (Qr, cerca de poblado Guadalupe Sarabia, Figura 2); en esta zona se han reportado mayores temperaturas en el agua (Comisión Federal de Electricidad, 2014; Comisión Nacional del Agua, 2015b). El acuífero Perote-Zalayeta tiene una extensión superficial de 1016 km² y un nivel estático entre 2246 m s.n.m. y 2357 m s.n.m. El agua subterránea del acuífero Perote-Zalayeta es utilizada en actividades agropecuarias, abastecimiento de agua potable y para fines industriales, de acuerdo a Comisión Federal de Electricidad (2014). El acuífero Libres-Oriental

presenta un nivel estático entre 2290 m s.n.m. y 2379 m s.n.m., y tiene una extensión superficial de 3500 km² (Comisión Federal de Electricidad, 2014; Comisión Nacional del Agua, 2015a). El acuífero de Libres-Oriental aflora a la superficie por medio de las lagunas de Tepeyahualco y Totolcingo, y los lagos-cráter (a partir de ahora, maares) de Alchichica, Quechulac, Atexcac, La Preciosa (Las Minas), Aljojuca y Tecuitlapa. Los maares pueden producirse debido a explosiones freatomagmáticas causadas por la interacción entre fluidos de un acuífero y un magma, que forman un cráter que posteriormente es ocupado por agua superficial y/o subterránea (Jiménez y Marín, 2005).

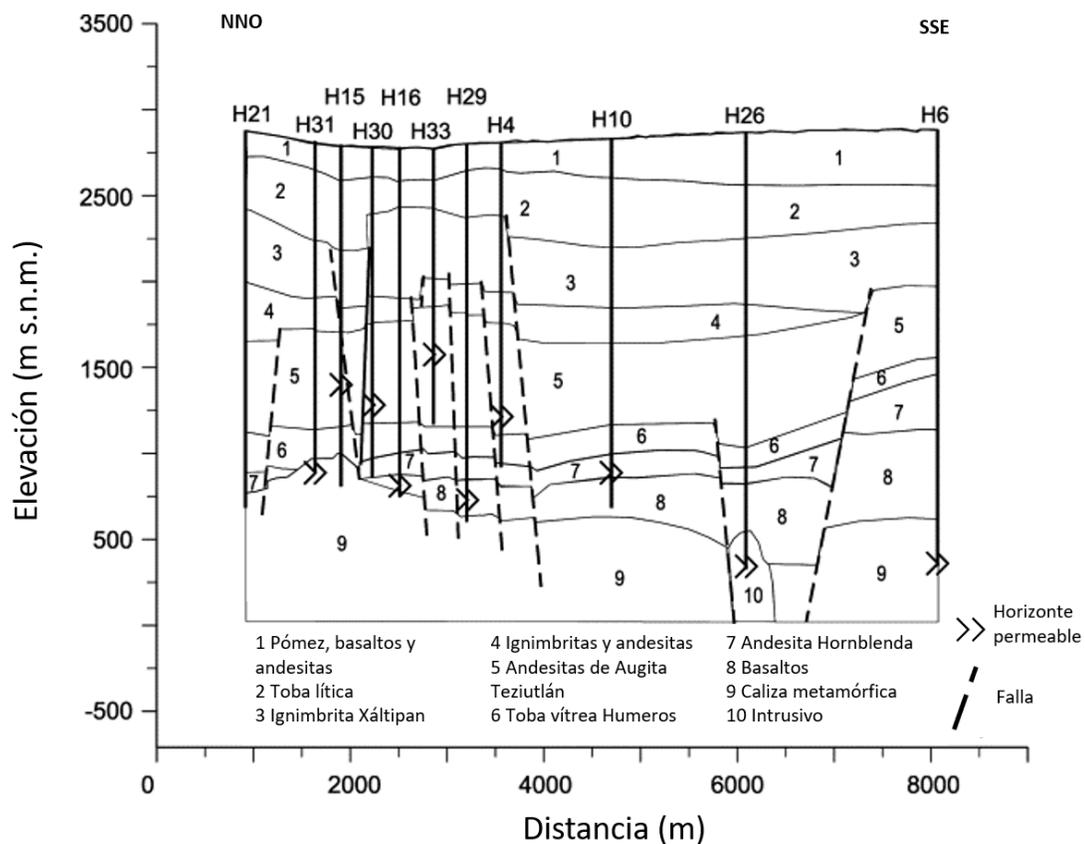


Figura 3. Horizontes permeables. Modificada de Arellano et al. (2003).

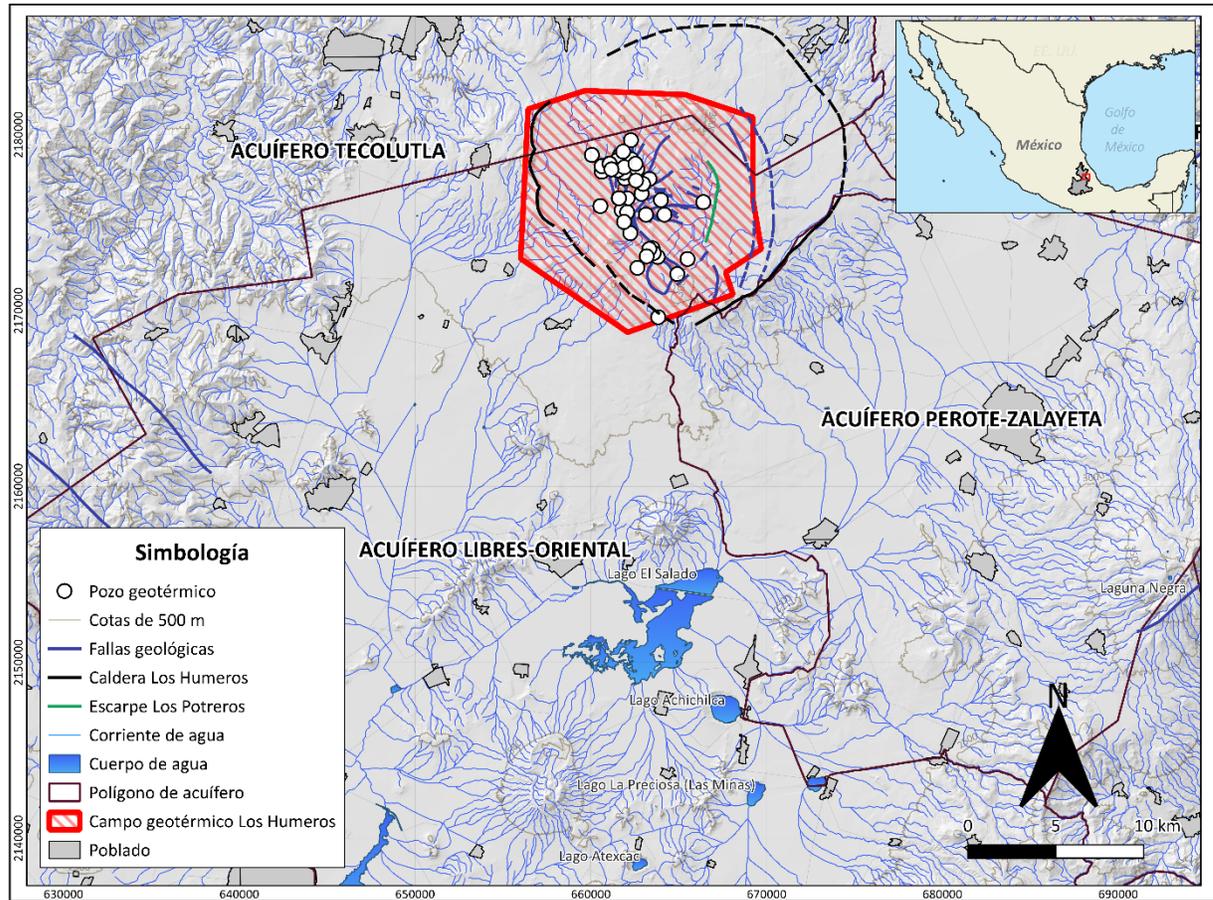


Figura 4. Acuíferos que recargan al sistema geotérmico de Los Humeros, y corrientes de agua en área de estudio. Elaborado con datos de INIFAP-CONABIO, 2001; INEGI, 2014a-h; 2015a-d.

1.1.3.1 Clima

En general el clima de la región es templado subhúmedo. La precipitación mensual en la estación más seca es > 40 milímetros (mm). La temperatura media anual es de $14\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una precipitación media anual de 590 mm, la temporada de lluvia abarca los meses de abril a octubre, siendo agosto y septiembre los más lluviosos con láminas de 14 a 50 mm. La evaporación media anual es de 472 mm/año (Comisión Federal de Electricidad, 2014).

1.1.4 Suelos

Entre los tipos de suelo que se pueden encontrar en el área de estudio están los Regosoles, Litosoles, Andosoles, Feozems, Fluvisoles, y Solonchaks (Figura 5). El suelo de tipo Regosol se produce a partir de material no consolidado, puede derivarse de cenizas, escorias o arenas; es poroso, seco, susceptible a la erosión y a la acumulación de sales, presenta baja capacidad para la retención de agua y representa zonas secas y con temperaturas bajas. El suelo Litosol, es un suelo pedregoso y poco profundo, con espesores menores a 10 cm, además presenta baja retención de humedad y nutrientes. El suelo Andosol se deriva de la desintegración de material volcánico como las cenizas, su coloración es oscura, es poroso y permeable; este tipo de suelo puede tener una alta capacidad de retención de agua y materia orgánica. El suelo de tipo Feozem es poroso y tiene alto contenido de materia orgánica. El suelo Fluvisol, es un suelo no consolidado, conformado por materiales trasladados por el agua. Y el suelo Solonchak presenta alto contenido de sales solubles (Osman, 2013; SEMARNAT-CONANP, 2015; CONAFOR, 2016).

Las principales actividades que se realizan sobre los suelos del área de estudio son la agricultura y la ganadería (Ochoa-Martínez, 2017; Jiménez y Marín, 2005) y en la zona del CGLH se realizan además actividades relacionadas con la geotermia.

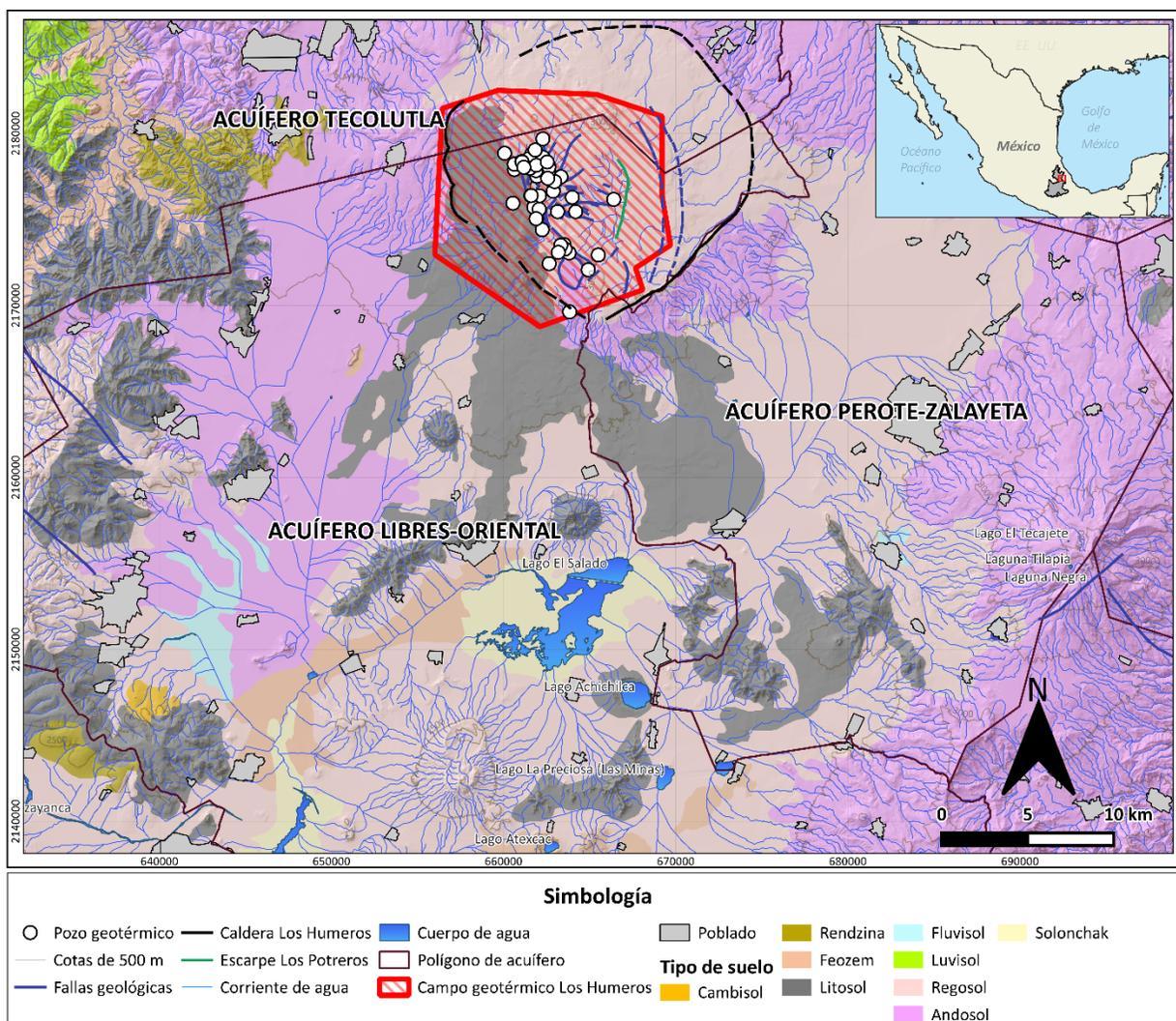


Figura 5. Edafología del área de la caldera Los Hornos y zonas aledañas, y delimitación de acuíferos que recargan al sistema geotérmico de Los Hornos. Elaborado con datos de INIFAP-CONABIO, 2001; INEGI, 2014a-h; 2015a-d.

1.1.5 Geoquímica del sistema geotérmico de Los Hornos

Las manifestaciones termales superficiales que se presentan en la superficie del CGLH son de tipo gaseoso como las fumarolas y los suelos calientes que emanan vapor, y/o las zonas de caolinización (González-Partida et al., 2001). Las fumarolas o los suelos calientes vaporizantes pueden presentar temperaturas de hasta 50 y 89° C, según Gutiérrez-Negrín et al. (2010). Las principales descargas de gas corresponden al CO₂ (dióxido de carbono) seguido de H₂S (ácido sulfhídrico) y CH₄ (metano) (González-Partida et al., 2001; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo 2010; Peiffer et al., 2018). La escasez de manifestaciones termales

en el CGLH puede ser causada por la presencia de la Formación Xáltipan que está constituida por rocas ignimbritas de baja permeabilidad, y su función como la capa sello del sistema (Peiffer et al., 2018).

Algunos autores indican la existencia de dos reservorios geotérmicos en el área de Los Humeros que están separados por un estrato de toba vítrea la cual actúa como capa impermeable (Arellano et al., 2003; Cedillo 2000). Uno de los reservorios es más somero (menos profundo) que el otro y se encuentra alojado en rocas de tipo andesita augita a un intervalo de profundidad entre ~900 y 1650 m s.n.m., presenta una temperatura entre 290-330 °C y está dominado por la fase líquida con un pH (potencial de hidrógeno) neutro (pH neutro a 300 °C = 5.65; Nicholson, 1993). El segundo reservorio es más profundo y se encuentra en rocas de tipo basalto y andesita con hornblenda, y se ubica a una profundidad entre los 100 y 900 m s.n.m., siendo dominado por vapor (fase gaseosa), tiene una mayor temperatura que va de los 300 a los 400 °C (Portugal et al., 1994; 2002; Arellano et al., 2003; Barragán et al., 2008) y un pH mucho más bajo que el del primer reservorio según Cedillo (2000). Otros autores afirman que el sistema geotérmico se conforma por un solo yacimiento, y la capa de roca huésped o almacenadora que contiene a los fluidos hidrotermales (geotérmicos) está constituida por rocas fracturadas de tipo lava andesítica de la etapa pre-caldera, andesitas e intrusivos. Debido a que el estrato de toba vítrea no se ha identificado en la litología de todos los pozos geotérmicos, esta roca es considerada como una capa intermitente y no como una capa sello o impermeable entre dos reservorios geotérmicos. También mencionan que los fluidos producidos en los pozos geotérmicos del CGLH presentan variaciones en su temperatura, producción y composición química, y que las diferencias pueden ser causadas por que el reservorio es interceptado por la perforación de pozos en diferentes zonas de alimentación (González-Partida et al., 2001; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010; Izquierdo et al., 2011; Carrasco-Núñez et al., 2018).

La permeabilidad media-baja de la zona está controlada por fracturas alrededor de la caldera (Cedillo, 2000). La circulación de los fluidos geotérmicos, como el ascenso del vapor procedente del fondo, o el flujo de fluidos condensados, ocurre a través de la conexión entre los sistemas de fallas y fracturas (Norini et al., 2015). Los fluidos producidos en los pozos del campo geotérmico generalmente están compuestos por dos fases: la fase de vapor con alta entalpía como la fase predominante con una fracción másica >0.9, y la fase líquida la fracción con menor predominancia (Arellano et al., 2003; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010) con excepción de dos pozos (H-1 y H-1D) en los cuales la fracción líquida ha sido la fase predominante (0.73; Arellano et al., 2003; Barragán et al., 2008).

Al comienzo de la explotación del CGLH los fluidos presentaban un pH neutro a básico. Con el tiempo los pozos comenzaron a producir fluidos más salinos con un pH más bajo y composiciones químicas variables

con la profundidad. Estas características se atribuyeron a que los pozos están perforados en la parte más somera del yacimiento; una zona de condensación (Colapso Central). La zona mencionada se ubica sobre la región del flujo ascendente del sistema geotérmico y cerca de la cámara magmática (fuente de calor), donde el vapor que transporta las especies magmáticas como los gases volátiles CO_2 , H_2S , HCl y HF (ácido fluorhídrico) condensa en el acuífero superficial, y entonces por ejemplo, el gas como el H_2S se disuelve en el líquido enriqueciendo las aguas en sulfatos, volviéndolas de tipo ácido sulfatado de acuerdo a la predominancia de sus iones, lo que da lugar al cambio químico del agua de los pozos y a la presencia de especies corrosivas en el campo (Izquierdo et al., 2009; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010). Las variaciones composicionales en la fase líquida ocurren por las diferencias de profundidad en la perforación de los pozos geotérmicos y las condiciones de operación de los pozos (González-Partida et al., 2001; Portugal et al., 2002; Izquierdo et al., 2009; 2011; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010). La composición química de los fluidos producidos en los pozos geotérmicos generalmente corresponde a una mezcla de fluidos geotérmicos con baja salinidad, clasificados como de tipo sódico-clorurado (los pozos más profundos), bicarbonatado-sódico (pozos cercanos a la falla Maxtaloya), y bicarbonatado-sulfatado (Portugal et al., 1994; González-Partida et al., 2001; Portugal et al., 2002; Gutiérrez-Negrín et al., 2010). Además, los fluidos presentan alto contenido en boro, calcita, amoníaco y arsénico (Barragán et al., 2008; Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010).

Las zonas aledañas al campo se componen generalmente de manantiales con aguas frías de temperatura alrededor de los $18\text{ }^\circ\text{C}$ (Portugal et al., 1994). La clasificación química del agua de los manantiales es de tipo bicarbonatado-sódico, y se ha asociado a la contribución meteórica de reciente infiltración (González-Partida et al., 2001; Portugal et al., 2002).

El agua subterránea que circula en el acuífero de Perote tiene una temperatura entre los 16 y $28\text{ }^\circ\text{C}$, un pH neutro a básico, y se ha indicado que es un agua dulce debido a su baja salinidad y conductividad (Comisión Nacional del Agua, 2015b). La clasificación química del agua que circula por los acuíferos generalmente es de tipo bicarbonatado-cálcico y bicarbonatado-sódico para el acuífero de Perote, y bicarbonatado-sódico para el acuífero de Libres Oriental (Can-Chulim et al., 2011; Comisión Nacional del Agua, 2015b). Debido a su clasificación química, las aguas de estos acuíferos provienen en general de una fuente meteórica (lluvia) de reciente infiltración, y, al ser el agua del acuífero de Perote de mayor salinidad respecto al agua que forma parte del acuífero de Libres-Oriental, se ha inferido que el acuífero de Perote es de mayor tiempo de residencia (González-Partida et al., 2001; Comisión Nacional de Electricidad, 2014; Comisión Nacional del Agua, 2015b).

1.2 Antecedentes

1.2.1 Sistema geotérmico y composición química

La geotermia utiliza el calor almacenado en un sistema geotérmico para su aprovechamiento energético. Un sistema geotérmico es básicamente la combinación de los siguientes elementos: una fuente de calor, un fluido que transfiera el calor, y rocas porosas y permeables que permiten la acumulación del fluido caliente y rocas impermeables que funcionen como capa sello para evitar o disminuir la migración del fluido caliente hacia la superficie. Los sistemas geotérmicos pueden clasificarse de diferentes maneras; por su temperatura, por la fase predominante de sus fluidos, o por la forma de transferir su energía térmica (Nicholson, 1993). Cuando el agua entra a un sistema geotérmico ya sea a través de fallas o fracturas, esta se calienta y circula por convección verticalmente hacia la superficie del sistema geotérmico o lateralmente a través de capas de rocas porosas y permeables, y al sistema se le denomina dinámico. Un sistema de tipo estático, recibe poca recarga de fluidos, por lo que la transferencia de calor es mayormente por conducción. Cuando en un sistema geotérmico la mayor cantidad de fase presente es la fase líquida, el sistema se denomina como “dominado por líquido” (líquido-dominante), y si la fase vapor es la de más proporción, entonces el sistema se denomina como “dominado por vapor” (vapor-dominante) (Nicholson, 1993). Si la temperatura del reservorio supera los 150° C, se clasifica como de alta entalpía, y su energía térmica es utilizada en la producción de energía eléctrica. Si la temperatura es menor a 150° C, el sistema se clasifica como de baja entalpía y su energía suele ser utilizada en usos directos (por ejemplo, para calefacción) (Nicholson, 1993).

En un sistema geotérmico los fluidos meteóricos (agua de lluvia) representan el aporte de fluidos dominante (Nicholson, 1993). Otros aportes son los fluidos provenientes de un magma (agua y gases), el agua subterránea, agua de formaciones sedimentarias, y/o el agua del mar, los cuales modificarán su composición química y sus parámetros físico-químicos (Nicholson, 1993; Arnórsson et al., 2006). La interacción entre estos fluidos con la litología del sistema junto con la temperatura del reservorio, conlleva a reacciones denominadas “procesos de interacción agua-roca”. En estos procesos pueden ocurrir la disolución y precipitación de minerales que conforman a las rocas del sistema, cambiando así la composición de los fluidos geotérmicos (Nicholson, 1993; Arnórsson et al., 2006; Comisión Nacional de Electricidad, 2014). Los fluidos geotérmicos pueden contener algunos de los siguientes elementos y compuestos que pueden provenir de la composición de la fuente de calor o de las rocas del reservorio:

cloruro (Cl^-), bicarbonato (HCO_3^-), sulfato (SO_4^{2-}), fluoruro (F^-), bromuro (Br^-), ioduro (I^-), sodio (Na^+) potasio (K^+), litio (Li^+) calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), rubidio (Rb^+), cesio (Cs^+), manganeso (Mn^{2+}), Hierro (Fe^{2+}), aluminio (Al^{3+}), óxido de sílice (SiO_2), amoníaco (NH_3), arsénico (As), Boro (B), dióxido de azufre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), mercurio (Hg), helio (He), ácido fluorhídrico (HF), metano (CH_4), ácido clorhídrico (HCl), entre otros (Nicholson, 1993).

La composición química de los fluidos geotérmicos permite bajo ciertas condiciones determinar la temperatura del reservorio geotérmico, el origen y tipo de fluidos, y los efectos físico-químicos que han ocurrido en estos y en el sistema y el estado de equilibrio en la interacción agua-roca (Giggenbach 1988; Truesdell 1991; Nicholson 1993;). Integrando esta información, se obtiene una caracterización geoquímica del reservorio (Leal-Acosta y Prol-Ledesma 2016).

1.2.2 Compuestos orgánicos disueltos

Los compuestos orgánicos (COrgs) son uniones covalentes de elementos que comparten electrones y tienen como componente esencial al Carbono (C). Si bien no es una regla, los COrgs generalmente están formados por uniones entre átomos de carbono (C) con átomos hidrógeno (H). Este grupo o familia de compuestos es llamado hidrocarburos (Morrison y Boyd, 1987; Chang, 2010).

De manera general y con base en su estructura, los compuestos pueden clasificarse en las familias de los: alifáticos (no contienen anillos aromáticos en su estructura; benceno), cíclicos (anillos de enlace simple), y aromáticos (contienen al menos un benceno) (Tabla 1). El benceno (C_6H_6) es un compuesto orgánico que representa la estructura básica de los compuestos aromáticos y poliaromáticos, contiene en su estructura 3 enlaces dobles y 3 enlaces simples con dos diferentes tipos posibles de arreglo en donde los electrones pueden cambiar de posición (resonancia) confiriendo mayor estabilidad a la molécula. Los alifáticos y cíclicos pueden subdividirse en alcanos, alquenos y alquinos. Esta última división depende del tipo de enlace que exista en su estructura (Chang, 2010).

Además del hidrógeno, los compuestos orgánicos pueden contener otros heteroátomos como el oxígeno (O), nitrógeno (N), azufre (S), fósforo (P) y los halógenos flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I), entre otros, con excepción de algunos compuestos como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), disulfuro de carbono (CS_2), compuestos con el grupo cianuro (CN^-), grupos carbonatos (CO_3^{2-}) y

bicarbonatos (HCO_3^-), los cuales son considerados como inorgánicos (Chang, 2010; Schwarzenbach et al., 2003).

Tabla 1. Clasificación general, tipos de enlace y fórmula general para los compuestos orgánicos (hidrocarburos). Modificado de Chang (2010).

Clasificación	Tipo de enlace	Fórmula general
Alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos	Sencillo, doble y triple, respectivamente	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, C_nH_{2n} y $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ respectivamente
Cíclicos: cicloalcanos, cicloalquenos y cicloalquinos	Sencillo, doble y triple, respectivamente	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ y C_nH_{2n} respectivamente
Aromáticos: Todos tienen al menos un benceno	Doble	Benceno: (C_6H_6)

Además del hidrógeno, los compuestos orgánicos pueden contener otros heteroátomos como el oxígeno (O), nitrógeno (N), azufre (S), fósforo (P) y los halógenos flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I), entre otros, con excepción de algunos compuestos como el monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), disulfuro de carbono (CS_2), compuestos con el grupo cianuro (CN^-), grupos carbonatos (CO_3^{2-}) y bicarbonatos (HCO_3^-), los cuales son considerados como inorgánicos (Chang, 2010; Schwarzenbach et al., 2003).

Las elevadas temperaturas y altas presiones de los sistemas hidrotermales contribuyen al incremento relativo de la solubilidad acuosa de los hidrocarburos y otras moléculas orgánicas de baja polaridad y solubilidad acuosa que tienen mayor afinidad a las fases orgánicas (Schwarzenbach et al., 2003; McCollom et al., 2015). Gracias a esto los compuestos que se encuentren retenidos en rocas o no tengan alta solubilidad acuosa para añadirse al agua sin el aumento de la temperatura pueden ser desorbidos (extraídos) y posteriormente transferidos desde su fuente hacia la superficie en un sistema geotérmico. Es por esto que los COrgs de baja polaridad pueden ser detectados en los fluidos hidrotermales de sistemas geotérmicos con altas temperaturas; ya que al disminuir la temperatura estos compuestos podrían quedar retenidos en la superficie de las rocas debido a su hidrofobicidad.

Entre las propiedades que influyen para que un compuesto orgánico se disuelva en la fase acuosa se encuentran la estructura atómica, la constante de partición, la volatilidad y la solubilidad. Así mismo, pueden ocurrir procesos de sorción (adsorción y absorción) en los agregados o coloides que generalmente pueden encontrarse en las aguas, solubilizando las moléculas. Las moléculas solubilizadas en condiciones

hidrotermales pueden integrarse a los coloides evitando su “precipitación” (sorción) en superficies de rocas al disminuir la temperatura. Estas propiedades influirán en el transporte y la distribución del compuesto orgánico desde su origen hidrotermal hacia otras zonas de descarga a través de las aguas subterráneas que se desplazan por las fallas que conforman la geología de un sistema geotérmico.

1.2.3 Propiedades químicas

Si un compuesto orgánico pierde un hidrógeno, se convierte en un grupo radical porque tiene un electrón libre, y a través de este electrón disponible, se puede compartir con el electrón faltante en otro compuesto o puede ser sustituido con otro grupo radical; los radicales pueden estar compuestos por heteroátomos. Cuando se adhiere un radical, el nuevo compuesto será clasificado como sustituido. El átomo o grupo de átomos que sustituyen al hidrógeno en los compuestos orgánicos, son llamados grupos funcionales. Los grupos funcionales influyen en el comportamiento físico y químico de los compuestos, por lo tanto, en las reacciones que experimenten, además, cada grupo funcional aportará características específicas y es por eso que los compuestos orgánicos generalmente son agrupados en familias, con base en el principal grupo funcional que contengan (Schwarzenbach et al., 2003; Nalla et al., 2018). Por ejemplo, la presencia de un grupo funcional con hidrógeno y oxígeno como el radical hidroxilo (OH^\cdot ; familia de los alcoholes) en un compuesto, puede incrementar su solubilidad en el agua, y por lo tanto su transporte. Los principales grupos funcionales que se pueden añadir a los compuestos orgánicos son los ácidos carboxílicos, alcanos, aldehídos, amidas, aminas, alcoholes, alquenos, alquinos, cetonas, éteres, ésteres, halógenos, nitrilos y nitros. Otra característica que influye en el comportamiento químico es el tamaño de la molécula de los compuestos y el número de átomos de carbono, estas características pueden modificar el punto de ebullición y fusión de los compuestos, por lo tanto, su volatilidad (Chang 2010). El punto de ebullición aumenta conforme incrementa el peso molecular de un compuesto, y si aumenta el punto de ebullición, disminuye la volatilidad del compuesto (Schwarzenbach et al., 2003). Por ejemplo, en la Tabla 2 se comparan 4 compuestos alcanos, donde los primeros dos (metano y etano) tienen menos carbonos y una cadena más corta, que los últimos dos, por lo que su estado a temperatura ambiente será gaseoso, mientras que, para el nonano y decano, su estado será líquido, y así sucesivamente conforme el tamaño de la molécula aumente (Chang 2010).

Entonces, la volatilidad de un compuesto la cual depende también de la temperatura a la que se exponga, contribuirá al destino o a la distribución del compuesto. Los compuestos volátiles son los que tienen mayor

facilidad para encontrarse o pasar a la fase gaseosa o al vapor y tienen un punto de ebullición de hasta 240 °C, mientras que los compuestos semivolátiles son compuestos (más de seis carbonos) con una volatilidad media-alta que pueden encontrarse tanto en la fase líquida como en la gaseosa o en el vapor, tienen puntos de ebullición hasta los 400 °C (Schwarzenbach et al., 2003; Ahn et al., 2011).

Tabla 2. Propiedades de alcanos. Modificado de Chang (2010).

Alcanos	Fórmula molecular	Número de átomos de C	Puntos de fusión y ebullición (°C)
<i>Metano</i>	CH ₄	1	-182.5; -161.6
<i>Etano</i>	CH ₃ -CH ₃	2	-183.3; -88.6
<i>Nonano</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH ₃	9	-53.5; 150.8
<i>Decano</i>	CH ₃ -(CH ₂) ₈ -CH ₃	10	-29.7; 174.0

Abreviación: C, Carbono.

Entonces, la volatilidad de un compuesto la cual depende también de la temperatura a la que se exponga, contribuirá al destino o a la distribución del compuesto. Los compuestos volátiles son los que tienen mayor facilidad para encontrarse o pasar a la fase gaseosa o al vapor y tienen un punto de ebullición de hasta 240 °C, mientras que los compuestos semivolátiles son compuestos (más de seis carbonos) con una volatilidad media-alta que pueden encontrarse tanto en la fase líquida como en la gaseosa o en el vapor, tienen puntos de ebullición hasta los 400 °C (Schwarzenbach et al., 2003; Ahn et al., 2011).

1.2.4 Distribución de los compuestos orgánicos

Cada elemento tiene un tamaño de átomo distinto, por lo que atraerá de manera diferente a los electrones: entre menor sea su tamaño, los atraerá con mayor fuerza. Su capacidad para atraer electrones es llamada electronegatividad. Cuando un átomo se enlaza a otro con una electronegatividad diferente, se forma una molécula orgánica en la cual la distribución de los electrones tenderá a dirigirse hacia el componente más electronegativo y la parte del otro componente quedará expuesta para atraer otras moléculas por sus electrones resultando en una molécula polarizada. El compuesto ahora tiene una polaridad, donde el átomo de menor electronegatividad tendrá la carga más positiva de la unión, mientras que el de mayor electronegatividad tendrá la carga más negativa, y entre mayor sea la diferencia de

electronegatividad, el enlace será más polar. Si el tamaño de los átomos de un enlace covalente, son similares, no habrá diferencia de electronegatividad, por lo tanto, el enlace será no polar o apolar (Morrison y Boyd, 1987; Schwarzenbach et al., 2003; Chang, 2010).

La polarización y estructura de los COrgs dará origen a fuerzas de atracción o repulsión entre moléculas también llamadas interacciones intermoleculares. En estas interacciones las moléculas polarizadas buscan complementarse electrónicamente con otra molécula debido a la deficiencia de electrones de su área expuesta (Schwarzenbach et al., 2003).

Dependiendo de la composición química de los COrgs, podrán originarse diferentes tipos de interacciones intermoleculares, como por ejemplo: las interacciones de tipo puente de hidrógeno, en las cuales ocurrirán las mayores diferencias de electronegatividad entre moléculas; las interacciones de Van der Waals de tipo dipolo-dipolo, en las que las diferencias de electronegatividad son menores a las fuerzas de tipo puente de hidrógeno; mientras que las de Van der Waals de tipo dispersión de Londres ocurrirán las menores diferencias de electronegatividades entre moléculas, como entre moléculas no polares, en las cuales pueden ocurrir polarizaciones temporales débiles (Morrison y Boyd, 1987; Schwarzenbach et al., 2003; Chang, 2010).

Las interacciones intermoleculares influyen en las propiedades físicas como el punto de ebullición, solubilidad y el estado de agregación de los COrgs, y su afinidad o preferencia para distribuirse en las diferentes fases ambientales de un sistema natural. Estas fases ambientales pueden ser el agua, el aire, la materia orgánica, el suelo, minerales, o los organismos. La tendencia de los COrgs a dividirse entre las fases ambientales se puede describir por el coeficiente de partición o reparto (Schwarzenbach et al., 2003; Gary, 2009).

Cada fase o compartimiento ambiental tiene su propia composición química, entonces la partición de una sustancia consistirá en el movimiento de distribución y el contenido relativo de sus moléculas entre las fases presentes (ecuación 1). Este proceso se cuantifica con base a la constante de equilibrio de partición o coeficiente de reparto (K) (ecuación 2) (Schwarzenbach et al., 2003; Gary, 2009). La partición está controlada por las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas de una sustancia y a las moléculas del medio. Estas uniones pueden “romperse” y volver a juntarse, y así las moléculas cambian de una fase a otra donde pueden quedar disueltas, sorbidas, o en suspensión. Las fuerzas intermoleculares son más débiles que los enlaces covalentes y no implican energías de enlaces químicos entre átomos, como las fuerzas intramoleculares. Por lo tanto, al ser generado, un compuesto orgánico puede repartirse tanto

en una fase líquida, como en otras fases dependiendo de los fenómenos a los que sea expuesto, de la estructura de la fase, así como la preferencia o afinidad que tenga cada parte de la molécula a cierta fase. La afinidad para asociarse a una fase u otra dependerá de la polaridad del compuesto (Schwarzenbach et al., 2003).

Suponiendo que la partición de una sustancia i , es una reacción de equilibrio (reversible) entre dos fases (a y b), donde a es el producto y b es el reactante, tenemos que:



donde: i = sustancia particionando, b = fase reactante, a = fase producto, \rightleftharpoons = símbolo de reacción reversible

La partición es cuantificada de acuerdo a la constante* de equilibrio de partición K :

$$K_{iab} = \frac{\text{Concentración de } i \text{ en la fase } a}{\text{Concentración de } i \text{ en la fase } b} \quad (2)$$

donde: C_a = concentración de i en la fase a , C_b = concentración de i en la fase b , K_{iab} = constante de equilibrio de partición

*La constante puede ser expresada como presión parcial, fracción molar, concentración molar y como actividad.

Entonces por ejemplo, la presencia de cloro, un elemento muy electronegativo, en un compuesto orgánico puede hacer que este tenga una menor afinidad al agua, o sea, que sea hidrófobo, por lo que será poco soluble en agua y su desplazamiento tenderá a ocurrir hacia otras fases ambientales, como son los organismos. Un compuesto con mayor afinidad al agua, sería un compuesto hidrofílico, como los compuestos con el grupo hidroxilo (OH⁻), por ejemplo, los alcoholes (Schwarzenbach et al., 2003).

1.2.5 Compuestos orgánicos de origen hidrotermal y no hidrotermal

La formación de moléculas orgánicas en un ambiente de alta temperatura y alta presión como lo es un sistema hidrotermal, es un proceso muy complejo derivado de diferentes fuentes, como las biogénicas y abiogénicas (Konn et al., 2011). Los compuestos orgánicos (COrgs) producidos por una fuente hidrotermal pueden aportar compuestos de origen abiogénico o termogénico a sitios no hidrotermales. Además de las fuentes biogénicas a las que los sitios no hidrotermales están expuestos las actividades antropogénicas como la agricultura son un tipo de fuente abiogénica no hidrotermal que influye en la composición de los fluidos. A continuación, se mencionan algunas fuentes de COrgs hidrotermales y de COrgs no hidrotermales que pueden aportar especies orgánicas a los diferentes.

1.2.5.1 Origen biogénico

En este trabajo la fuente biogénica se considera como una fuente no hidrotermal. La descomposición bacteriana de la materia orgánica sepultada, la actividad metabólica de los microorganismos y su composición química, corresponden a las fuentes biogénicas generadoras de compuestos orgánicos en los fluidos de sistemas hidrotermales y de zonas no hidrotermales. La actividad bacteriana puede aportar ácidos grasos volátiles como el ácido acético, fórmico o propanoico, principalmente los productos microbianos aportan altas cantidades de acetato y formiato (Lang et al., 2010; Lang et al., 2012). El ácido acético es un compuesto típico del metabolismo microbiano en ambientes subsuperficiales con altas temperaturas donde los microorganismos termófilos crecen (Amend et al., 1998). Los microorganismos termófilos e hipertermófilos tienen la capacidad de habitar ambientes con altas temperaturas, como los sistemas hidrotermales con una temperatura >100 °C (Carralreira et al., 1997; Amend et al., 1998). Por ejemplo, los microorganismos hipertermófilos *Thermotoga maritima* y *Pyrococcus furiosus*, obtienen energía de carbohidratos y metabolizan ácidos orgánicos, CO_2 , H_2 , también reducen el azufre elemental a H_2S . La descomposición de los microorganismos aporta compuestos orgánicos al ambiente. En el caso de la *Thermotoga maritima* y la *Pyrococcus furiosus*, al ser descompuestos pueden aportar ácidos monocarboxílicos (grasos) y ácidos dicarboxílicos (Carralreira et al., 1997). Otro ejemplo son las bacterias acetogénicas y las arqueas metanogénicas que se desarrollan utilizando H_2 y CO_2 , y CO (monóxido de carbono) respectivamente, como fuente de energía, produciendo acetato, formiato y tioles metilados (Lang et al., 2010). La actividad de organismos no termófilos como el plankton, o las bacterias reductoras de azufre, las algas y las plantas también aportan COrgs a los fluidos y son fuentes que pueden estar presentes en zonas no hidrotermales (Tassi et al., 2009; Bravo-Linares et al., 2012; Brito et al., 2014). Algunas de las familias de COrgs que pueden aportar estas fuentes son los ácidos carboxílicos, alcanos,

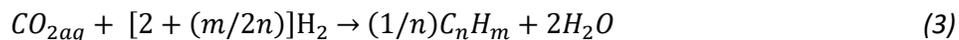
alquenos, COrgs con azufre, COrgs con oxígeno (alcoholes, aldehídos, terpenos) (Pindado et al., 2013; Brito et al., 2014; Poturay, 2017). Los alcoholes con número de átomos de carbono par y menores a C₂₀ son los de mayor presencia en los seres vivos (Waples, 1985; Pindado et al., 2013). Algunos COrgs con halógenos también han sido reportados como de origen biogénico producidos principalmente por organismos marinos (Gribble, 2005).

1.2.5.2 Origen abiogénico

La formación de compuestos orgánicos a partir de compuestos inorgánicos es llamada síntesis abiótica (origen abiogénico). Debido que no se cuenta con materia orgánica predecesora la formación de especies orgánicas es posible gracias a la interacción entre el agua con la presión (P), temperatura (T) y los elementos inorgánicos provenientes de los fluidos geotérmicos y la lixiviación de las rocas del reservorio (Welhan 1988; Proskurowski et al., 2008; Simoneit et al., 2009; Schreiber et al., 2017). Son llamados abiogénicos los compuestos que son el producto de las reacciones químicas en las que no han interactuado componentes biológicas (como catalizadores) y el carbono con origen inorgánico es el único carbono participante en el proceso (Konn et al., 2011). Esto significa que la fuente de generación puede provenir del mismo sistema hidrotermal. Se ha propuesto la reacción de tipo Fischer-Tropsch (FT siglas en inglés) para demostrar parte de la existencia de compuestos orgánicos en fluidos hidrotermales (Foustoukos y Seyfried, 2004; Simoneit et al., 2009; Konn et al., 2011). FT (ecuación 3) es una síntesis abiótica que sucede en condiciones con exceso de hidrógeno molecular (H₂) o en medios alcalinos, cuando el carbono oxidado (dióxido de carbono CO₂) proveniente de la desgasificación del magma (fuente de carbono) es reducido por la precipitación de carbonatos y ocurre una conversión a hidrocarburos (Proskurowski et al., 2008; Lang et al., 2010; Lang et al., 2012). Tal es el caso de la interacción de fluidos hidrotermales a altas temperaturas (hasta 250 °C; Lang et al., 2010) con rocas ultramáficas donde se produce el proceso de serpentización (por ejemplo, la hidratación de minerales ortopiroxeno y olivino) y es liberado hidrógeno que reacciona con el carbono del CO₂ proveniente del manto y son generados compuestos como el metano, los alcanos y el formiato (Proskurowski et al., 2008; Konn et al., 2009; 2011; Lang et al., 2012). Por ejemplo, la producción de acetato abiogénico se ve favorecida en los medios con altas concentraciones de hidrógeno y pH alto (Lang et al., 2010). La presencia de algunos minerales como los óxidos de cromo y hierro que actúan como catalizadores pueden favorecer la reacción FT durante la síntesis de metano, etano y propano dentro de sistemas hidrotermales (Foustoukos y Seyfried, 2004; Konn

et al., 2009). Además, los compuestos orgánicos formados abióticamente pueden servir como materia prima en el metabolismo de microorganismos (Holm y Charlou, 2001; Lang et al., 2010).

Reacción tipo Fischer-Tropsch (FT) con CO₂ como fuente de carbono (Proskurowski et al., 2008):



Otras reacciones como la metilación de metales permiten la producción de compuestos de tipo organometales a partir de la interacción de carbono con metales como el germanio (Ge), el azufre (S) y arsénico (As). Esto debido a que los fluidos hidrotermales por encontrarse a altas temperaturas son capaces de disolver cantidades relativamente altas de metaloides de su roca huésped (Hirner et al., 1998). También la síntesis de Paal Knorr es una reacción que puede ocurrir en los sistemas hidrotermales, en la cual, especies orgánicas (como tiofenos) se generan en ambientes ácidos, a partir de la interacción entre carbono, ácido sulfhídrico, hidrógeno y azufre (Tassi et al., 2010).

Las fuentes abiogénicas no hidrotermales, como las actividades antropogénicas pueden influir en la composición química orgánica de los fluidos tanto hidrotermales como no hidrotermales en caso de que se realicen este tipo de actividades cerca de las zonas de actividad hidrotermal o donde se encuentren los cuerpos de agua que contengan a los fluidos no hidrotermales, como en la superficie del área de un acuífero. Estas fuentes pueden aportar compuestos orgánicos del grupo de los hidrocarburos, por ejemplo, la gasolina contiene por lo menos 120 hidrocarburos con un número de átomos de carbono entre C₅ y C₁₀ y los componentes del diesel superan la cantidad de 140 y tienen un número de átomos de carbono entre C₁₁ y C₂₅ (Jiménez y Marín, 2005). Las actividades agrícolas pueden aportar COrgs con nitrógeno, con cloro o con oxígeno ya que son componentes de productos de pesticidas (Gribble, 2005), fertilizantes y solventes.

1.2.5.3 Origen termogénico

En la termogénesis los compuestos orgánicos de cualquier origen pre-existentes a profundidad sufren transformaciones estructurales a partir de una alteración termal que provoca la resíntesis de las moléculas.

En este proceso son alterados los materiales sepultados que contienen materia orgánica como restos de algas, plantas y bacterias atrapados por una capa de cenizas (por ejemplo) pero no hay interacción con seres vivos que produzcan las moléculas orgánicas. Por ejemplo, los materiales que se encuentran en el subsuelo como la materia orgánica o compuestos de origen abiogénico, al ser expuestos a altas presiones y temperaturas mayores a 150 °C o a largas exposiciones a temperaturas altas como son las condiciones de los sistemas hidrotermales, puede ocurrir el reordenamiento de la estructura de las moléculas. Este proceso implica la disociación o la degradación de las moléculas por la exposición al calor para generar nuevos productos como los hidrocarburos alifáticos (Welhan 1988; Konn et al., 2011; Tassi et al., 2007; 2015; Simoneit et al., 2009; Kompanichenko et al., 2016; Poturay y Kompanichenko, 2019).

1.2.5.4 Origen mixto

La composición orgánica de los fluidos hidrotermales y no hidrotermales también puede ser una mezcla de compuestos orgánicos de origen biogénico y abiogénico debido a la co-ocurrencia de varias fuentes de generación de compuestos orgánicos, como la termogénesis, abiogénesis y biogénesis (Konn et al., 2009; 2011). La probabilidad de que varias reacciones controlen la generación de un compuesto aumenta cuando la longitud del esqueleto del carbono es mayor (Konn et al., 2011). Konn et al. (2009) reportan la composición orgánica cualitativa de dos sitios hidrotermales marinos; Lost City y Rainbow. En estos sitios se buscó determinar el origen de los compuestos orgánicos detectados y los autores concluyeron que la presencia de algunos compuestos se debe tanto a la producción biótica como a la abiótica. Por lo tanto, los procesos mixtos pueden contribuir en un sitio a la generación simultánea de compuestos orgánicos en sistemas hidrotermales (Konn et al., 2009).

La diferencia entre cada origen puede ser comprobada con análisis de isótopos estables de carbono (Konn et al., 2011). Otros métodos que ayudan a determinar la fuente de los compuestos orgánicos, por ejemplo, de la familia de los alcanos, o de la familia de los alcoholes, son el uso de relaciones entre el contenido de compuestos (no cíclicos) con número de carbonos impar, y el contenido de los compuestos con un número de carbonos par. Este parámetro se llama Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC), y sirve para definir si la posible fuente de los compuestos es originada por actividades biogénicas, por ejemplo, de las plantas, bacterias o microorganismos, por actividades antropogénicas, o abiogénicas (Brito et al., 2014). En ambientes hidrotermales, un ÍPC igual o cercano a la unidad, se sugiere una fuente abiogénica debido a la combustión de material pre-existente o una fuente petrogénica de combustibles fósiles. Si los resultados

del IPC son mayores a la unidad, la posible fuente de los alcanos es biogénica, pero si es menor a 1 y entre más bajo se el valor la fuente será antropogénica (Bravo-Linares et al., 2012; Poturay, 2017). De mismo modo, el análisis de la distribución molecular de los compuestos de la familia de los alcanos, es otro método para determinar una posible fuente de aporte a la composición orgánica de una disolución (Pindado et al., 2013; Kompanichenko et al., 2016; Poturay y Kompanichenko, 2019).

1.2.6 Estudios previos en sitios hidrotermales

Los COrgs son ubicuos en ambientes acuosos del subsuelo y de la superficie como en los manantiales termales marinos y terrestres que son formados a partir de la proyección de los fluidos hidrotermales a la superficie (Amend et al., 1998; Lang et al., 2010). Los ácidos grasos y algunos hidrocarburos como los alcanos son compuestos que persisten en un amplio intervalo de temperaturas y presiones (>300 °C; Konn et al., 2009; 2011). Algunas investigaciones sobre COrgs disueltos de tipo volátiles y semivolátiles en fluidos asociados a sistemas hidrotermales terrestres se han llevado a cabo en los siguientes sitios: el Centro Volcánico de Taupo (Hirner et al., 1998), Isla Vulcano (Amend et al., 1998), campo geotérmico de Mutnovskii y la caldera Uzon (Kompanichenko et al., 2016; Simoneit et al., 2009). Las investigaciones reportan el hallazgo de ácidos carboxílicos, alcanos, cicloalcanos, hidrocarburos aromáticos y poli aromáticos, organometales, entre otras familias de compuestos. Más investigaciones se han realizado para conocer la composición orgánica de la fracción gaseosa de los sistemas hidrotermales (Tassi et al., 2005; 2007; 2009; 2010; 2015).

Los fluidos que emanan de las manifestaciones de sistemas hidrotermales marinos como los ubicados en la dorsal Mesoatlántica han sido ampliamente estudiados con el objetivo de analizar para incrementar el conocimiento sobre el origen de las primeras moléculas orgánicas relacionadas con la vida (Konn et al., 2009 y McCollom et al., 2015).

A continuación, se presentan algunos sistemas hidrotermales estudiados en la parte terrestre y marina de la Tierra, así como la composición orgánica de sus fluidos analizados y una tabla tipo resumen (Tabla 3), de algunos sistemas mencionados.

1.2.6.1 Sistema hidrotermal Rainbow (dorsal Mesoatlántica)

El sistema hidrotermal marino de Rainbow se encuentra a 2.3 km de profundidad, alojado en rocas de tipo ultramáficas. La temperatura del sistema oscila entre los 250 a 364 °C, con un pH ácido entre 3 y 4. Las manifestaciones hidrotermales que se han estudiado de este sistema son las fumarolas marinas y se ha encontrado COrgs con un enriquecimiento de compuestos orgánicos semivolátiles de C₆-C₁₈ y una predominancia de hidrocarburos alifáticos C₉-C₂₉ y ácidos carboxílicos C₈-C₁₈. También se han reportado como nativos del sistema a los compuestos aromáticos como el fenantreno y benzotiofeno. Los autores mencionan que la familia de los alcanos es un grupo de compuestos identificados como persistentes en ambientes geológicos con altas temperaturas y los principales productos con posible origen por la reacción de Fischer-Tropsch. El origen de los compuestos ha sido atribuido como parcialmente biogénico y abiogénico, por lo tanto, estos compuestos son en general de un origen mixto (Holm y Charlou, 2001; Konn et al., 2009; McCollom et al., 2015).

1.2.6.2 Sistema hidrotermal Lost City (dorsal mesoatlántica)

El sistema hidrotermal marino Lost City se ubica en la dorsal Mesoatlántica y está conformado por rocas tipo ultramáficas. El reservorio tiene temperaturas menores a 100 °C. Las fumarolas con fluidos alcalinos de pH entre 10 y 11, y temperaturas entre los 40 y 90 °C son las manifestaciones termales que han sido estudiadas. En la composición orgánica se ha identificado un enriquecimiento en compuestos orgánicos semivolátiles de tipo aromáticos e hidrocarburos alifáticos C₆-C₁₈, con un posible origen de tipo mixto, de acuerdo a McCollom et al. (2015) y Konn et al. (2009). Otros compuestos orgánicos identificados son el formiato, altas concentraciones de metano de origen abiogénico (Lang et al., 2010; 2012), ácidos alcanicos C₈-C₁₂ de origen biogénico, hexadecanol, escualeno, colesterol y compuestos con azufre como el tritiolano (McCollom et al., 2015).

1.2.6.3 Sistema hidrotermal en Isla Vulcano (Italia)

Con un reservorio terrestre a más de 4 km de profundidad, la isla de Vulcano es un centro volcánico activo en el archipiélago de las Eolias, ubicado en el sur del mar Tirreno, al norte de Sicilia, Italia. Generalmente las manifestaciones del sitio son fumarolas con emanaciones a altas temperaturas. En 1996, se colectaron

muestras de agua termal proveniente de filtraciones terrestres, manantiales submarinos poco profundos y pozos de agua subterránea, con el objetivo de caracterizar los compuestos volátiles disueltos en las aguas termales. Se identificaron los compuestos de ácido acético, fórmico y propanoico. Las temperaturas de las aguas muestreadas variaron hasta ~100 °C y el intervalo de pH fue entre 1.85 a 6.17. Determinaron que los COrgs presentes en las filtraciones provienen del metabolismo de los microorganismos y que además estos utilizan sus propios metabolitos como fuente de energía. Por lo tanto, el origen de los COrgs es biogénico (Amend et al., 1998).

1.2.6.4 Caldera Uzon y campo geotérmico Mutnovskii (Rusia)

Simoneit et al. (2009) realizaron el análisis de muestras de aceites tomados de películas de aceite formados sobre aguas termales ubicadas cerca de la caldera Uzon (sistema hidrotermal terrestre) para determinar si se encontraban COrgs de origen abiogénico en las muestras analizadas. La caldera de Uzon presenta un flujo de calor alto. La temperatura estimada es de 200 a 250 °C a una profundidad de 500 m. Esto es atribuido a que la zona de la caldera está ubicada sobre una cámara magmática. El pH del agua muestreada se encontró entre 6.5–7. En sus estudios encontraron compuestos orgánicos de origen biogénico, detectaron alcanos, biomarcadores esteranos y hopanos (estables a $T > 250$ °C por largos tiempos), hidrocarburos isoprenoides, entre otros, cuya generación se asocia a la actividad de bacterias y/o algas, o por plantas sepultadas depósitos de ceniza, debido a una rápida alteración hidrotermal (temogénesis).

Un estudio dentro del campo geotérmico terrestre de Mutnovskii y la caldera Uzon, ha confirmado la existencia de compuestos orgánicos de volatilidad media (semivolátiles) en ambientes geotérmicos. Kompanichenko et al. (2016), y Poturay y Kompanichenko (2019) reportaron la detección de 95 COrgs en pozos geotérmicos (condensados de mezclas agua-vapor) y 71 compuestos en manantiales termales de la caldera, entre los que se encuentran: alcanos, ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, cicloalcanos, aldehídos, éteres, esteroides, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos poliaromáticos, isoalcanos, isoprenos y terpenos. También mencionan que en estudios previos se han encontrado compuestos con nitrógeno como los aminoácidos y nitrilos. Afirman que por las altas temperaturas de hasta >175 °C y las profundas perforaciones de los pozos geotérmicos en la zona la composición orgánica de los fluidos de los pozos no recibe aporte de microorganismos, porque el límite posible de vida se encuentra por debajo de los 120 °C. Sin embargo, es posible el aporte de COrgs

generados por la termogénesis de materiales alojados en las rocas, tanto biogénicos como abiogénicos siendo el origen de los compuestos orgánicos encontrados en su estudio, termogénico.

1.2.6.5 Otras determinaciones en sitios termales terrestres

En diferentes zonas del centro volcánico de Taupo y en Columbia Británica, Canadá, se han realizado investigaciones en busca de compuestos orgánicos con elementos metaloides a partir del análisis de muestras de aguas geotérmicas y gases, con temperaturas entre los 20 y 84 °C y pH de 0.3 a 8.5. Elementos inorgánicos metilados también llamados compuestos orgánicos metaloides u organometaloides, tales como el arsénico metilado (AsMeH_2 , AsMe_2H , AsMe_3), antimonio metilado (SbMeH_2 , SbMe_2H , SbMe_3) mercurio metilado (HgMeH) y germanio metilado (GeMeH_3 , GeMe_2H_2 , GeMe_3H) son compuestos que fueron determinados en las muestras. El posible origen es debido a la interacción entre microorganismos, y fluidos con presencia de elementos metaloides y carbono disponibles debido a la lixiviación de la roca del reservorio por las altas temperaturas de los fluidos geotérmicos, como se ha mencionado anteriormente (Hirner et al., 1998).

Schreiber et al. (2017) publicaron la composición orgánica preservada en inclusiones fluidas de cristales de cuarzo, de muestras tomadas en diferentes sitios en Jack Hills, dentro del Cratón Yilgarn, Australia. Los autores se refieren a las muestras como representativas de la fase fluida de la corteza terrestre desde su formación hasta el presente. En esta investigación se identificaron compuestos como nonanal, hexadecanal, propano y metano cuya fuente de generación fue abiogénica de acuerdo al análisis de isótopos de carbono del CH_4 como los fluidos hidrotermales.

Otro tipo de determinaciones que se han realizado en sistemas hidrotermales terrestres son los análisis de la composición orgánica en la desgasificación de suelos, como en el estudio de Tassi et al. (2015) donde se analizaron los gases que emanan de suelos calientes y de fumarolas en el área geotérmica del cráter Solfatara, en Italia, para evaluar los cambios que pueden sufrir los COrgs presentes en la fase gaseosa que son liberados de un sistema hidrotermal al moverse por el suelo. Determinaron que existe una predominancia de las familias de los alcanos, aromáticos y compuestos con azufre, de origen mixto tanto en fumarolas como en gases de suelos, siendo los COrgs aromáticos una de las principales familias de compuestos presentes en los fluidos hidrotermales. También mencionaron que los aromáticos junto con la familia de los COrgs con halógenos o halogenados son los grupos con mayor estabilidad estructural por

lo que son más persistentes en el medio. Los autores mencionan que, compuestos como el benceno, fenol y compuestos hidrofluorocarbonados son nativos del sistema hidrotermal y pueden viajar a través del suelo sin sufrir cambios, sin embargo, también mencionan que la actividad microbiológica puede afectar a los gases que migran a través del suelo.

Para comprender el comportamiento dinámico de los sistemas geotérmicos como la circulación de los fluidos hidrotermales Tassi et al. (2007) determinaron la composición orgánica en la fase gaseosa de los fluidos de fumarolas, manantiales calientes, pozas burbujeantes y gases provenientes de pozos geotérmicos en tres zonas geotérmicas en El Salvador (Ahuachapan-Chipilapa, Berlin-Chinameca, y San Vicente) cuyos fluidos emanan con temperaturas entre los 93 y 180 °C. Las fuentes de calor (magmas) de las zonas se encuentran a temperaturas entre los 230 y 305 °C. La composición litológica de las zonas geotérmicas corresponde a rocas de tipo andesitas, basálticas, riolitas, dacíticas, ignimbritas, tobas, lavas y piroclastos. Entre sus resultados reportan compuestos de las familias de los alquenos, aromáticos, COrgs con azufre, y COrgs con oxígeno, con una fuente de generación principalmente biogénica. Estos autores mencionan que la determinación de alcanos puede ser utilizada en el monitoreo volcánico y la exploración geotérmica.

Tassi et al. (2010) determinaron la presencia de compuestos orgánicos de origen biogénico y termogénico de las familias de los alcanos, aromáticos, cíclicos, alquenos, halogenados, COrgs con oxígeno o azufre como los furanos y tiofenos respectivamente, presentes en muestras de gases tomadas de emisiones de 18 sitios ubicados en volcanes activos y campos geotérmicos como el volcán Yellowstone, el volcán El Chichón y los campos geotérmicos de Flégreos. Concluyeron que los alcanos pueden ser utilizados en el monitoreo y comprensión del comportamiento del sistema hidrotermal pero también mencionan que poca atención se ha dedicado a los compuestos orgánicos de mayor peso molecular, tal es el caso de los compuestos semivolátiles o los compuestos orgánicos disueltos en los fluidos condensados.

1.2.6.6 Volcán “El Chichón” (México)

En México, la información sobre la composición orgánica en sistemas hidrotermales es prácticamente limitada. Hasta el momento sólo se ha caracterizado la fase gaseosa en el sistema geotérmico del volcán El Chichón, en Chiapas (Tassi et al., 2009). Se ha analizado la descarga de fluidos en fumarolas, pozas burbujeantes y gases de suelos, con temperaturas de hasta 100 °C. Utilizando las técnicas analíticas de

Microextracción en Fase Sólida SPME (SPME, por sus siglas en inglés), Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (GC-MS, por sus siglas en inglés) y GC con detector de ionización de flama (GC-FID por sus siglas en inglés) se determinó la presencia de COrgs volátiles con azufre, altas concentraciones de compuestos aromáticos como el benceno y el tolueno, y de alquenos ligeros (C₂-C₅), alcanos como el decano, dodecano, tridecano, siendo principalmente de origen termogénico. Los autores concluyeron que las concentraciones de los COrgs son relativamente bajas en comparación con los valores típicos para fluidos hidrotermales, pero pueden ser aplicadas a la exploración y caracterización geoquímica, sin embargo, también mencionan que los estudios sobre la composición orgánica son limitados (Tassi et al., 2009).

Tabla 3. Sitios hidrotermales con compuestos orgánicos presentes en la composición de sus fluidos.

	Sitios	Familias orgánicas identificadas	Origen	MA	Referencia
Sitios terrestres	Campo geotérmico Mutnovskii y Caldera Uzon	Alcanos, ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos, alquenos, cetonas, cicloalcanos, COrgs con halógenos, ésteres, esteroides, etiles, HCs aromáticos y poliaromáticos, isoalcanos, isoprenos y terpenos	T	SPE, GC-MS	Kompanichenko et al. (2016); Poturay y Kompanichenko (2019)
	Jack Hills, dentro del Cratón Yilgarn	Alcanos, alquenos, alquinos, aldehídos y COrgs con halógenos	A	GC-MS, LC-MS	Schreiber et al. (2017)
	Cráter Solfatara	Ácidos carboxílicos, alcanos, alcoholes, aldehídos, alquenos, cetonas, cicloalcanos, COrgs con azufre, COrgs con halógenos, ésteres, etiles, HCs aromáticos y poliaromáticos, y otros	A y T	SPME, GC-MS	Tassi et al. (2015)
	Volcán El Chichón	Ácidos carboxílicos, alcanos, alquenos, alcoholes, aldehídos, cicloalcanos, cetonas, ésteres, etiles, isoalcanos, isoalquenos, HCs aromáticos y poliaromáticos, COrgs con azufre, COrgs con halógenos, y otros	M	SPME, GC-MS	Tassi et al. (2009)
	Zonas geotérmicas de El Salvador	Alcanos, alquenos, cicloalcanos, isoalcanos e HCs aromáticos	B y T	GC	Tassi et al. (2007)
	Centro volcánico Isla Vulcano	Ácidos carboxílicos	B	LC	Amend et al. (1998)
	Sistema hidrotermal Rainbow	Ácidos carboxílicos, alcanos, alcanos rammificados, alcoholes, cicloalcanos, HCs aromáticos y poliaromáticos	A, B, y M	SPE, SBSE, GC-MS	Konn et al. (2009); McCollom et al. (2015)
Sitios marinos	Sistema hidrotermal Lost City	Ácidos carboxílicos, alcanos, alcanos rammificados, alcoholes, COrgs con azufre, esteroides, HCs aromáticos y poliaromáticos y terpenos	A, B, y M	SPE, SBSE, GC-MS	Konn et al. (2009); McCollom et al. (2015)

Abreviaciones: COrgs, Compuestos orgánicos. HCs, Hidrocarburos. A, Abiogénico. B, Biogénico. M, Mixto. T, Termogénico. MA, Metodologías analíticas, GC-MS, Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (siglas en inglés). SPE, Extracción en Fase Sólida (siglas en inglés). LC-MS, Cromatografía de Líquidos acoplada a Espectrometría de Masas (siglas en inglés). SPME, Microextracción en Fase sólida (siglas en inglés). LC, Cromatografía de Gases (siglas en inglés). SBSE, Extracción Sortiva con Barra de Agitación (siglas en inglés).

1.2.7 Muestras de pozos de agua subterránea en el campo geotérmico de Los Humeros y zonas aledañas

De acuerdo a un estudio geohidrológico realizado en 2014 por la Comisión Federal de Eletricidad (CFE) (Comisión Federal de Electricidad, 2014), con la finalidad de censar aprovechamientos hídricos en la caldera los Humeros y sus alrededores, los autores concluyeron que la distribución de pozos y norias se concentra mayormente en la parte sur de la caldera Los Humeros, mientras que en el sector norte se concentran los manantiales fríos. La utilidad de los aprovechamientos en su mayoría corresponde a usos agrícolas, agropecuarios y un número mínimo a uso potable. Respecto a los pozos de agua subterránea aledaños al CGLH, Comisión Federal de Electricidad (2014) reporta la información hidrogeoquímica de 36 y 100 aprovechamientos hidráulicos muestreados durante dos campañas de muestreo en 2003 y 2014, de los cuales 11 y 70 son pozos de agua subterránea, respectivamente. La temperatura (T) medida de los pozos se encuentra desde 14 hasta 29 °C. Esto podría indicar que algunos de ellos presentan anomalía termal (la T media en Los Humeros es de 14 °C). En general, la clasificación de las aguas de estos pozos se encuentra entre tipo bicarbonatado-sódico; cálcico y magnésico, bicarbonatado-cálcico-sódico; magnésico; y bicarbonatado-sódico-magnésico; cálcico, las cuales tienen como origen el agua de lluvia. Durante dos campañas de muestreo realizadas por equipo del proyecto de Cooperación México Europa para la investigación de sistemas geotérmicos mejorados y sistemas geotérmicos super calientes (GEMex), en el CGLH y zonas circundantes, llevadas a cabo en junio 2017 y marzo 2018, se tomaron diversos tipos de muestras de las cuales, 53 pozos de agua (domésticos y agrícolas) han sido muestreados. Con la información recopilada de estos estudios se identificaron sitios de interés para el muestreo de la campaña de noviembre-diciembre 2018 para la determinación de compuestos orgánicos disueltos en las aguas subterráneas.

1.2.8 Técnicas analíticas para el análisis de compuestos orgánicos disueltos en fluidos hidrotermales

La SPE y GC-MS son técnicas de preparación y análisis de muestras respectivamente que han sido utilizadas en las investigaciones de la geoquímica orgánica aplicada a los fluidos de sistemas hidrotermales (Holm y Charlou, 2001). Konn et al. (2009), McCollom et al. (2015), y Kompanichenko et al. (2016) utilizaron la condensación de fluidos hidrotermales para posteriormente extraer los compuestos de las soluciones

acuosas por medio de la SPE y determinar los compuestos orgánicos disueltos en los fluidos con técnicas de análisis como la GC-MS.

1.2.8.1 Extracción en Fase Sólida (SPE)

Antes de introducir una muestra a un equipo analítico como el cromatógrafo de gases, se debe realizar un procedimiento de purificación y concentración para disminuir las interferencias (impurezas) como por ejemplo los compuestos que no son volátiles o semivolátiles (Kitson et al., 1996) ya que las interferencias obstruyen la elución de los analitos por la columna, disminuyen la velocidad del flujo y pueden dañar el equipo, tal es el caso de muestras ambientales como las aguas de origen geotérmico y aguas subterráneas.

La SPE es un tratamiento utilizado para la preparación de muestras acuosas previo a su análisis por GC-MS, a través de mecanismos de sorción-desorción. Se basa en la distribución o partición (K) de los analitos entre una fase móvil líquida (matriz) y una fase estacionaria sólida (adsorbente) (Ruiz-Gutiérrez y Pérez-Camino, 2000; Valls, 2004). Esta técnica tiene como objetivo hacer una separación o aislamiento reversible de los analitos de interés que se encuentren disueltos en la matriz, y así concentrar y purificar las muestras al reducir las interferencias por medio de un adsorbente usualmente empacado en un tubo de polipropileno para jeringa (cartucho de extracción), el cual cuenta con una polaridad específica para conseguir la separación de los compuestos (Fritz y Macka, 2000; Gary, 2009).

El procedimiento comienza con la selección del adsorbente, esto depende de los analitos a determinar y la matriz que los contiene. Una vez seleccionado y adquirido el adsorbente se realiza la adición de solventes al cartucho para el acondicionamiento y activación de la columna del adsorbente y así permitir las interacciones fisicoquímicas entre los componentes de la muestra con la superficie de contacto del adsorbente. Por ejemplo, si el adsorbente seleccionado es de baja polaridad, serán adsorbidos los compuestos de baja polaridad y los componentes polares no serán retenidos. Posteriormente se añade la muestra al cartucho para conseguir la retención de los compuestos de interés y la eliminación de la matriz (Sigma-Aldrich, 1998; Fritz y Macka, 2000). Después los analitos retenidos son extraídos (por desorción) con un solvente para pasar de nuevo a la fase líquida y a la etapa de concentración de la muestra. Antes de la elución hay una etapa opcional de lavado, donde las interferencias de la matriz son eliminadas del adsorbente al cargar el cartucho con un solvente de polaridad similar a la de las interferencias y diferente a la de los analitos retenidos para evitar la desorción de estos (Figura 6). En la concentración de la muestra

se utiliza un equipo de evaporación y el volumen de las muestras es reducido hasta obtener un extracto enriquecido con los analitos, con un volumen en el orden de microlitros, porque el equipo de análisis requiere pequeños volúmenes de muestra y una muestra concentrada incrementa la selectividad del procedimiento analítico (Carpinteiro, 2012).

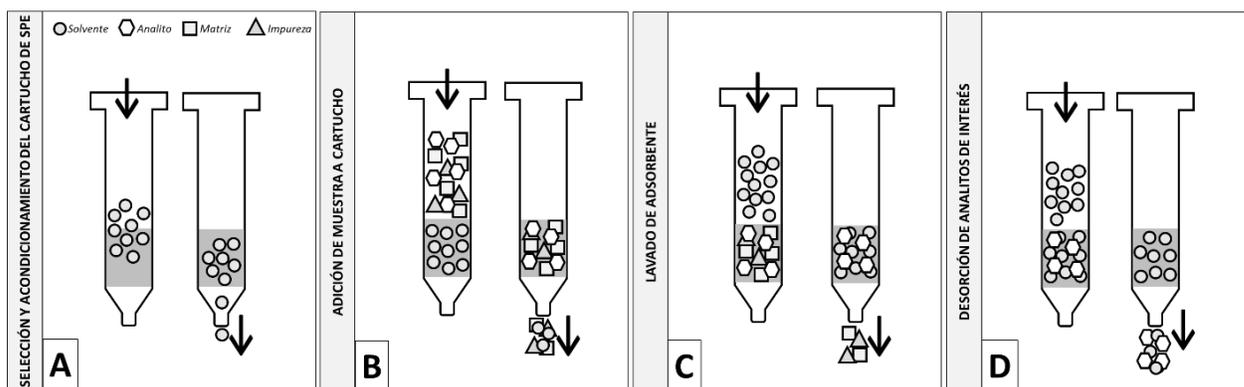


Figura 6. Procedimiento para la Extracción en Fase Sólida (SPE): A) Selección del tipo de tipo de cartucho (adsorbente) de acuerdo a los analitos de interés y adición de solvente (s) para la activación y acondicionamiento de cartucho para SPE. B) Adición de muestra acuosa al cartucho para el aislamiento de los analitos de su matriz. C) Paso adicional: lavado de columna de cartucho, con solvente para eliminar impurezas remanentes de la matriz. D) Adición de solvente con polaridad similar a la de los analitos para conseguir su desorción de la columna. *Círculos= solvente; cuadrados= matriz; triángulos= impurezas; hexágonos= analitos de interés.* Modificado de Sigma-Aldrich (1998).

1.2.8.1.1 Tipo de adsorbente

El tipo de adsorbente a utilizar en la SPE se debe seleccionar tomando en cuenta el objetivo analítico ya que cada tipo de adsorbente tiene características químicas específicas en su fase estacionaria para diferentes objetivos de extracción. Los adsorbentes de tipo fase reversa están compuestos por grupos funcionales metilo, octilo (C_8) y ocatadecilo (C_{18}) unidos a una superficie de sílice, y tienen propiedades hidrofóbicas que le brindan mayor capacidad de retención de compuestos no polares o con polaridad media a baja que están disueltos en solventes polares (como el agua). Las interacciones que se presentan en este tipo de adsorbentes son las de Van der Waals. Por otro lado, están los adsorbentes hidrofílicos o de fase normal, que tienen afinidad por los compuestos polares, por lo que las interacciones contribuirán

a retener los compuestos polares o de polaridad alta. Otro tipo de adsorbente es el de intercambio iónico, el cual se basa en la interacción iónica y retiene compuestos con carga iónica (Valls, 2004; Gary, 2009).

En un análisis donde no hay información preliminar de los compuestos a identificar, como en los análisis de enfoque tipo non-target (*ver en 1.2.7.2. Espectrometría de Masas*) se pueden utilizar adsorbentes de tipo mixto (poliméricos), los cuales pueden estar compuestos por grupos funcionales hidrofílicos y lipofílicos para mantener un amplio espectro de polaridades y favorecer la adsorción de compuestos polares y no polares (Valls, 2004; Gary, 2009).

1.2.8.2 Control de calidad en la determinación de compuestos orgánicos

Para mantener un control de calidad en el trabajo de laboratorio, durante la preparación y análisis de muestras se utilizan soluciones tipo blanco. Los blancos de método son muestras que no contienen los analitos de interés y su resultado analítico sirve para identificar y descartar los compuestos (impurezas o interferencias) añadidos por la manipulación de las muestras durante la extracción, así como por la composición de las sustancias y materiales utilizados en los procedimientos analíticos que puedan interferir con los compuestos de interés (Valls, 2004; APHA et al., 2017). Otro tipo de control de calidad es el uso de estándares y blancos de control los cuales contienen concentraciones conocidas de soluciones estándar de referencia de los compuestos químicos añadidos para verificar y llevar un seguimiento del procedimiento analítico y de la sensibilidad del equipo (Skoog et al., 2015; Hassani, 2015).

1.2.9 Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

1.2.9.1 Cromatografía de Gases

La cromatografía de gases es una técnica analítica que separa los componentes individuales (volátiles y semivolátiles) de una mezcla. Su funcionamiento se basa en la distribución (K) de los analitos introducidos al equipo entre dos fases de partición o de reparto: la fase móvil y la fase estacionaria. Este proceso se lleva a cabo dentro de la columna cromatográfica (Figura 7), donde la separación y reparto de los componentes ocurre por la interacción entre los analitos que son eluidos continuamente por el gas acarreador (fase móvil), con la fase estacionaria que es el recubrimiento del interior de la columna

cromatográfica compuesto por un polímero térmicamente estable. La columna es recorrida por los analitos que están distribuidos en la fase móvil, y se encarga de retardar (adsorber) selectivamente el desplazamiento de los analitos hasta la llegada de estos al detector. Al igual que los adsorbentes en SPE, la columna cromatográfica puede tener propiedades polares o no polares para adsorber parcialmente a los analitos. Los componentes principales del cromatógrafo de gases son: el puerto de inyección, gas acarreador (fase móvil), columna cromatográfica (recubierta por la fase estacionaria), horno, detector y sistema de registro (Figura 7). La muestra es introducida al equipo en unidades de microlitros a través de un muestreador automático de líquidos con jeringa (ALS por sus siglas en inglés; auto-muestreador) o directamente, y en seguida es volatilizada en el puerto de inyección. La introducción puede ser parcial como la inyección tipo split que consiste en la ventilación de una fracción de la muestra volatilizada a través de una válvula de purga y la introducción de otra fracción a la entrada de la columna cromatográfica, o de tipo splitless donde toda la muestra fluye hacia la entrada de la columna. Después la muestra volatilizada entra en contacto con la fase móvil que es un gas inerte de alta pureza que no interactúa con la muestra ni con la fase estacionaria, pero se encuentra fluyendo continuamente. Este gas inerte también llamado gas acarreador (puede ser helio o nitrógeno, por ejemplo) transporta con un flujo estable a los analitos a través del área de la columna cromatográfica hasta un detector, donde la información es transformada en una señal y enviada al sistema de registro del equipo. Debido a que la composición de cada muestra puede contener COrgs con diferentes propiedades, las velocidades y adsorciones de los COrgs en la columna cromatográfica serán diferentes, y los compuestos eluirán con un retardo secuencial dependiendo de su tamaño, punto de ebullición y polaridad. Para optimizar la desorción y separación adecuada de los analitos durante su liberación sucesiva el horno en el que se encuentra la columna cromatográfica es ajustado para mantener una temperatura continua o cambiar secuencialmente la temperatura (rampa de temperatura controlada). Las diferencias en el coeficiente de partición, los puntos de ebullición de los compuestos, y la polaridad y temperatura de la fase estacionaria, son algunos factores físicos y químicos que influyen en la adsorción parcial de los analitos a la fase estacionaria y en la desorción y separación de estos. El tiempo que tarda cada analito en ser desplazado (eluir) desde su entrada a la columna cromatográfica hasta ser detectado y alcanzar su valor máximo en la señal del detector (pico cromatográfico) se llama tiempo de retención (TR) y representa el tiempo que permanece el compuesto en la fase estacionaria. La respuesta del detector de un cromatógrafo de gases respecto a la presencia de una especie orgánica que llega a este puede ser representada por un cromatograma (Figura 8, Izquierda). El cromatograma es un gráfico que muestra la señal en función del tiempo (eje x) que se crea cuando los analitos separados llegan al detector y refleja la aproximación del contenido de los analitos. Cada compuesto orgánico en un cromatograma es representado por un pico cromatográfico (eje y) secuencialmente por su orden de elución o distribución en la fase estacionaria de cada compuesto

detectado. Estos picos se conforman por un área y una altura; el área de los picos, puede utilizarse para calcular la concentración de cada compuesto al utilizar estándares de referencia. Una vez separados los componentes, al integrar cada pico estos pueden ser fácilmente identificados (determinación cualitativa) o medidos (determinación cuantitativa) individualmente por un detector acoplado, tal como el espectrómetro de masas si se cuenta con estándares de referencia para la cuantificación (Kitson et al., 1996; Gary, 2009; Zubrick, 2012; Hernández-Rubio, 2018).

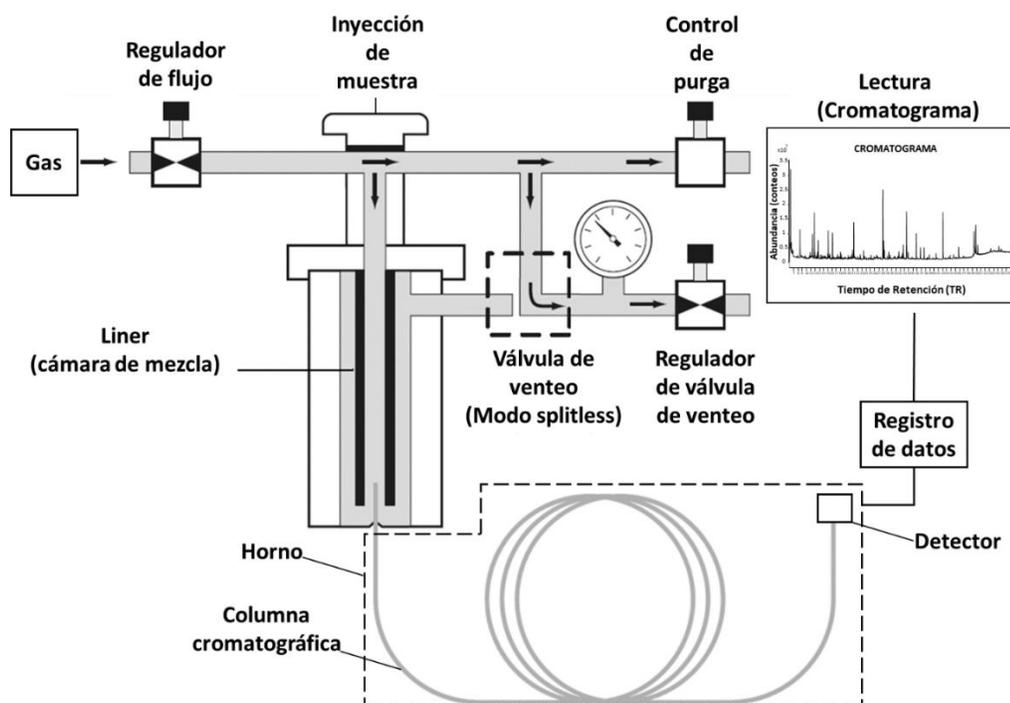


Figura 7. Esquema de los componentes de un cromatógrafo de gases. Modificado de Agilent Technologies (2002).

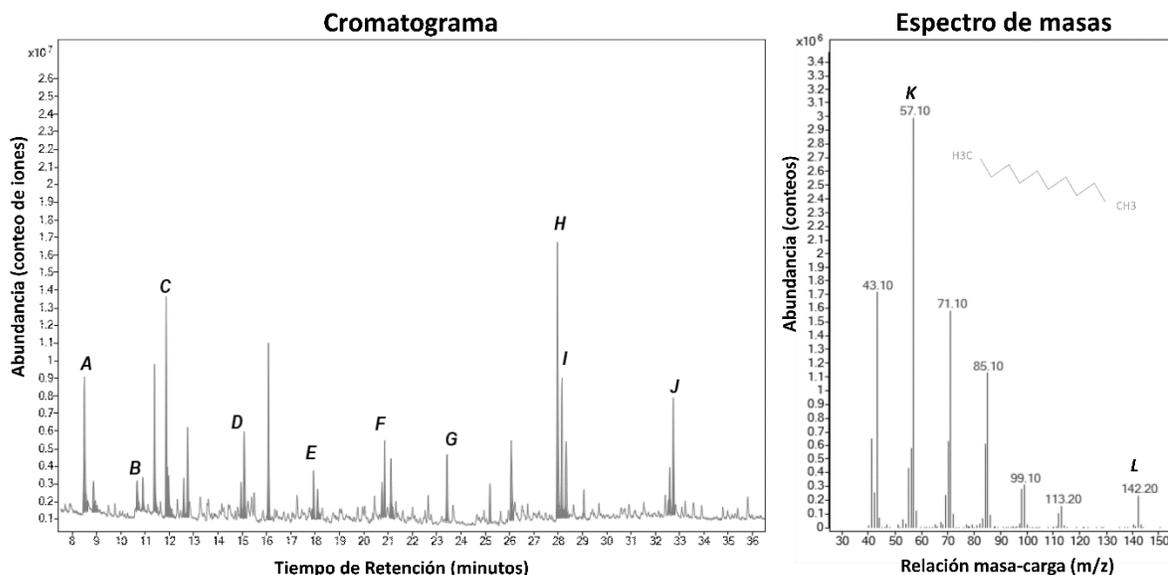


Figura 8. Izquierda: Cromatograma de tipo Corriente Iónica Total (CIT), representa todos los picos cromatográficos (compuestos orgánicos) que conforman la señal detectada por el equipo. Compuestos orgánicos: A) Estireno. B) Benzaldehído. C) Decano. D) Nonanal. E) Dodecano. F) Tridecano. G) Tetradecano. H) Tridecanol. I) Hexadecano. J) Octadecano. Derecha: Espectro de masas del ion decano (pico con letra C, en sección izquierda); los picos representan el patrón de fragmentación del compuesto al haber sido ionizado con 70 eV. K) Pico base: el fragmento de mayor abundancia. L) Ion molecular: representa la masa aproximada de la molécula ionizada.

1.2.9.2 Espectrometría de Masas

La técnica de espectrometría de masas produce, separa y detecta iones de compuestos orgánicos en fase gaseosa y proporciona información para la identificación estructural de cada componente de una muestra (Gary, 2009). Los componentes principales del espectrómetro de masas son: fuente ionizante, bomba de vacío, analizador(es) y detector (Figura 9). Su funcionamiento se basa en que los iones que son cargados positivamente pueden tener trayectorias conducidas por la interacción de su relación masa-carga (m/z , masa por unidad de carga) con campos eléctricos y/o magnéticos y así lograr una separación por especie iónica, esto debido a que dos partículas con la misma relación m/z se desplazan con la misma trayectoria en el vacío cuando se someten a campos magnéticos o eléctricos. La introducción de la muestra al equipo puede ser a través de un cromatógrafo por medio de una interfase entre los equipos que permita la transferencia de la muestra que sale desde la columna a presión atmosférica desde el cromatógrafo de gases, hacia el espectrómetro de masas el cual trabaja a alto vacío (10^{-5} o 10^{-7} Torr, por ejemplo) o

directamente al introducir la terminación de columna cromatográfica a la cámara de ionización (Stashenko y Martinez, 2010). Primero la muestra es introducida en el equipo, volatilizada y conducida (en un GC ya se encuentra volatilizada) hasta una fuente de ionización donde sus componentes serán ionizados y fragmentados. Los analitos de una muestra inicialmente son neutros, pero al entrar a la fuente de ionización, algunos serán cargados eléctricamente (o ionizados) y otros permanecerán neutros. Por ejemplo, en una fuente de ionización de tipo impacto electrónico (EI, por sus siglas en inglés), un filamento calentado emite un haz de electrones de generalmente 70 electronvoltios (eV) y con ayuda del vacío el equipo bombardea con electrones a las moléculas neutras y las ioniza cuando un electrón es removido de su estructura. Las moléculas que no sean ionizadas y las interferencias (como residuos del gas portador del GC) serán arrastradas por la cámara de alto vacío (10^{-7} Torr, por ejemplo) con la que trabaja el equipo, esto para eliminarlas y evitar colisiones con los iones de interés durante el trayecto de estos últimos al detector (Kitson et al., 1996; Gary, 2009; Zubrick, 2012; Hernández-Rubio, 2018). Debido al impacto de electrones, además de ser ionizadas, las moléculas son fragmentadas en diferentes fracciones estructurales (iones fragmento) que en conjunto forman patrones o secuencias de fragmentación por cada molécula; estas secuencias representan la identidad del compuesto, el desglose de su “huella”. Entre estos iones se encuentran: el ion molecular (M^+), este ion representa la masa aproximada del compuesto neutro; el ion pico base el cual representa el fragmento de mayor abundancia en la molécula; y los iones isotópicos, estos últimos representan la abundancia de los isótopos que son parte de los elementos de cada fragmento. Este flujo de iones es acelerado por un campo eléctrico y manipulado por un voltaje entre dos electrodos para ser conducido hacia el analizador. Al llegar al analizador (es) los iones son separados y clasificados por su relación m/z , por medio de la interacción con un campo magnético o eléctrico generado por el analizador, por ejemplo, por un analizador de triple cuadrupolo el cual genera campos eléctricos. Cada analizador de tipo cuadrupolo está conformado por cuatro barras metálicas a través de las cuales el flujo de iones pasa y es filtrado por masas que son especificadas y después guiado hacia el detector. El filtrado de masas es determinado por el analista para eliminar iones que no entran en el intervalo de m/z de interés. Los iones que no son de interés son enviados a una celda de colisión (un cuadrupolo) sin ser detectados. De esta manera se pueden llevar a cabo diferentes modos de operación para el filtrado y adquisición de masas: Monitoreo de Ion Selectivo (SIM por sus siglas en inglés) para métodos de adquisición específicos como los análisis dirigidos o tipo “target”, y el barrido completo de masas (full scan) para métodos de adquisición generales como los análisis no dirigidos o “non-target” (Kitson et al., 1996; Gary, 2009; Zubrick, 2012; Hernández-Rubio, 2018).

La adquisición de tipo SIM consiste en especificar al equipo las masas de iones que son características para el compuesto o compuestos de interés, por lo que el analizador desviarán todos los iones que no entren en

las masas de interés y solo los iones seleccionados serán registrados. Este modo de operación es aplicado en estudios con compuestos orgánicos seleccionados como objetivo para su búsqueda y posible detección en la muestra (análisis dirigidos o target). En el modo de adquisición de tipo full scan se registra todo el espectro o de masas completo de los iones que son producidos y fragmentados en la cámara de ionización. Este modo de operación puede ser aplicado en un análisis de tipo target o en un análisis no dirigido (non-target). El enfoque non-target es utilizado principalmente en estudios ambientales o toxicológicos donde se busca obtener la mayor información debido a las fuentes desconocidas que aportan compuestos orgánicos al sitio de muestreo (Bu et al., 2014). El objetivo de este tipo de análisis es determinar la presencia de todos los compuestos orgánicos desconocidos que, sin encontrarse en la lista de compuestos objetivo de un análisis tipo target, pudieran estar presentes en una muestra. Esto para extraer más información de los datos, que podría ser de posible interés (Gary, 2009; Stashenko y Martinez, 2010; Cervera, 2015). Consiste en una estrategia para determinar por primera vez todo lo que compone a una mezcla para la aplicación de estudios posteriores con mayor detalle.

El detector del espectrómetro de masas mide las relaciones m/z de iones y sus fragmentos iónicos en fase gaseosa y proporciona una medición de la abundancia o conteo de cada especie de ion que es detectado. Una vez separadas y detectadas las especies iónicas que alcanzan al detector, la respuesta de este se convierte en una señal eléctrica que es transformada gráficamente en espectros de masas al representar la relación m/z contra la abundancia de los iones. El espectro de masas es la representación visual de la respuesta del detector que se compone por la intensidad o conteo de cada ion (y su patrón de fragmentación) detectado por el instrumento dentro de un intervalo de barrido (análisis) m/z específico (Figura 8, Derecha). Con esta información se logra la identificación de la estructura, masa y peso molecular, así como el nombre del compuesto cuando se compara manualmente con reglas y secuencias de fragmentación, o con la información de las librerías de espectros de masa disponibles en programas informáticos y la web (Kitson et al., 1996; Gary, 2009; Zubrick, 2012; Hernández-Rubio, 2018).

La unión de dos técnicas analíticas conlleva a la optimización de los resultados analíticos; el cromatógrafo de gases separa los compuestos volátiles y semivolátiles, y el espectrómetro de masas ayuda en la identificación y cuantificación de la estructura de compuestos orgánicos en mezclas complejas (Hernández-Rubio, 2018).

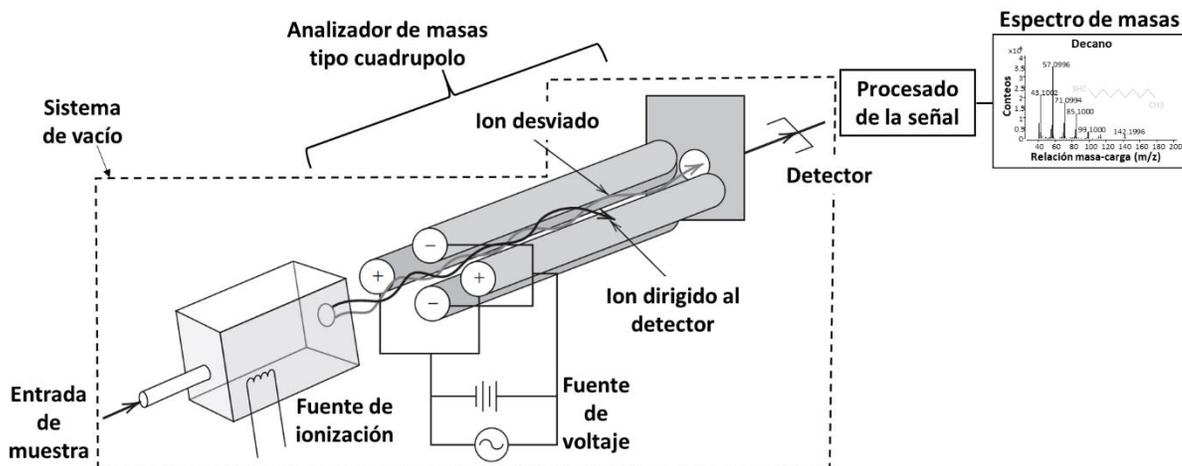


Figura 9. Esquema de los componentes de espectrómetro de masas con analizador de cuadrupolo simple. Modificado de Gary (2009).

1.3 Justificación

Debido a que no existe a la fecha, literatura que reporte la presencia de compuestos orgánicos en un sistema geotérmico mexicano, se propone la caracterización de especies orgánicas disueltas en el agua subterránea dentro del área circundante al campo geotérmico de Los Humeros, Puebla. Así mismo, se caracterizarán los orgánicos disueltos en condensados de pozos geotérmicos, con la finalidad de determinar la utilidad de estos compuestos como trazadores de actividad hidrotermal. Utilizando la metodología de Cromatografía de Gases acoplado con Espectrometría de Masas (GC-MS), se pretende identificar los compuestos en las muestras, y determinar si su presencia y distribución se pueden relacionar con el cambio de temperatura. Esto para correlacionar los resultados entre las zonas muestreadas y la información reportada en la literatura. Por otra parte, se incluirá información de cationes y aniones reportada y analizada, para tener una idea de la relación con el reservorio, y así generar un mapa de distribución de compuestos en el área estudiada, lo cual podría ser útil en campañas de exploración y explotación posteriores.

1.4 Hipótesis

En el sistema hidrotermal de Los Humeros se producen compuestos orgánicos disueltos los cuales son transportados hacia el agua subterránea de los dos acuíferos que alimentan al sistema. Estos compuestos pueden ser detectados en sitios alejados del campo, demostrando su utilidad como indicadores de actividad geotérmica.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Caracterizar los compuestos orgánicos disueltos presentes en las aguas subterráneas circundantes al campo geotérmico de los Humeros, Puebla, para comprobar su desempeño como indicadores de la actividad geotérmica y utilidad como herramientas en la exploración y explotación de sistemas hidrotermales.

1.5.2 Objetivos específicos

- Realizar un muestreo de aguas subterráneas en los alrededores del campo geotérmico Los Humeros, para su análisis con GC-MS.
- Determinar los compuestos orgánicos disueltos presentes en muestras de fluidos condensados de los pozos geotérmicos del campo geotérmico de Los Humeros, utilizando GC-MS.
- Recopilar información existente de la geoquímica inorgánica y parámetros de campo en aguas subterráneas en o cerca del campo geotérmico los Humeros, para comparar con la información obtenida y poder realizar una interpretación de los resultados de análisis.
- Generar gráficas de la distribución de las concentraciones que incluya los diferentes compuestos orgánicos que sean detectados en el estudio, para determinar si los compuestos orgánicos funcionan como trazadores de actividad hidrotermal.

Capítulo 2. Metodología

El enfoque exploratorio de esta investigación se basó en que el origen de los compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles (COVs y COSVs respectivamente) disueltos en los fluidos provenientes de un sistema hidrotermal puede ser abiogénico por reacciones de interacción agua-roca nativas del sistema (Kompanichenko et al., 2016; Poturay y Kompanichenko, 2019).

Para cumplir los objetivos de este trabajo se realizó la determinación semicuantitativa con un enfoque non-target de los COrgs disueltos en muestras de condensado de vapor que fueron colectadas de pozos del CGLH en Puebla (México) y en muestras agua de aprovechamientos hídricos (pozos de agua subterránea) y mares ubicados en las inmediaciones de la caldera de Los Humeros. Los métodos analíticos fueron la Extracción en Fase Sólida (SPE por sus siglas en inglés) y Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS por sus siglas en inglés), los programas MassHunter Workstation de Agilent y Excel se utilizaron para el procesamiento de los datos analíticos, y se estimó el contenido relativo (porcentaje) de los compuestos y familias o series homólogas presentes en cada muestra. En la interpretación de los resultados se utilizaron los análisis estadísticos de las pruebas de hipótesis de F-Fisher y t-Student, y el método de Análisis de Componentes Principales (ACP). También se realizaron gráficos con el programa de Origin versión 8.5 (OriginLab Corporation, 2010) y mapas con el programa de uso libre QGIS versión 3.4.4 (QGIS Equipo de Desarrollo, 2019) para visualizar y comparar los resultados obtenidos. Los intervalos de los mapas se realizaron por medio del método de clasificación de rupturas naturales utilizando el algoritmo "rupturas naturales (Jenks)" del programa de QGIS 3.4.4. El método de Jenks consiste en agrupar los valores similares (con poca varianza entre ellos) dependiendo del número de clases asignadas y las clases tendrán intervalos muy diferentes. En este trabajo se optó por utilizar 5 clases para visualizar contrastes entre abundancias de las muestras.

La metodología se complementó con la colección de muestras para análisis químicos de elementos menores (trazas) y elementos mayores (aniones y cationes), determinación de alcalinidad, y el levantamiento de parámetros físico-químicos in situ (parámetros de campo) de los sitios muestreados.

2.1 Selección de sitios de interés

Se diseñó una campaña de muestreo a escala regional con duración de dos semanas. El objetivo fue acceder a pozos geotérmicos del CGLH y a los pozos de agua subterránea que se encuentran distribuidos geográficamente alrededor de la caldera de Los Humeros. Adicionalmente se consideró tomar muestras de agua de maares. Se crearon una base de datos en Excel y un mapa de ubicación en Google Earth, integrados por coordenadas, altitud, temperatura de la muestra y parámetros de campo con la información de pozos de agua subterránea y maares. La información que se integró a las bases de datos fue colectada por el equipo del “Proyecto De Cooperación México Europa Para La Investigación De Sistemas Geotérmicos Mejorados y Sistemas Geotérmicos Super Calientes” (GEMex), y con otros datos reportados en un informe interno de Comisión Federal de Electricidad (2014). Con esta información las localizaciones a muestrear se priorizaron respecto a la ubicación geográfica y a los registros de mayor temperatura del agua reportados. La selección de pozos geotérmicos para la colecta de muestras fluidos geotérmicos se llevó a cabo en el CGLH con apoyo y autorización del personal técnico de CFE.

2.2 Trabajo de campo

Tomando como punto de inicio la ciudad de Perote, Veracruz, del 24 de noviembre al 8 de diciembre del 2018 se realizó la colección de muestras, el levantamiento de parámetros fisicoquímicos y determinación de alcalinidad de las mismas. Los procedimientos realizados durante el trabajo de campo se apoyan con los criterios generales y recomendaciones en la Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993 (Diario Oficial de la Federación, 1993) y por APHA et al. (2017). La técnica aplicada para el muestrear la fase disuelta (condensado de vapor) de los pozos geotérmicos del CGLH es similar a los procedimientos descritos por Portugal et al. (1994) y Arnórsson et al. (2006).

2.2.1 Equipos, materiales y sustancias químicas

Los equipos de medición, materiales para la colecta, almacenamiento de muestras y determinación de alcalinidad, fueron proporcionados por personal técnico del laboratorio del Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica (CeMIE-Geo), del Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE). El equipo para el enfriamiento y colecta del vapor de pozos geotérmicos fue facilitado por el personal técnico de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) que opera

en el CGLH. Se utilizó una bitácora de campo para registrar la información general de los sitios muestreados como las coordenadas geográficas, mediciones de parámetros de campo y observaciones, así como los procedimientos realizados durante colección de muestras. Todos los recipientes de muestreo se identificaron con el nombre del sitio muestreado y el tipo de análisis al que sería sometida cada muestra. Para la seguridad e higiene y evitar contaminar las muestras se utilizaron guantes desechables de nitrilo libre de talco y agua destilada. Los materiales auxiliares fueron rollos de papel secante, bolsas de plástico y dos contenedores para coleccionar los fluidos y posteriormente verter en sus respectivos envases. La limpieza de materiales y electrodos se realizó con agua destilada. Para los procedimientos de enfriamiento del vapor de los pozos geotérmicos y la colecta de muestra se utilizaron 50 kilos de hielo, dos contenedores y un tubo de tipo doble serpentín de acero. Como Elementos de Protección Personal (EPP), se usaron guantes, gafas y tapones de oído de seguridad industrial. En la colecta y preservación de muestras para la determinación de compuestos orgánicos se utilizaron cajas con hielo, frascos de vidrio con capacidad de 100 y 200 mL, frascos de vidrio ámbar de 250 y 500 mL, sellados con tapón de polipropileno y PTFE/silicón. Los frascos y tapones fueron previamente lavados con detergente no iónico y libre de fosfatos de la marca Liquinox, y enjuagados secuencialmente con agua destilada, agua tipo I con (conductividad = 0.056 microSiemens (μS) /cm y resistividad de 18,2 M Ω -cm) producida por un equipo de la marca Millipore y acetona de grado GC adquirido de Sigma-Aldrich, y, puestos a secar. Posteriormente los frascos se cubrieron con aluminio, y se esterilizaron dentro de un horno de tipo mufla a temperatura constante de 450° C por 8 horas para eliminar remanentes de materia orgánica. Las muestras para análisis de aniones y cationes se almacenaron en tubos de fondo cónico para centrifuga de polipropileno, de 15 y 50 mL respectivamente. Los recipientes fueron previamente lavados con ácido nítrico (HNO_3) de la marca Jalmek Científica (concentración 69-70%). Para la preservación de las muestras se utilizaron filtros de membrana de celulosa mixta de la marca Whatman con diámetro de 47 mm y tamaño de poro de 0.45 μm , un soporte de filtros reutilizables con receptor marca Nalgene (*desde ahora, soporte de filtros*), filtros de jeringa de membrana de celulosa mixta con tamaño de poro de 0.45 μm de la marca Fisher Scientific, una jeringa de 60 mL marca Terumo, una bomba de vacío y presión manual de la marca Mityvac, y pipetas de Pasteur plástico y ácido nítrico (HNO_3) para la acidificación de muestras para análisis de cationes. En la colecta de muestra y estimación de la alcalinidad, se utilizaron botes de polipropileno con capacidad de 500 mL, pipetas de Pasteur de plástico, tres matraces de Erlenmeyer con volumen de 125 mL, una probeta de plástico graduada con capacidad de 100 mL, dos buretas de Mohr graduadas con capacidades de 15 y 100 mL, un contenedor de plástico con gotero de perilla, ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado a 0.1 Normalidad y soluciones indicadoras de pH: sal sódica de ácido sulfónico de 4-Dimetilaminoazobenceno ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) y 3,3-bis(4-hidroxifenil)-2-benzofuran-1(3H)-ona ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$), ambas soluciones fueron de la marca Sigma-Aldrich y concentradas al 0.1% (*desde ahora, anaranjado de metilo y fenolftaleína*

respectivamente). Para el levantamiento de parámetros de campo se emplearon un termómetro digital de la marca Thermo Scientific, un Sistema de Posicionamiento Global (GPS) de la marca Garmin modelo GPSmap 60CSx y un instrumento de medición multiparamétrico de pH/ISE/conductividad/RDO/DO portátil de la marca Thermo Scientific modelo Orion Star A329. Los sensores (electrodos) del equipo multiparamétrico se calibraron con soluciones estándar para el electrodo de pH: 4.01 (± 0.01), 7.00 (± 0.01), y 10.01 (± 0.02) a 25 °C, y soluciones estándar para el electrodo de conductividad: 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 12.9 mS/cm a 25 °C, todas de la marca Thermo Fisher Scientific Orion. Para mantenimiento del electrodo de pH se utilizó agua desionizada (conductividad = 0.056 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y resistividad de 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), y agua destilada para el electrodo de conductividad.

2.2.2 Colección, almacenamiento y preservación de muestras

Los fluidos se colectaron en dos contenedores de plástico previamente enjuagados con agua destilada y después con la muestra de cada sitio visitado haciendo uso de guantes para evitar la contaminación de las muestras. Uno de los contenedores se utilizó para verter los fluidos en los frascos de muestreo (almacenamiento) aplicando los procedimientos de preservación correspondientes respecto al tipo de determinación y otro se utilizó para la medición de parámetros de campo (ver sección 2.2.3). Los recipientes de muestreo fueron identificados en sus etiquetas y registrados en la bitácora de campo junto con los parámetros de campo medidos.

2.2.2.1 Colección de aguas subterráneas

Se visitaron pozos de agua subterránea para colectar muestras de agua representativas de los acuíferos que forman parte de la recarga hidrológica del sistema geotérmico de Los Humeros. En cada sitio se solicitó al propietario o responsable el encendido de la estación de bombeo. El agua se dejó fluir de 3 a 5 minutos a través del sistema de desagüe (purgado) para evacuar los fluidos estancados en la tubería, los cuales no serían representativos de las condiciones del acuífero. Una vez transcurrido el tiempo de purga, las muestras fueron colectadas en dos contenedores, tomándolas antes del sistema de cloración del pozo. Si la bomba del pozo se encontraba en operación, antes de proceder a la colección de muestra se pedía la interrupción del funcionamiento del sistema de clorado. Si el pozo no contaba con sistema de bombeo, la

toma de muestra se realizaba sumergiendo los recipientes de muestreo bajo la superficie del agua (10-20 cm de profundidad) (Figura 10, incisos A).

2.2.2.1.1 Almacenamiento y preservación de las muestras

El recipiente para la determinación de alcalinidad se enjuagó y llenó con muestra sin filtrar. El frasco para la determinación de compuestos orgánicos se llenó por completo evitando así la acumulación de aire y la volatilización de los compuestos. Para mantener la estabilidad de los componentes y prevenir la alteración por efectos de temperatura, transporte y manipulación de muestras, uso de instrumentos de medición y equipos, las muestras fueron preservadas por enfriamiento dentro de cajas con hielo a una temperatura entre 4 y 10 °C hasta su transporte al laboratorio. Otra parte de la muestra se vació al soporte de filtros, con el filtro de membrana de celulosa previamente colocado y con la ayuda de una bomba de vacío, la muestra se filtró en el sitio y posteriormente se vertió a los tubos cónicos para los análisis de aniones y cationes (los recipientes se enjuagaron con muestra filtrada) (Figura 10, incisos B a E). Por cada muestra filtrada el soporte de filtros se limpió con agua destilada y se cambió el filtro de membrana de celulosa. Las muestras para análisis de aniones se preservaron por enfriamiento en cajas con hielo y las muestras para análisis de cationes fueron preservadas por acidificación añadiendo tres (3) gotas de ácido nítrico para evitar la precipitación de minerales (Figura 10, inciso F). Las mediciones de los parámetros de campo se realizaron como se describen los procedimientos en la sección 2.2.3 *“Parámetros de campo”*.



Figura 10. Colección y preservación de muestras: A) Purgado de tuberías de los pozos de agua subterránea. B) Almacenamiento de muestra sin filtrar, para la determinación de compuestos orgánicos. C) Almacenamiento de muestra sin filtrar, para la determinación de alcalinidad. D) Filtrado de muestra. E) Almacenamiento de muestra filtrada (procedimiento para la determinación de aniones y cationes). F) Acidificación de la muestra filtrada (cationes).

2.2.2.2 Colección de aguas maeres

Los recipientes de muestreo se llenaron sumergiéndolos bajo la superficie del cuerpo de agua y lo más cercano al centro de este para evitar zonas de estancamiento (Figura 11). Obtenidos los volúmenes de muestras se realizaron los procedimientos descritos en los apartados “Almacenamiento y preservación de las muestras” de la sección 2.2.2.1 y “Parámetros de campo” de la sección 2.2.3.

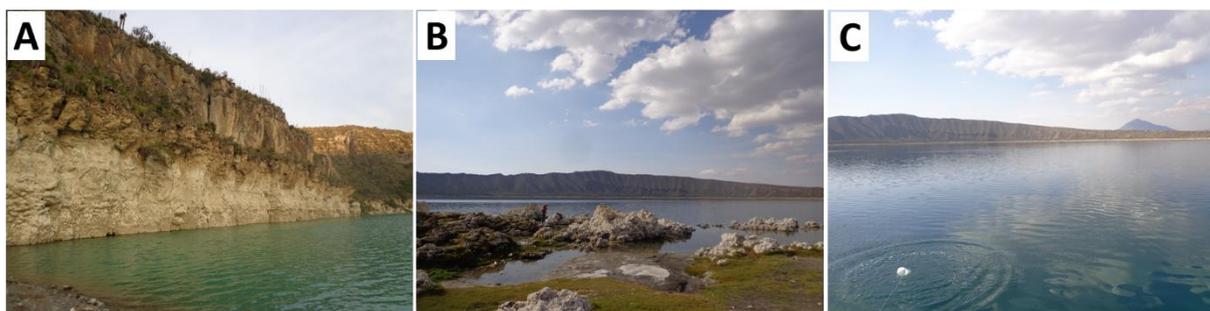


Figura 11. Colección y preservación de muestras: A) Maar Atexcac. B) Maar Alchichica. C) Recolección de muestra de agua en Maar Alchichica.

2.2.2.3 Colección de fluidos de pozos geotérmicos

El equipo técnico de CFE realizó la conexión del equipo de enfriamiento a una válvula conectada al cabezal de descarga o a la línea de vapor, y el purgado de la línea de vapor de cada pozo geotérmico muestreado. El vapor se dejó fluir por unos minutos para el purgado de la línea (Figura 12, inciso A), posteriormente se cerró la válvula y se conectó una tubería de tipo doble serpentín de acero inoxidable y cada espiral de esta fue sumergida en contenedores con hielo (Figura 12, inciso C). Una vez abierta la válvula se agregó constantemente hielo a los contenedores para que la temperatura del vapor geotérmico bajara hasta que el vapor se enfriara y posteriormente se condensara. Cuando el condensado de vapor comenzaba a salir del serpentín se procedió a llenar los contenedores de muestreo (Figura 12, inciso D y E.). Las muestras de pozos geotérmicos con mayor producción de fracción líquida se tomaron del vertedero (weir box) de cada pozo. Después de haber sido colectadas las muestras de fluidos geotérmicos se realizaron los

procedimientos descritos en los apartados “Almacenamiento y preservación de las muestras” de la sección 2.2.2.1 y “Parámetros de campo” de la sección 2.2.3.



Figura 12. Configuración para el enfriamiento de vapor y el muestreo de condensado de vapor. Los números en la figura corresponden al método descrito anteriormente: A) Purgado de tubería. B) Conexión entre la válvula de tubería de vapor y el doble serpentín de enfriamiento. C) Enfriamiento y condensado de vapor, utilizando recipientes con suficiente hielo. D) Recolección de condensado de vapor. E) Almacenamiento de muestra para determinación de compuestos orgánicos.

2.2.3 Parámetros de campo

En cada sitio muestreado se registraron el levantamiento in situ de la posición en coordenadas geográficas y altitud con el GPS, y de los parámetros fisicoquímicos: conductividad eléctrica (CE), potencial de hidrógeno (pH), temperatura del agua y potencial de óxido-reducción (ORP) con el equipo medidor

multiparamétrico portátil y el termómetro digital (Figura 13.). Antes y después de realizar las mediciones los electrodos eran enjuagados con agua destilada y secados suavemente con papel secante (Figura 13, inciso D). Las determinaciones se realizaron con el equipo de medición multiparamétrico encendido, previamente calibrado y con los electrodos limpios. Al ser colectada la muestra, los electrodos se introdujeron simultáneamente en el contenedor de muestreo, y seleccionando el canal de medición adecuado cuando la lectura en el panel digital se estabilizaba las mediciones eran registradas en la bitácora de campo (Figura 13, inciso E y F). La temperatura del agua se midió directamente de la fuente de muestreo cuando era posible o del recipiente de muestreo utilizando el termómetro digital. Cuando los fluidos muestreados tenían una temperatura mayor a 50 °C los parámetros fisicoquímicos eran tomados hasta que la temperatura bajara a ese valor debido a que el límite de las condiciones de operación para los sensores del equipo de medición multiparamétrico es de 50 °C.



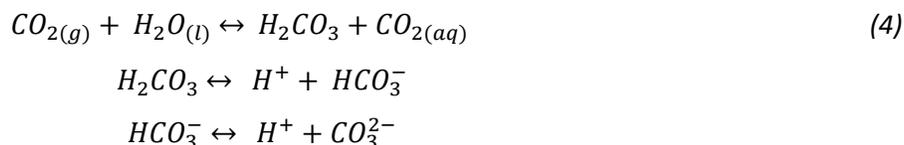
Figura 13. Equipo para medición de parámetros: A) Equipo multiparamétrico para medición de pH, conductividad eléctrica y ORP. B) Estándares utilizados para la calibración del electrodo de pH. C) Estándares utilizados para la calibración del electrodo de conductividad eléctrica. D) Electrodo para medición de pH y conductividad eléctrica. E) Limpieza de electrodo. F) Introducción de electrodos en recipiente con muestra. G) Lectura de mediciones. H) Levantamiento de coordenadas y altitud del sitio de muestreo con equipo GPS.

2.2.3.1 Calibración de equipo

Para verificar el funcionamiento del instrumento de medición multiparamétrico, así como la confiabilidad de sus lecturas, los electrodos deben ser calibrados con soluciones estándar (buffers) antes de realizar mediciones. Los procedimientos para la calibración se realizaron de acuerdo a lo establecido en el manual de usuario del equipo de medición multiparamétrico Thermo Scientific Orion Star A329 portátil (Thermo Fisher Scientific Inc., 2015). El equipo se calibró inicialmente en el laboratorio del CeMIE-Geo, y durante el trabajo de campo la calibración se realizó cada tercer día de uso antes de iniciar la jornada de trabajo. Se utilizaron soluciones estándar nuevas para realizar la calibración secuencial de los sensores de pH y conductividad, comenzado con la solución estándar de menor concentración hasta la de mayor concentración: 1) 4.01, 2) 7.00 y 3) 10.01 para el electrodo de pH, y 1) 1413 μS y 2) 12.00 mS para el electrodo de conductividad eléctrica. Los recipientes para las soluciones estándar se lavaron tres veces con agua destilada y con un poco de la solución estándar correspondiente. Después se llenaron con la solución estándar para cubrir el área del sensor a calibrar. Con el equipo funcionando en el modo de calibración y en el canal correspondiente al electrodo a calibrar, el electrodo fue introducido en el recipiente con la solución y se esperó a que la lectura en el panel digital se estabilizara. Una vez estable se aceptaba el valor medido el cual debía ser igual al valor de la solución estándar utilizada, por ejemplo, a 4.01 para la primera medición de la calibración del electrodo de pH y así sucesivamente con las siguientes soluciones. Antes y después de realizar las mediciones los electrodos eran enjuagados con agua destilada y secados suavemente con papel secante. Una vez terminado el proceso de calibración automática del equipo, en el panel de lectura se debía obtener una curva de calibración con una pendiente cercana a 100 (de 0.95 a 0.99) para considerar que el equipo se encontraba en las condiciones óptimas para su operación.

2.2.3.2 Determinación experimental de la alcalinidad

La alcalinidad es un parámetro que representa el factor de capacidad del agua para la neutralización de los ácidos y está conformada por elementos que reaccionan a la adición de protones (H^+). Los principales iones que contribuyen a la alcalinidad son los que conforman al sistema carbonato: bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-), los cuales se producen por las siguientes reacciones entre el dióxido de carbono atmosférico (CO_2), el agua (H_2O) y el carbonato (CO_3^{2-}) (Andersen, 2002; Price, 2007):



En la determinación de alcalinidad por titulación volumétrica pueden ser utilizados indicadores de pH, los cuales viran o cambian de color para representar los puntos de equivalencia (punto final) de las especies del sistema de carbonatos de las muestras analizadas. Considerando el anión CO_3^{2-} como especie dominante en la alcalinidad de las muestras con $pH > 8.2$ en su determinación se puede utilizar el indicador de color de fenolftaleína. Este indicador produce una coloración rosada en presencia de iones de carbonatos y en su punto final vira a incoloro. Considerando el anión HCO_3^- como la especie dominante en el intervalo de pH de 4.4 a 8.2, en su determinación se puede utilizar el indicador anaranjado de metilo el cual produce una coloración amarilla en soluciones con presencia de iones de bicarbonatos y en su punto final vira a color salmón (McCallion et al., 1989; Andersen 2002).

La determinación de la alcalinidad por el método de titulación volumétrica se llevó a cabo diariamente en el lugar de hospedaje después de cada jornada de trabajo en campo. Con la probeta se midió el volumen de dos alícuotas por muestra (25, 50 o 100 mL) y se vertieron en dos matraces previamente enjuagados con agua destilada (3 enjuagues) y puestos a secar. Con los matraces colocados sobre una superficie blanca para visualizar el punto final de la especie valorada (viraje) se añadieron tres gotas del indicador de color seleccionado respecto al pH registrado en campo. Adicionalmente se preparó una alícuota en un matraz como muestra testigo para tener una referencia del color inicial de la muestra con el indicador. Posteriormente se verificó que el aforo de la bureta se encontrara al límite de su graduación y la muestra se comenzó a agitar y a acidificar mediante el goteo de H_2SO_4 (0.1 Normalidad) hasta que el color de esta cambiara al color correspondiente al punto final de cada especie dependiendo del indicador utilizado. En cuanto la muestra viraba se registraba el volumen de ácido utilizado en la titulación indicado por el aforo de la bureta. En caso de que las muestras presentaran un $pH > 8.2$ la titulación comenzaba con la adición de fenolftaleína, y una vez incolora la muestra, se continuaba con la titulación con anaranjado de metilo. Las determinaciones de la concentración de la especie de bicarbonato (HCO_3^-) se realizaron por duplicado (Figura 14, ecuación 5).

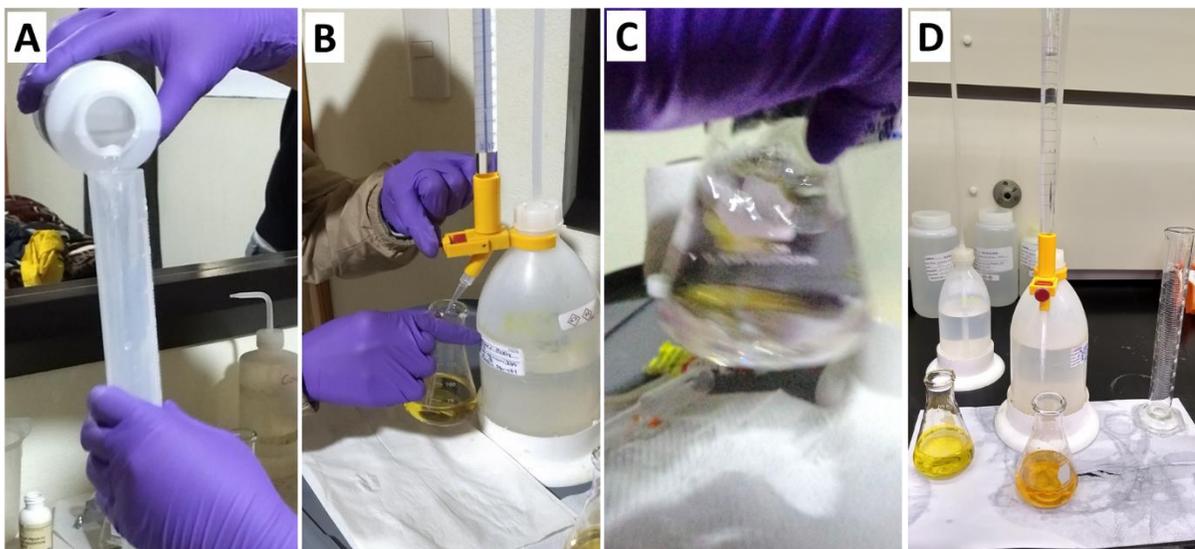


Figura 14. Procedimientos para la determinación de alcalinidad. A) Medición de alícuota para muestra testigo y muestras para la titulación colorimétrica, utilizando una probeta. B) Acidificación de la muestra utilizando H_2SO_4 (con indicador de pH previamente añadido). C) Agitación de muestra durante la acidificación hasta su viraje. D) Muestra testigo con $pH > 4.3$ y < 8.3 (su coloración debe ser amarilla con el indicador añadido) y muestra testigo con $pH \sim 4.3$ (coloración debe ser salmón con el indicador añadido), y bureta de Mohr con gotero.

Para el cálculo de la alcalinidad total se utilizó la ecuación 5:

$$\text{Alcalinidad (mg/L)} = \frac{A \times N \times 1000}{\text{volumen (mL) de alícuota}} \quad (5)$$

donde

A = volumen total de H_2SO_4 utilizado en la titulación de la muestra (vol de H_2SO_4 gastado en titulación con fenolftaleína + vol de H_2SO_4 gastado en titulación con anaranjado de metilo)

N = Normalidad del H_2SO_4

2.3 Determinación analítica de compuestos orgánicos disueltos en aguas y fluidos geotérmicos

La metodología analítica consistió en la preparación de las muestras para análisis químicos por medio del método de Extracción en Fase Sólida (SPE) y la semi-cuantificación de los compuestos orgánicos con Cromatografía de Gases acoplado a un Espectrómetro de Masas.

2.3.1 Equipos, materiales y sustancias químicas

Para la determinación de compuestos orgánicos incluyendo la preparación de la muestra por extracción y el análisis por GC-MS se utilizaron las siguientes sustancias químicas: diclorometano (CH_2Cl_2), metanol (CH_3OH), hexano (C_6H_{14}) y acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), todos con grado GC adquiridos de Sigma-Aldrich; nitrógeno (N_2) grado 5 (pureza $\geq 99.999\%$) y helio (He) grado 6 (pureza $\geq 99.9999\%$) adquiridos de Praxair-México, compuesto nonadecano- d_{40} ($\text{C}_{19}\text{-H}_{40}$), agua tipo I con (conductividad = $0.056 \mu\text{S}/\text{cm}$ y resistividad de $18,2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) producida por un equipo de la marca Millipore. Los equipos y materiales utilizados fueron: guantes de nitrilo libres de talco, pipetas de tipo Pasteur desechables de vidrio con perilla de goma, matraces de Erlenmeyer, vasos de precipitado, insertos de vidrio con capacidad de 1 mL, viales de vidrio ámbar de capacidad de 1.5 y 50 mL, septos para tapones de rosca, jeringas de vidrio de capacidad de 10, 50 y $250 \mu\text{L}$ de la marca Agilent; cartuchos de extracción en fase sólida de fase reversa de sílice-octadecil (C_{18}) de 500 mg, adquiridos de Supelco; un kit de colector de vacío para cartuchos de SPE de la marca Supelco, modelo Visiprep; una bomba de vacío; tubos de transferencia de PTFE con adaptador; un sistema de incubación de muestras Reacti-Therm de la marca Thermo Scientific, modelo TS-18821 (*desde ahora evaporador*); un equipo de limpieza por ultrasonido de la marca Branson Ultrasonics (*desde ahora sonicador*); un horno de tipo mufla de la marca Thermo Scientific, modelo Thermolyne F30420C33. Para la separación y análisis de compuestos orgánicos se utilizó un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas con triple cuadrupolo de la marca Agilent, modelo 7890B/7000C con inyector split/splitless y una columna capilar de sílice fundida de la marca Agilent, modelo DB5MS-UI (30 m x 0.25 mm DI, $0.25 \mu\text{m}$, 5% difenil/95% polidimetilsiloxano). Para la detección e identificación de compuestos orgánicos, así como para el procesamiento de los cromatogramas se utilizó el programa MassHunter Workstation vers. B.07.02.1938 y la librería de espectros de masa NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library vers. 2.2 del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, por sus siglas en inglés).

2.3.2 Preparación de muestras por Extracción en Fase Sólida (SPE)

2.3.2.1 Técnica de SPE aplicada

El proceso de extracción de compuestos orgánicos se realizó dentro de 2 semanas como máximo para evitar la degradación de los analitos de interés. Los compuestos orgánicos contenidos en las muestras de agua fueron extraídos utilizando el método de Extracción en Fase Sólida (SPE) de acuerdo al método reportado por Kompanichenko et al. (2016) con modificaciones. En la Figura 15 se muestra el diagrama del procedimiento realizado para la SPE de este estudio. Previo a la extracción los adsorbentes de los cartuchos C₁₈ se acondicionaron secuencialmente con 6 mL de hexano, 6 mL de diclorometano, 6 mL de metanol y 6 mL de agua tipo 1 para activar los grupos funcionales que componen al adsorbente y retirar impurezas y exceso de solvente. Sin dejar secar el cartucho para evitar la disminución de la capacidad de retención del adsorbente se cargó el volumen total de la muestra (a temperatura ambiente) al cartucho con ayuda de los tubos de transferencia para extracción y el sistema para colección de vacío. Cuando el paso de la muestra terminaba, el colector de vacío se dejaba activado hasta secar completamente el cartucho (2 horas encendido). Posteriormente los analitos retenidos en el cartucho se eluyeron con 9 mL de diclorometano para transferir los analitos a una muestra líquida dentro de viales de 50 mL para pasar a la fase de evaporación (Figura 16).

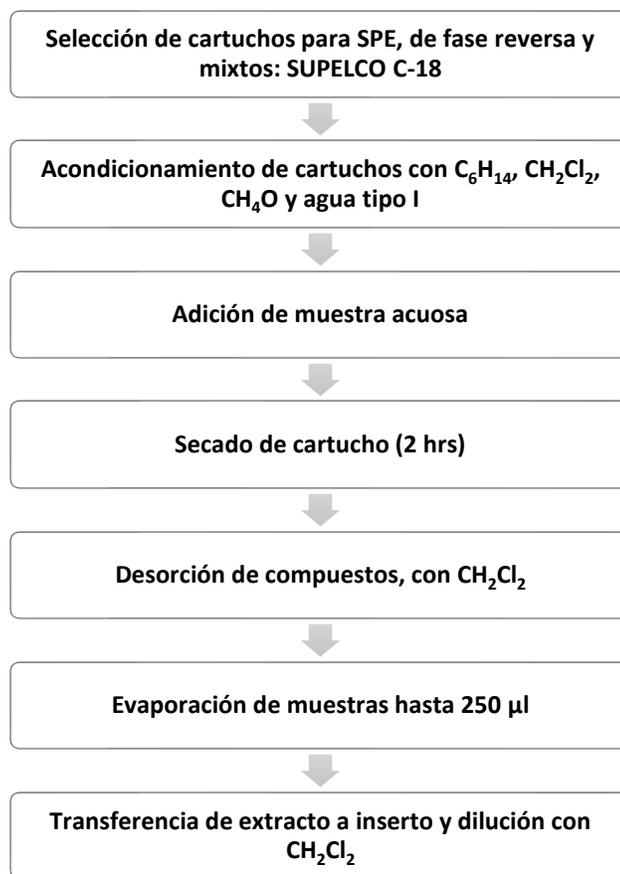


Figura 15. Diagrama de trabajo de la Extracción en Fase Sólida realizada en este proyecto.



Figura 16. Materiales y procedimiento para la Extracción en Fase Sólida: A) Acondicionamiento de cartuchos de SPE C₁₈. B) Cartuchos para SPE C₁₈. C) Colector de vacío para cartuchos SPE. D) Válvula de conexión a bomba de vacío. E) Matraz de succión de desechos. F) Introducción de la muestra a los cartuchos para SPE C₁₈. G) Tubos de transferencia de muestra adaptados a cartuchos de SPE. H) Muestras. I) Desorción de muestras purificadas y concentradas.

Con el evaporador a temperatura ambiente las muestras fueron sometidas a una corriente suave de nitrógeno (N₂) para reducir la cantidad de solvente y concentrar la muestra. Cada extracto se traspasó con una pipeta de Pasteur a insertos de cristal dentro de viales vacíos. Una vez vaciado el extracto dentro del inserto, este fue diluido con diclorometano quedando un volumen de 250 μ L listo para su posterior inyección (Figura 17). Las muestras finales fueron congeladas a -20 °C hasta su análisis por GC-MS. Las muestras para blancos de método fueron agregadas aleatoriamente en los lotes de extracción de muestras y los blancos estándar fueron extraídos después de la extracción de todas las muestras (ver 2.3.3).



Figura 17. Procedimiento de concentración por evaporación, y preparación de muestras para la inyección al equipo GC-MS: A) Evaporación de extractos con corriente de gas de nitrógeno. B) Equipo evaporador. C) Salida de la corriente de gas. D) Muestras traspasadas a microvial para la evaporación a sequedad (extracto final 250 μL). E) Microvial (izquierda) e inserto de vidrio (derecha). F) Traspaso con pipeta de Pasteur, del extracto final al inserto dentro de un microvial para su posterior inyección al equipo GC-MS.

2.3.2.2 Limpieza de equipo y material

Las agujas utilizadas en la extracción y evaporación fueron limpiadas antes y después de usarse por cada lote de muestras. Se utilizó un vaso de precipitado para contener las agujas, se agregó acetona y la superficie del vaso se cubrió con aluminio, posteriormente el vaso se introdujo dentro del equipo sonicador y este se activó por 5 minutos.

2.3.3 Controles de calidad

2.3.3.1 Preparación de soluciones para el control de calidad

Para evaluar la calidad del proceso y de la extracción en fase sólida, se prepararon los blancos de método cargando los cartuchos de extracción con agua tipo I y colocándolos en los lotes de extracción de muestras para extraerlos de igual manera que una muestra. Para evaluar la secuencia de análisis, se prepararon 7

viales de 1.5 mL de tapones con septa con 100 μ L del compuesto nonadecano- d_{40} (C_{19} - H_{40}) como blanco de control utilizando una jeringa de vidrio y una pipeta de vidrio de Pasteur. Se prepararon viales con solvente hexano y se utilizaron en la limpieza de la columna cromatográfica durante el análisis de las muestras; su función fue eliminar los posibles remanentes de compuestos orgánicos que podrían haber quedado retenidos en la columna durante el paso de las muestras volatilizadas. Las muestras de tipo blanco de control y solventes hexano se colocaron intercalados en la secuencia de las muestras a analizar.

2.3.3.2 Secuencias

La secuencia fue establecida para el análisis de tipo non-target y estuvo conformada por: intercalaciones de viales de solvente hexano, viales de tipo blanco de control y de método, y por viales de las muestras a analizar. Esta secuencia consistió en colocar las muestras en una bandeja con posiciones numeradas (bandeja de muestras), y el nombre y lugar del vial de cada muestra colocada fue introducido en una tabla de secuencia cargada en el programa MassHunter. Con esta configuración se estableció el orden de inyección automática y los resultados de las muestras.

2.3.4 Análisis por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

2.3.4.1 Metodología experimental

El análisis de los compuestos orgánicos se realizó en el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Los procedimientos de verificación, calibración y análisis se realizaron de acuerdo a lo establecido en la guía de funcionamiento del equipo Agilent 7890A Cromatógrafo de gases y Agilent Sistema GC/MS triple cuadrupolo serie 7000 (Agilent Technologies, Inc., 2010). Antes de iniciar con la inyección las muestras fueron retiradas del congelador para alcanzar la temperatura ambiente de 25 °C, después se colocaron en una bandeja de muestras con una posición determinada. La bandeja con la secuencia de muestras se colocó en la gradilla del auto-muestreador y después de verificar que la secuencia introducida al programa coincidiera con la posición de las muestras en la bandeja, se inició con la inyección de muestras. Se introdujeron al equipo 2 μ L por cada muestra con la ayuda del auto-muestreador con jeringa de 10 μ L (Figura 18). El puerto del inyector se encontraba a 280 °C y se mantuvo en el modo sin división (splitless) por 1.5 min, después se aplicó una purga/venteo de 50 mL/min. Los

componentes de la muestra volatilizada fueron separados durante su trayectoria entre la columna cromatográfica de tipo capilar, utilizando el gas helio como acarreador a un flujo de 1 mL/min. Se programó una secuencia de temperaturas para el horno de la columna: temperatura inicial a 35 °C por 3 minutos, posteriormente la temperatura se incrementó a 73 °C y se mantuvo por 2 minutos, después hubo un gradiente de 10 °C por 4 minutos hasta alcanzar una temperatura de 100 °C. Al alcanzar los 100 °C se realizó otro gradiente a 5 °C por minuto hasta alcanzar los 290 °C, y finalmente la temperatura se mantuvo por 15 minutos (Tabla 4). Una vez separados los compuestos estos llegaron al espectrómetro de masas a través de una línea de transferencia (290 °C). La fuente de ionización de tipo impacto electrónico cargó eléctricamente a las moléculas de cada muestra analizada con un haz de electrones de 70 electronvoltios (eV) generado en un filamento. La detección de los compuestos se realizó con el modo de adquisición de espectros de masa “Scan” (barrido) con un intervalo de masas de 40 a 600 m/z y tiempo de escaneo de 0.2 segundos. Esto significa que todos los iones dentro de este intervalo de masas fueron guiados al detector por el analizador de triple cuadrupolo. La duración de análisis para cada muestra se estableció en 68 minutos (Tabla 5; condiciones de operación del sistema GC-MS).

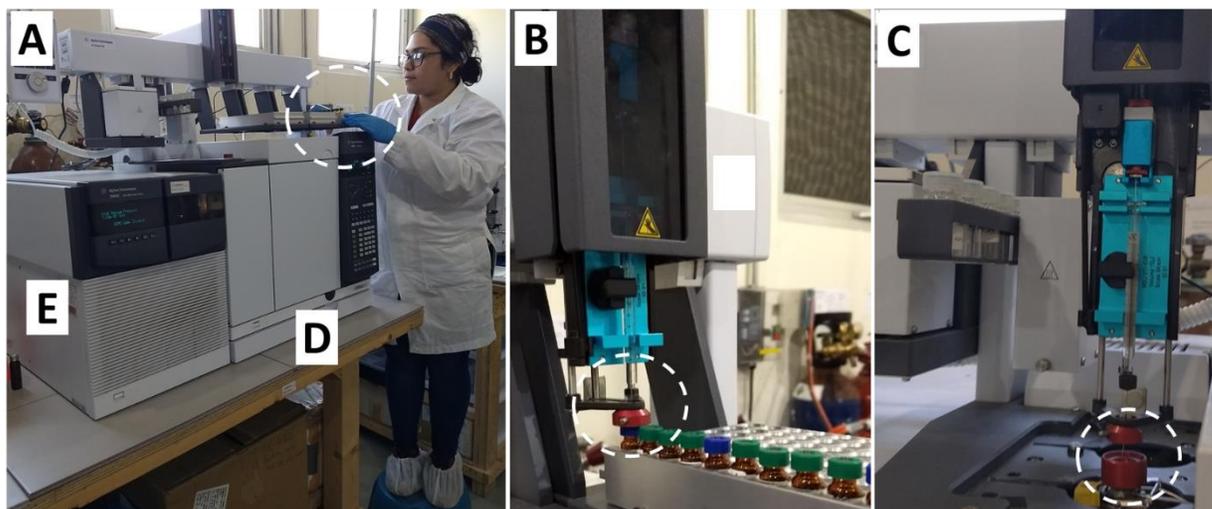


Figura 18. Procedimiento para la inyección de muestras en sistema de GC-MS: A) Colocación de bandeja de muestras en la rejilla del equipo (círculo punteado). B) Auto muestreador tomando una fracción de muestra (círculo punteado). C) Auto muestreador introduciendo fracción de muestra en puerto de inyección del GC (círculo punteado). D) Separación de analitos en Cromatógrafo de Gases (GC). E) Detección de compuestos orgánicos en Espectrómetro de Masas (MS).

Tabla 4. Programa de temperaturas del horno del GC.

Secuencia de T	T inicial °C	T final °C	Tasa (°C/min)	Espera (min)
1	35	-	0	0
2	35	73	0	2
3	73	100	10	4
4	100	290	5	15

T= temperatura

Tabla 5. Características del sistema GC-MS y condiciones de operación.

<i>Parámetros del cromatógrafo de gases</i>		<i>Parámetros del espectrómetro de masas</i>	
GC	Agilent 7890A	MS	Triple cuadrupolo Agilent serie 7000
Columna capilar	De sílice fundida, Agilent DB5MS-UI (30 m x 0.25 mm DI, 0.25 µm, 5% difenil/95% polidimetilsiloxano)	T de línea de transferencia	290 °C
VoL de inyección	2 µL	T de la fuente de ionización	180 °C
Puerto de inyección (Modo)	Splitless	Energía de Ionización	70 eV
Gas portador	Helio	Modo de Ionización	Impacto Electrónico (EI)
Flujo de gas portador	1 mL/min	intervalo de adquisición de masas	40 a 600 m/z
T inicial/T final del horno*	35/290 °C	Tiempo de escaneo	0.2 seg
T del inyector	280 °C		
Tiempo de análisis	68 min por muestra		

Símbolos y abreviaciones: T, Temperatura; GC, Cromatógrafo de Gases; MS, Espectrómetro de Masas;

*Programas de temperaturas en la tabla 4.

2.3.4.2 Limpieza de equipo y material

El material de vidrio se horneó como se indica en la sección 2.2.1 “Equipos, materiales y sustancias químicas”. Antes y después de ser utilizadas las jeringas para la preparación de soluciones estándar, estas se lavaron tomando alícuotas de dos recipientes llenados hexano, 5 veces consecutivas por recipiente y después el hexano era desechado en tres viales vacíos. La limpieza de la jeringa del equipo de GC-MS se limpió con hexano 5 veces consecutivas antes de coleccionar la muestra y después de realizar cada inyección. La limpieza de la columna cromatográfica se realizó con la inyección de solventes diclorometano y hexano de acuerdo a la secuencia establecida. La secuencia iniciaba y terminaba con la inyección de 2 solventes, además, después cada 5 muestras se agregó un solvente (Figura 19).

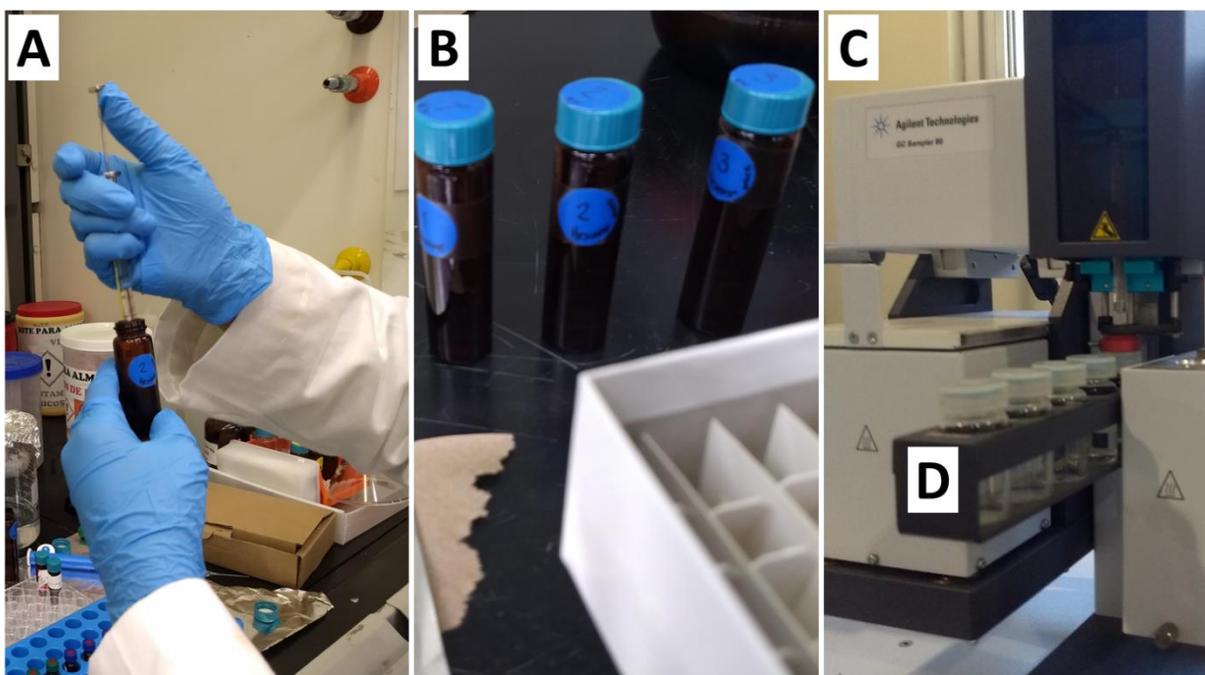


Figura 19. Limpieza de material y equipo GC-MS: A) Lavado de agujas de vidrio con solvente de hexano. B) Viales con solvente de hexano para limpieza de jeringa. C) Procedimiento de limpieza de la jeringa del auto muestreador del GC-MS. D) Recipientes con solvente de hexano para limpieza de jeringa del auto muestreador.

2.3.5 Adquisición y procesado de datos analíticos para análisis non-target

La recopilación de los datos procesados y analizados instrumentalmente se realizó con el módulo de "Data Acquisition" del programa MassHunter y la información obtenida se procesó utilizando el módulo "Qualitative Analysis" del mismo programa (Figura 20). Cuando la muestra fue procesada y analizada los datos obtenidos se recopilaron en una carpeta de archivos, se identificaron con el nombre de cada muestra de la secuencia cargada correspondiente y se enviaron a un directorio de datos. Antes de comenzar con el procesamiento de los datos se cargó un flujo de trabajo en el que se estableció que todo pico con una altura (relativa) menor al 5% de la altura del pico más largo en cada muestra, sería considerado como ruido y eliminado. También se seleccionó la librería de espectros de NIST para la búsqueda, comparación e identificación relativa de los compuestos detectados. Después se ejecutó el archivo de datos por cada muestra y soluciones control para extraer y visualizar un cromatograma de tipo Corriente Iónica Total (CIT) el cual representa gráficamente la totalidad de los picos (integrados) que posiblemente son compuestos detectados durante el análisis en un tiempo de retención determinado. Los picos cromatográficos fueron integrados con los algoritmos "Integrate Chromatogram" y "Find Compounds by Integration". Una vez integrados, los compuestos (picos cromatográficos) fueron identificados y se obtuvo su fórmula molecular al comparar sus espectros de masa con los espectros de la librería de NIST con el 85% como factor de coincidencia, esto utilizando los algoritmos de "Identify compound" y "Search Library" para realizar la búsqueda y comparación con los espectros existentes en la librería. La información de los compuestos identificados en cada muestra fue exportada como reporte en formato de Excel y recopilada en una base de datos para su posterior depuración e interpretación. Los compuestos identificados en las muestras de tipo blanco de método fueron utilizados como referencias para la eliminación (depuración) de impurezas o compuestos externos a las muestras originales que pudieran haber sido añadidos involuntariamente durante el trabajo de laboratorio en los resultados obtenidos. Los cromatogramas de las muestras y los blancos de calidad analizados en este estudio, así como los compuestos identificados como impurezas se encuentran en los anexos 1 y 2. Una vez compilada y depurada de interferencias la base de datos de los resultados analíticos, se procedió a agrupar a los compuestos orgánicos identificados dentro de familias de compuestos. La agrupación se realizó visualizando con ayuda del programa de MassHunter la estructura de cada compuesto y comparando sus grupos funcionales con una tabla de orden de prioridad de grupos funcionales, como lo indican Nalla et al. (2018). En un intento por utilizar una aproximación de la cantidad de cada compuesto presente en las muestras, el área del pico cromatográfico de cada compuesto identificado con el 85% de confianza fue utilizada como la representación del contenido total de cada. El contenido (área) es entonces, el conteo o número de veces que los iones con una m/z en específico llegaron al detector, y se representa en un cromatograma como la abundancia del pico. Por lo tanto, todos

los cálculos, pruebas estadísticas, gráficos y mapas que ocuparon información de la composición orgánica de las muestras, fueron realizados tomando como base el área de cada compuesto. Los picos identificados como compuestos, fueron enumerados y señalados en los cromatogramas de cada muestra analizada los cuales se encuentran en el anexo 1, y la numeración correspondiente se encuentra en las tablas 9 y 10 del anexo 3 o en la Tabla 8 del capítulo de resultados. Los resultados de las áreas de los compuestos se encuentran en las tablas anteriormente mencionadas del anexo 3. Los compuestos identificados como interferencias en las muestras y blancos y el resultado del blanco de control se muestran en el anexo 2.

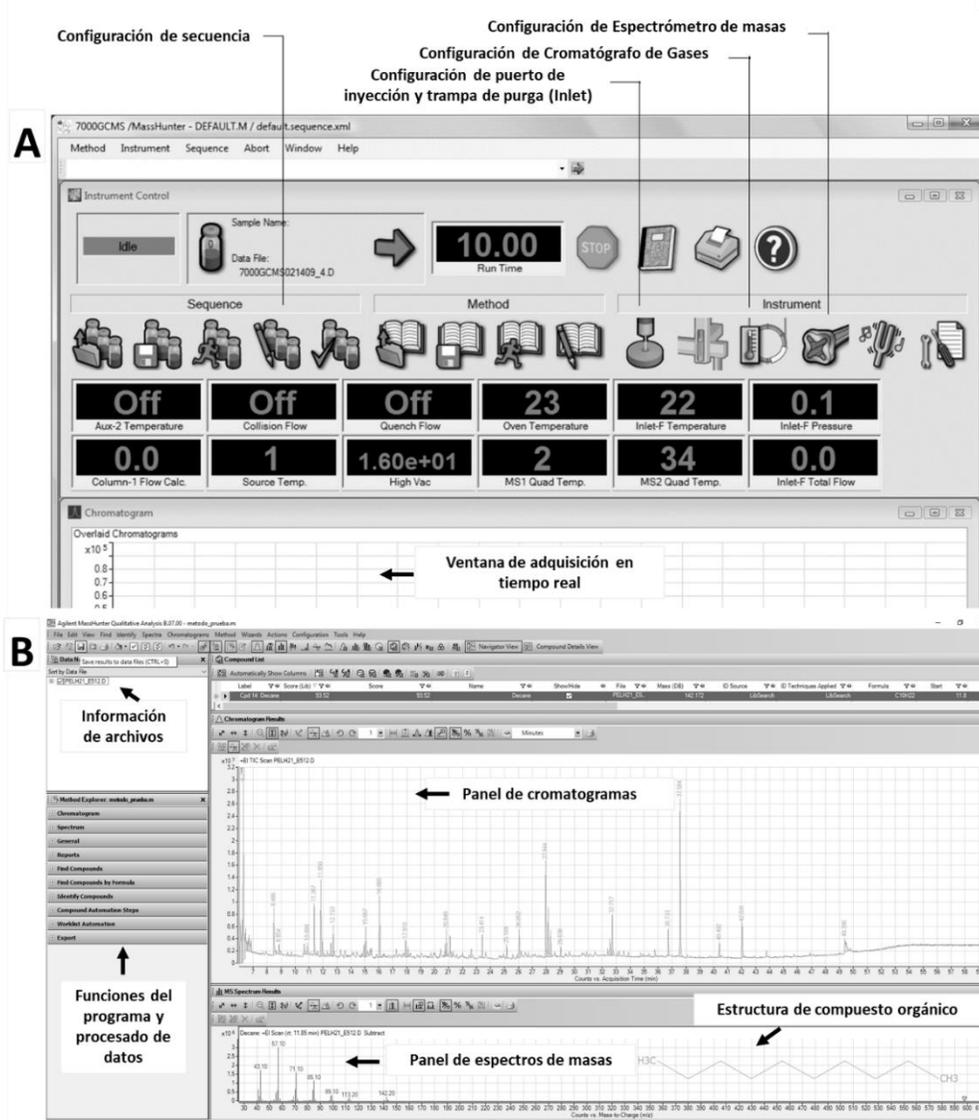


Figura 20. Programa de adquisición y procesado de datos, MassHunter Workstation de Agilent. A) Ventana del módulo de adquisición de datos y ajustes de equipos. B) Ventana de resultados y procesado de datos.

2.3.5.1 Contenido relativo

Se calculó el contenido relativo en porcentaje de los compuestos identificados en las muestras a partir de las áreas obtenidas en el análisis y la sumatoria de estas. La fórmula (ecuación 6) de Kitson et al. (1996) se aplicó en cada muestra depurada y con esta información se realizaron gráficas para la interpretación de resultados. De mismo modo se calculó el contenido relativo por familia de compuestos.

$$\text{Contenido relativo } X\% = \frac{A_x(100)}{\sum_{n=1}^{n_i} An_i} \quad (6)$$

donde: Ax = área del pico; n = número total de picos en el cromatograma que se suman para dar el área de todos los picos

2.4 Análisis de aniones y cationes

El análisis de cationes mayores y menores (Na, Ca, K, Mg, Li, Fe, Cr, Mn, Al, Ba, Cd, Cu) se realizó por medio de Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma por Microondas (MP-AES). Para los cationes traza (Li, Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, P, Cu, Zn, Ge, Rb, Sr, Zr, As, Mo, Se, Cd, Cs, Ba, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, U y Ga), por Plasma de Inducción Acoplado a Espectrometría de Masas (ICP-MS) con un equipo Agilent 8800 ICP de tipo triple cuadrupolo. Para el Análisis de aniones (sulfatos, cloruros, bromuros, nitritos, nitratos, fosfatos y fluoruros) en agua por Cromatografía Iónica con un equipo de Thermo Scientific Dionex ICS- 5000. Estos análisis complementarios se realizaron en los laboratorios del CeMIE-Geo en el CICESE.

2.5 Análisis estadísticos

Para realizar las evaluaciones estadísticas se utilizó la abundancia (área) de cada compuesto orgánico identificado en las muestras que cumpliera con los requisitos de cada prueba de interés, así como los

resultados de los parámetros de campo, análisis de aniones y cationes de las muestras de pozos geotérmicos del CGLH, pozos de agua subterránea y maares. Los resultados de las muestras de los pozos geotérmicos se utilizaron como referencia para la selección de compuestos a evaluar en las otras muestras.

2.5.1 Pruebas de hipótesis

Se seleccionaron los compuestos orgánicos que se detectaron como mínimo, en dos muestras del mismo tipo (pozo geotérmico, pozo de agua subterránea o maar). Los datos fueron agrupados, y se calculó el promedio y varianza de los grupos de cada compuesto seleccionado.

Estas pruebas se realizaron para estimar si dos tipos de muestra tienen datos similares. Se seleccionaron las muestras que contienen los datos a comparar. Los requisitos para aplicar el análisis inferencial fue que a los datos (COrgs) a comparar se les pudiera calcular las medidas de tendencia central y de dispersión: la media, varianza y desviación estándar por cada tipo de muestra, y que la distribución de los datos sea normal. Los datos fueron agrupados en tres grupos: pozos geotérmicos, pozos de agua subterránea y maares, y se calculó el promedio y varianza de los datos de los grupos para cada compuesto. Los promedios y las varianzas de los grupos de cada compuesto fueron comparados utilizando pruebas de hipótesis de la estadística inferencial para evaluar la hipótesis nula (H_0) y la hipótesis alternativa (H_1) entre el contenido de la composición química orgánica de las muestras. Las pruebas que se utilizaron fueron la prueba de la relación-F (F-Fisher) y la prueba t de Student (t-Student), ambas con un grado de significancia de <0.05 (95% de nivel de confianza) de dos vías. Estas pruebas se utilizan para verificar si las muestras analizadas estadísticamente provienen del mismo conjunto de datos (población) o de conjuntos de datos similares, es decir, si las muestras están relacionadas entre sí (hipótesis nula H_0). Esto a través del contraste de las hipótesis utilizando cálculos que involucran las varianzas o las medias para verificar si estas son iguales o similares y así determinar la aceptación o rechazo de la hipótesis nula de acuerdo a las ecuaciones presentadas por Montgomery (2004) y Verma (2005) (Tabla 6).

Tabla 6. Pruebas de hipótesis (significancia) aplicadas en este trabajo. Ecuaciones tomadas de Montgomery (2004) y Verma (2005).

Hipótesis	Estadístico de prueba	Criterios de rechazo
F-Fisher		
H ₀ : $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ H ₁ : $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	$F_0 = \frac{S_1^2}{S_2^2}$	$F_0 \geq F_{\frac{\alpha}{2}, n_1-1, n_2-1}^0$ $F_0 \leq F_{1-\frac{\alpha}{2}, n_1-1, n_2-1}$ Si $F_0 \leq F$, entonces se acepta H ₀ Si $F_0 \geq F$, entonces se acepta H ₁
t-Student si $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$		
H ₀ : $\mu_1 = \mu_2$ H ₁ : $\mu_1 \neq \mu_2$	$t_0 = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_p \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$ $S_p^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$ $v = n_1 + n_2 - 2$	$ t_0 > t_{\alpha/2, v}$ Si $ t_0 < t_{\alpha/2, v}$ entonces se acepta H ₀ Si $ t_0 > t_{\alpha/2, v}$ entonces se acepta H ₁
t-Student si $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$		
H ₀ : $\mu_1 = \mu_2$ H ₁ : $\mu_1 < \mu_2$	$t_0 = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$	$t_0 < -t_{\alpha, v}$ Si $t_0 > -t_{\alpha, v}$ entonces se acepta H ₀ Si $t_0 < -t_{\alpha, v}$ entonces se acepta H ₁
H ₀ : $\mu_1 = \mu_2$ H ₁ : $\mu_1 > \mu_2$	$v = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{(S_1^2/n_1)^2}{n_1 - 1} + \frac{(S_2^2/n_2)^2}{n_2 - 1}}$	$t_0 > t_{\alpha, v}$ Si $t_0 < t_{\alpha, v}$ entonces se acepta H ₀ Si $t_0 > t_{\alpha, v}$ entonces se acepta H ₁

Abreviaciones: H₀, hipótesis nula; H₁, hipótesis alternativa; σ^2 , varianza poblacional; F₀, distribución Fisher calculada; F, distribución Fisher crítica; S², varianza muestral; n, tamaño de la muestra; $F_{\frac{\alpha}{2}, n_1-1, n_2-1}^0$ y $F_{1-\frac{\alpha}{2}, n_1-1, n_2-1}$ denotan los puntos porcentuales $\alpha/2$ superior y $1-(\alpha/2)$ (grados de libertad) para el valor crítico de la distribución de F-Fisher.; v, grados de libertad para el valor crítico de la distribución t-Student. \bar{x} , media muestral; S_p, desviación estándar combinada. Nivel de significancia utilizado (α): 0.05.

2.5.2 Análisis de Componentes Principales (ACP)

El ACP se utilizó para cuestiones de discusión de resultados. En este análisis se utilizaron todos los datos de los compuestos orgánicos, parámetros fisicoquímicos, contenido de elementos traza, aniones y cationes de las muestras que tuvieran compuestos en común entre los diferentes tipos de muestras analizadas y se realizó un Análisis de Componentes Principales (ACP) con ayuda del programa PAST4.01 (Hammer, 2020). Este tipo de análisis ayuda a encontrar una posible correlación o similitud entre las variables para reducir la cantidad de estas agrupándolas en nuevas variables para simplificar la información, y a su vez que la información nueva mantenga una relación entre las variables originales para

evitar la pérdida de información. Con este método se compararon las medias y las varianzas de las variables seleccionados, en este caso, de los compuestos que se repiten entre los sitios muestreados para evaluar el comportamiento entre estas variables y determinar si existe una posible relación entre los sitios de acuerdo a su contenido o para identificar sitios con contenido atípico (Pla, 1986).

2.6 Identificación de las fuentes de compuestos orgánicos

De manera complementaria se utilizaron los métodos del Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC) y la distribución de número de carbonos molecular con el objetivo de discutir los resultados obtenidos en la determinación de COrgs y hacer una primera aproximación de la posible fuente (o fuentes) de los compuestos orgánicos de las familias de los alcanos y alcoholes y evaluar si existe una relación entre el sistema geotérmico de los Humeros y las zonas circundantes.

2.6.1 Distribución molecular de alcanos e Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC)

Se realizaron gráficas del contenido relativo de los compuestos de la familia de los alcanos para identificar el compuesto predominante y así realizar una aproximación de las posibles fuentes de alcanos en las muestras.

Con las fórmulas de Brito et al. (2014) y Pindado et al. (2013) se calcularon los parámetros del ÍPC utilizando los valores de las áreas de los compuestos orgánicos identificados en las familias de los alcanos y los alcoholes. Las ecuaciones aplicadas fueron la 7 y 8:

$$\text{ÍPC Alcanos} = \frac{2(\sum \text{Alcanos con número de carbonos impar})}{\sum \text{Alcanos con número de carbonos par}} \quad (7)$$

$$\text{ÍPC Alcoholes} = \frac{\sum \text{Alcanos con número de carbonos par}}{\sum \text{Alcanos con número de carbonos impar}} \quad (8)$$

Capítulo 3. Resultados

Se presentan los resultados obtenidos durante el muestreo y medición de parámetros en campo, los resultados de la determinación analítica de los COrgs disueltos en los fluidos muestreados y los resultados de las pruebas estadísticas realizadas para evaluar si existe una posible relación entre la composición orgánica de los pozos geotérmicos del CGLH y algunos sitios aledaños a la caldera de Los Humeros.

3.1 Resultados de trabajo en campo

En la campaña de muestreo del 24 de noviembre al 08 de diciembre del 2018, durante la temporada de lluvias ligeras y lloviznas (Ochoa-Martínez, 2017) se tomaron muestras de fluidos en fase acuosa de 36 sitios en total para el desarrollo de esta tesis y su localización se presenta en la Figura 21. Se muestrearon 10 pozos geotérmicos productores de vapor del CGLH; los fluidos de 8 pozos fueron condensados, mientras que en 2 pozos los fluidos producían mayor fracción líquida por lo que las muestras fueron colectadas directamente del vertedero de cada pozo; 24 pozos de agua subterránea de usos potable, agrícola y doméstico, y 2 lagos-cráter (maares), ubicados en las zonas de los acuíferos de Libres-Oriental y Perote-Zalayeta. Con el muestreo se cubrió una distribución geográfica con un intervalo entre ~3 y 47 km alrededor del CGLH tomando como punto de referencia el pozo geotérmico “H-14” del CGLH ubicado al Sur de la caldera Los Humeros (símbolo de estrella, Figura 21). Las coordenadas del punto de referencia son: 19° 36’ 53’’ latitud N y -97°.26’ 15 longitud O.

En la Tabla 7 se presenta la información de las muestras colectadas: de izquierda a derecha, número de identificación de cada muestra, descripción de los sitios muestreados y parámetros de campo. El encabezado “Fuente” indica el tipo de sitio que se muestreo. Los sitios correspondientes a las muestras 1, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 20, 21, 22, 47, 48, 49, 50 y 60 son pozos de agua subterránea y se encuentran distribuidos sobre la zona del acuífero Perote-Zalayeta en el estado de Veracruz-Ignacio de la Llave, abarcando los municipios de Jalacingo y Perote. Dentro de la zona del acuífero Libres-Oriental, en el estado de Puebla, se tomaron las muestras 2 y 3 en los maares, las muestras 36, 37, 38, 39, 46, 55, 56 y 57 fueron tomadas de pozos de agua subterránea y las muestras 16, 17, 18, 19, 40, 41, 42, 43, 44, 45 se tomaron de pozos geotérmicos del CGLH, los municipios donde se encuentran los sitios corresponden a Chignautla, Cuyoaco, Guadalupe Victoria, San Nicolás Buenos Aires y Tepeyahualco.

Los sitios muestreados dentro del CGLH se encuentran sobre rocas volcánicas, los sitios correspondientes a las muestras 1, 13, 20, 21, 22, 36, 37 y 60 se ubican cerca de los derrames de rocas volcánicas de tipo andesitas y basaltos (Figura 2) y el resto de los sitios de están sobre rocas sedimentarias de tipo aluvi3n.

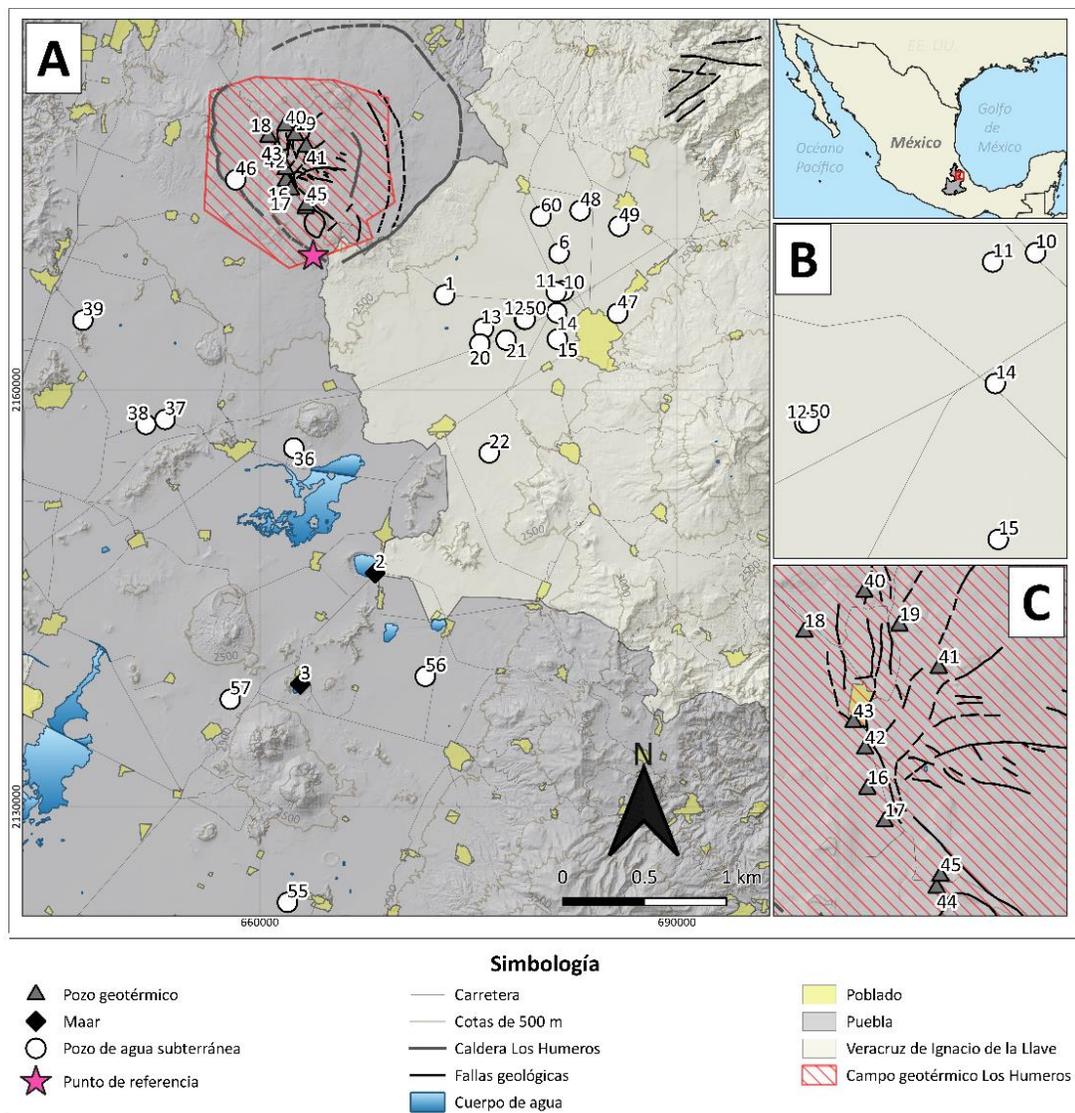


Figura 21. A) Localización de los sitios muestreados durante la campaña de noviembre-diciembre del 2018 para este estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

Tabla 7. Resultados del levantamiento de los parámetros de campo de los fluidos de los pozos geotérmicos, aguas subterráneas y maeres muestreados durante la campaña de noviembre-diciembre del 2018.

No° de muestra	Fuente	Nombre de la fuente	Municipio muestreo	Coordenadas UTM		T (°C)	Altitud (m s.n.m.)	Profundidad (m)	pH	CE (μS/cm)	ORP (mV)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Presión (psi)
				X	Y								
1	PAS	Frijol Colorado	Perote	673285	2166827	24.9	2411	190	7.3	918	42.3	441.3	S.D.
2	Maar	Alchichica	Tepeyahualco	668278	2146826	21.5	2320	S.D.	9.2	13040	-63.2	1234.2	S.D.
3	Maar	Atexcac	Guadalupe Victoria	662906	2138816	17.3	2354	S.D.	9.0	12780	-50.8	0.0	S.D.
6	PAS	La Victoria	Perote	681505	2169828	18.8	2382	190	7.5	1028	31.6	483.5	S.D.
10	PAS	R. El Salvador	Perote	681844	2167151	14.4	2379	190	7.4	883	41.2	415.4	S.D.
11	PAS	R. La Reina del Campo	Perote	681319	2167037	21.0	2376	190	7.6	1017	31.1	512.7	S.D.
12	PAS	R. San José	Perote	679024	2165069	18.1	2374	190	7.5	839.9	33.3	402.4	S.D.
13	PAS	R. Guadalupe	Perote	676077	2164437	23.2	2381	190	7.7	3280	22.3	1564.2	S.D.
14	PAS	Pz-48	Perote	681351	2165553	15.6	2387	190	7.8	465.4	20.5	220.7	S.D.
15	PAS	R. el Paraíso	Perote	681386	2163649	16.4	2390	190	7.4	26.81	38.4	129.8	S.D.
16	PG**	H-49	Chignautla	*	*	90.3	2772	2030	8.6	1290	-40	0.0	360
17	PG	H-56	Chignautla	*	*	S.D.	2822	1930	5.7	390	130.8	155.8	460
18	PG	H-9	Chignautla	*	*	23.2	2761	2752	5.8	559.5	128.6	217.4	340
19	PG	H-44	Chignautla	*	*	-	2820	1770	5.7	293	133.6	116.8	430
20	PAS	Jardín Dorado	Perote	675822	2163313	22.2	2365	190	7.6	1726	31.3	752.9	S.D.
21	PAS	VPH-1	Perote	677704	2163589	16.8	2387	190	7.2	788.3	32.2	376.4	S.D.
22	PAS	Tenextepéc	Perote	676487	2155462	15.7	2370	190	8.0	488.4	-13.7	155.8	S.D.
36	PAS	Pizarro	Tepeyahualco	662438	2155817	15.0	2356	190	8.9	1765	-63.3	372.4	S.D.
37	PAS	R. San Roque	Tepeyahualco	653181	2157869	19.4	2378	190	6.7	724.9	61.8	337.5	S.D.

Tabla 7. Continuación.

N° de muestra	Fuente	Nombre de la fuente	Municipio muestreo	Coordenadas UTM		T (°C)	Altitud (m s.n.m.)	Profundidad (m)	pH	CE (μS/cm)	ORP (mV)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Presión (psi)
				X	Y								
38	PAS	San Roque	Tepeyahualco	651804	2157513	23.9	2363	190	7.9	440.5	-10.9	188.2	S.D.
39	PAS	Pochintoc	Cuyoaco	647266	2165014	17.9	2416	190	7.7	676.6	1.7	149.3	S.D.
40	PG	H-31	Chignautla	*	*	11.5	2823	1926	5.6	236.8	122.3	116.8	260
41	PG	H-20	Chignautla	*	*	18.1	2831	2830	5.6	373.1	120.4	155.8	420
42	PG**	H-7	Chignautla	*	*	32.2	2786	2782	8.4	2376	-37	63.8	222
43	PG	H-45	Chignautla	*	*	13.8	2781	2280	5.2	162.3	143	77.9	320
44	PG	H-50	Chignautla	*	*	17.7	2916	2580	5.6	256.9	124.5	129.8	420
45	PG	H-39	Chignautla	*	*	14.8	2890	2290	5.6	438	118.9	207.7	500
46	PAS	Maztaloaya	Chignautla	658254	2175119	20.0	2763	190	7.7	359.5	5	188.2	S.D.
47	PAS	Zona Militar	Perote	685719	2165505	19.6	2412	190	7.7	208	3.8	103.8	S.D.
48	PAS	R. Casa Blanca	Perote	683029	2172898	22.5	2392	190	7.6	856.2	9.6	376.4	S.D.
49	PAS	R. San José	Perote	685822	2171777	17.4	2384	190	7.6	396.1	8.6	188.2	S.D.
50	PAS	R. Valle verde	Perote	679077	2165076	16.6	2375	190	7.8	828.8	-3.7	370.0	S.D.
55	PAS	Granjas Carroll	San Nicolás Buenos Aires	661984	2123120	17.0	2425	190	8.0	457.5	-10.1	220.7	S.D.
56	PAS	Granjas Carroll	Guadalupe Victoria	671896	2139387	16.0	2363	190	7.9	657.1	-4.2	272.6	S.D.
57	PAS	Granjas Carroll	San Nicolás Buenos Aires	657865	2137733	23.4	2419	190	7.8	5960	-2.2	519.2	S.D.
60	PAS	R. San Francisco	Jalacingo	680203	2172492	22.6	2408	190	7.7	768	1.5	207.7	S.D.

Símbolos y abreviaciones: No° de muestra, indica el nombre de la muestra (no es un número consecutivo); *Pozos geotérmicos ubicados en el campo geotérmico Los Humeros; **Pozos geotérmicos con producción en fase líquida; PAS, Pozos de agua subterránea; PG, Pozos geotérmicos; R., Rancho; T, Temperatura; CE, Conductividad eléctrica; ORP, Potencial óxido-reducción; HCO₃⁻, bicarbonato; S.D., Sin dato.

3.1.1 Parámetros de campo

Se presentan los resultados de los parámetros de campo. Con el objetivo de describir, el orden de las muestras en el eje x se realizó tomando en cuenta la distancia de cada sitio de muestreo (muestra) al punto de referencia y se agruparon por acuífero (Figura 21).

3.1.1.1 Altitud y elevación

En la Figura 22 se muestran los valores de altitud de los sitios muestreados. Los pozos geotérmicos del CGLH muestreados en campo se encuentran a mayor altitud que los pozos de agua subterránea y maares, con una altitud entre los 2761 y 2916 m s.n.m., con un promedio de 2820 m s.n.m. El pozo ubicado a mayor altitud corresponde al sitio 44 (pozo H-50) y el de menor altitud es el sitio 18 (pozo H-9). Mientras que los pozos de agua subterránea se encuentran a una altitud entre los 2356 (sitio 36) y 2763 m s.n.m. (sitio 46) y en promedio a 2402 m s.n.m., y los maares tuvieron una altitud de 2320 y 2354 m s.n.m. siendo el sitio 2 (maar Alchichica) el de mayor altitud. En general los maares son los sitios que se encuentran a la menor altitud medida. Tomando en cuenta los parámetros de altitud y profundidad (Tabla 7), se obtuvo la elevación absoluta de los sitios de muestreo. Los pozos geotérmicos fueron los sitios más altos y también los más profundos, con una elevación entre el nivel del mar y los 1050 m s.n.m. y un promedio de 503 m s.n.m. El pozo muestreado más profundo fue el del sitio 41 (pozo H-20), seguido del 42 y 18 (pozos H-7 y H-9, respectivamente), y el más somero fue el 19 (pozo H-44). Respecto a los pozos de agua subterránea, con base en la información proporcionada por el personal encargado de los pozos se consideró el valor de 190 como la profundidad promedio de los pozos de agua muestreados. Tomando en cuenta esta información en promedio la elevación fue de 2212 m s.n.m. y los pozos de agua se encuentran a una elevación similar con una diferencia entre cero y 45 metros, y los maares fueron los sitios de mayor elevación respecto a los pozos de agua.

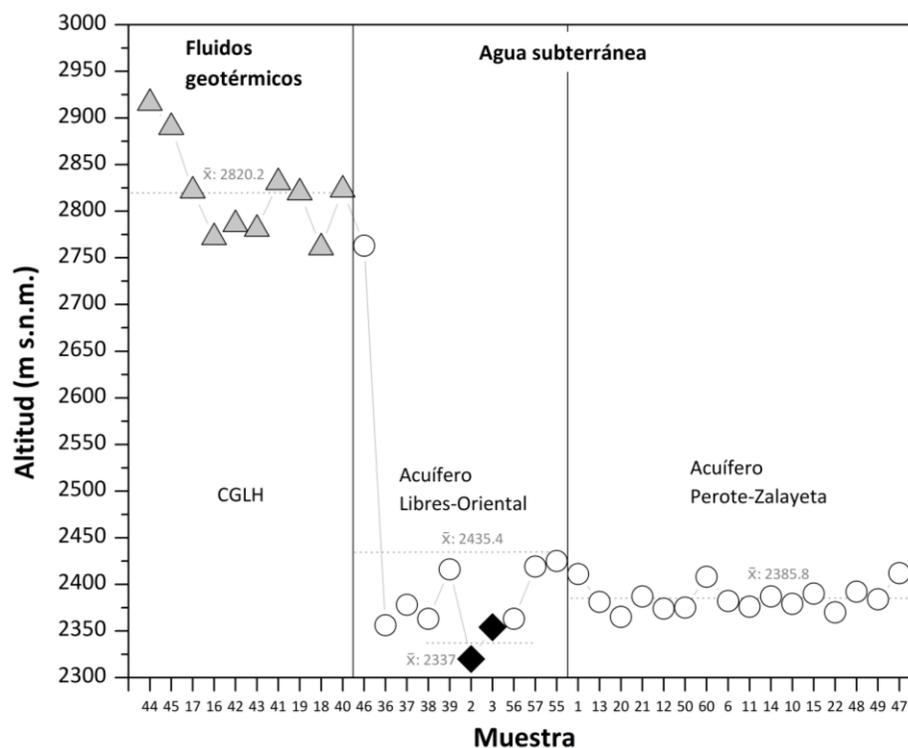


Figura 22. Altitud de los sitios muestreados. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.1.1.2 Temperatura

En la Figura 23 se muestran los valores de la temperatura medida en las muestras de agua de los pozos de agua subterránea y maares. Los resultados oscilaron entre los 14.4 y 25 °C, siendo el promedio de ~19 °C tanto para las muestras de agua subterránea como para los maares. La muestra 10 tuvo la menor temperatura en el agua (14.4 °C) y la muestra 1 la cual es de las más cercanas a la caldera la mayor temperatura (25° C). En orden decreciente desde la mayor a la menor se presentan las muestras que tuvieron una temperatura por arriba del promedio: 1 > 38 > 57 > 13 > 60 > 48 > 20 > 2 > 11 > 46 > 47 > 37. Estas muestras tuvieron una temperatura de 5 a 11 °C por encima de la temperatura promedio anual de la zona que es de 14 °C (Comisión Federal de Electricidad, 2014). La temperatura de las muestras de los fluidos geotérmicos tomados en el CGLH no fue medida, sin embargo, se infiere que la temperatura de muestreo podría haber sido alta debido a que el sistema geotérmico de Los Humeros es un sistema super

caliente ya que el reservorio cuenta con una temperatura que va de los 300 a los 400 °C (Portugal et al., 1994; 2002; Arellano et al., 2003; Barragán et al., 2008). Y por la presencia de vapor seco de alta entalpía durante el proceso de purga de las líneas de vapor de los pozos como se muestra en el inciso A) de la Figura 12, donde se observa una pluma de vapor de forma cónica, como afirman que debe ser un vapor seco en Arnórsson et al. (2006). Cabe menciona que durante el muestreo del sitio 17 (pozo geotérmico H-56) se realizó la prueba adicional del objeto seco que menciona Arnórsson et al. (2006).

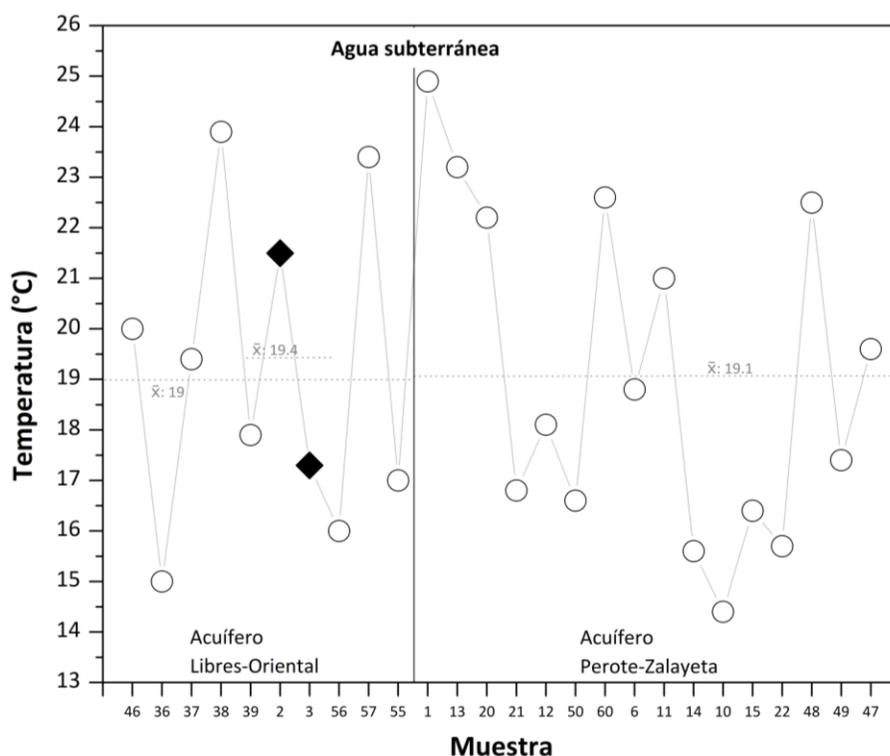


Figura 23. Temperatura de las muestras colectadas. Los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los mareas. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.1.1.3 Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica (CE) tiene relación con la salinidad y la cantidad de sólidos disueltos, entre más iones se encuentren disueltos en una solución acuosa su capacidad para conducir una corriente eléctrica

aumentará. Esta capacidad es medida por medio del parámetro de conductividad eléctrica (McCallion et al., 1989; Jiménez y Marín, 2005; APHA et al. (2017).

En la Figura 24 se presentan los valores de la conductividad eléctrica (CE) medida en las muestras. En general la CE se presentó de mayor a menor valor en promedio: mares > pozos de agua subterránea > pozos geotérmicos. Las muestras con mayor CE se localizaron en los mares los cuales son los sitios a menor altitud mientras que los pozos geotérmicos que presentaron en promedio las menores CE fueron los de mayor altitud. El promedio de la CE de las aguas de los mares fue de 12910 $\mu\text{S}/\text{cm}$ siendo el maar de Atexcac el de mayor CE (1340 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Las altas conductividades se deben a los fenómenos de evaporación y concentración a los que están expuestos estos sitios (Jiménez y Marín, 2005; Comisión Federal de Electricidad, 2014). Los valores de la CE de los fluidos de los pozos geotérmicos oscilaron entre los 162.3 y 2376 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y tuvieron un promedio de 638 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La muestra con más CE fue la 42 (pozo H-7) seguida de la 16 (pozo H-49) con una CE de 1290 $\mu\text{S}/\text{cm}$, estas dos muestras fueron tomadas de los pozos con mayor producción en fase líquida y se encontraron por encima del promedio. La muestra de menor CE fue la 43 (pozo H-45). Las muestras de agua subterránea presentaron conductividades entre los 27 y 5960 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los pozos de agua subterránea con mayor conductividad y valores arriba de los promedios en las muestras fueron 57 > 36 > 13 > 20 > 6 > 11 > 1; los sitios 36 y 20 tuvieron la menor altitud de los pozos de agua. En las muestras de los sitios de la zona del acuífero Libres-Oriental, el promedio fue de 1380 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la muestra de agua subterránea de menor CE fue la muestra 46 con una CE de 360 $\mu\text{S}/\text{cm}$ la cual se encuentra a la mayor altitud de los pozos de agua muestreados, siendo la muestra 57 la de mayor CE (5060 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Las muestras que tuvieron valores superiores al promedio fueron la 57 y 36, estas muestras se encuentran cercanas al maar Atexcac y al lago El Salado respectivamente (Figura 24). En orden decreciente se presentan las muestras respecto a su CE: 57 > 36 > 37 > 39 > 56 > 55 > 38 > 46. El promedio de las muestras tomadas en sitios de la zona del acuífero de Perote-Zalayeta fue de 907 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Las muestras que se encontraron por encima del promedio de la CE para el acuífero fueron: 13 > 20 > 6 > 11 > 1. Las muestras 1, 13 y 20 se encuentran más cerca de la caldera Los Humeros (Figura 21). El sitio donde se presentó la menor conductividad fue el 15 con una CE de 27 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y el de mayor CE fue el 13 con 3280 $\mu\text{S}/\text{cm}$ seguido del 20 con 1726 $\mu\text{S}/\text{cm}$; estos últimos dos sitios se encuentran a ~ 1 km entre sí. En orden decreciente se presentan las muestras respecto a su CE: 13 > 20 > 6 > 11 > 1 > 10 > 48 > 12 > 50 > 21 > 60 > 22 > 14 > 49 > 47 > 15.

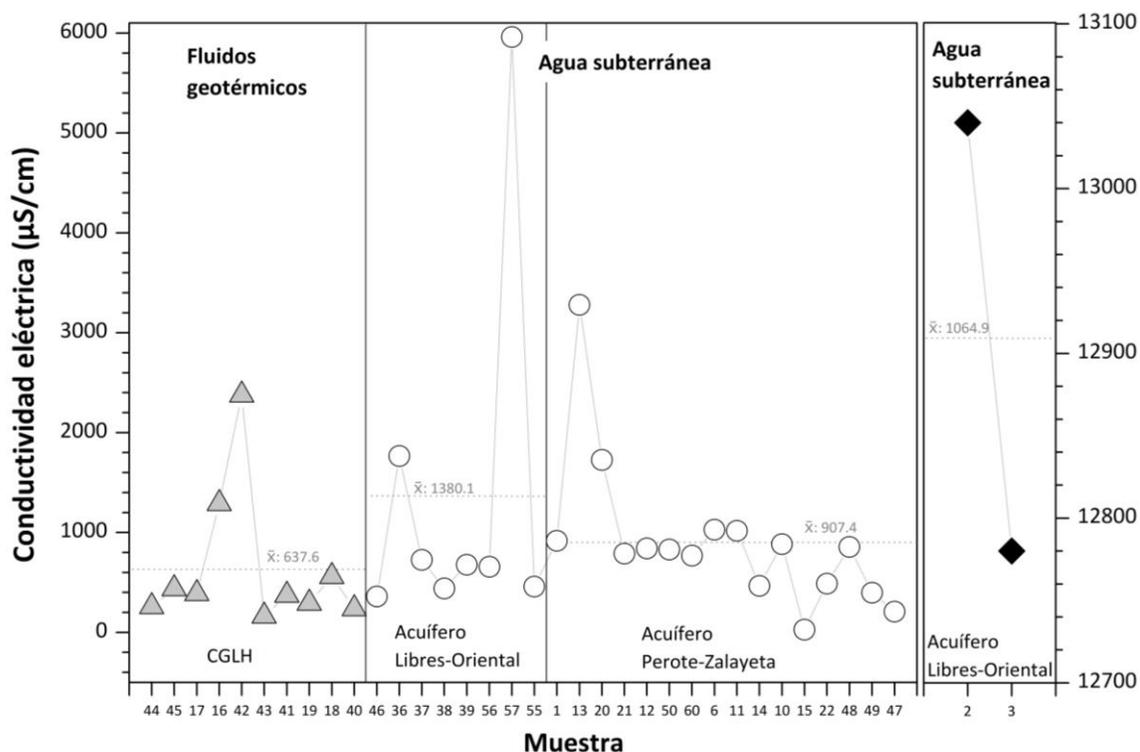


Figura 24. Conductividad eléctrica de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los mares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.1.1.4 Potencial de óxido-reducción (ORP)

Las reacciones de oxidación-reducción (rédox) son procesos de intercambio de electrones y transformación de compuestos. Durante un proceso de oxidación una sustancia pierde o cede un electrón y en el proceso de reducción una sustancia recibe un electrón. Estas reacciones tienen influencia en el comportamiento de solutos como el C, N, S, Fe y Mn disueltos en una solución (Jenkins y Snoeyink 2002; APHA et al., 2017). El potencial óxido-reducción (ORP) es un parámetro que mide la intensidad de la actividad de los electrones en los procesos de rédox de una solución para determinar si una solución se comportará principalmente como oxidante (aceptora de electrones) o reductora (donadora de electrones) e inferir las posibles especies químicas o actividades biológicas que estarían participando en la solución (Jenkins y Snoeyink 2002; Price, 2007; APHA et al., 2017).

En la Figura 25 se presentan los valores del parámetro de óxido-reducción (ORP) medido en las muestras. De acuerdo al ORP promedio se presenta el tipo de muestra del más oxidante al más reductor: pozos geotérmicos > pozos de agua subterránea > maares. En general las muestras con el ORP más alto fueron las de los pozos geotérmicos con valores entre los 119 y 143 mV, siendo estas muestras las que se encontraban en condiciones más oxidantes respecto a las muestras de maares y pozos de agua subterránea. El promedio del ORP en las muestras de los pozos geotérmicos fue de 95 mV, la muestra con el ORP más alto fue la 43 (pozo H-45) y la del ORP más bajo fue la 16 (pozo H-49) seguida de la 42 (pozo H-7); estas últimas muestras presentaron un ORP negativo lo que indica la predominancia de reacciones reductoras. Entre las muestras con condiciones más reductoras estuvieron los maares. El promedio del ORP en los maares fue de -57 mV, la muestra 2 fue la más reductora con -63.2 mV. En el caso de los pozos de agua subterránea el promedio de todas las muestras fue de 13 mV siendo valores positivos los resultados en la mayoría de las muestras lo que indica una predominancia por las condiciones de oxidación. El ORP más alto se registró en el sitio 37 con 62 mV y el sitio con el valor más bajo fue el 36 con -63.30. El promedio de ORP en las muestras del acuífero de Libres-Oriental fue de -2.8 (ambiente reductor), las muestras con el ORP más alto fue la 37 y la del ORP más bajo fue la 36, la diferencia de las condiciones entre estas dos muestras las cuales son cercanas en distancia puede deberse al hecho de que la muestra 36 era un pozo de tipo noria en el que no fue posible realizar una purga. En el acuífero de Perote-Zalayeta se obtuvo un promedio de 21 mV indicando la predominancia de un ambiente oxidante a diferencia de las condiciones en las muestras de agua del acuífero de Libres-Oriental las cuales indicaron predominancia de ambientes reductores. El valor más alto en Perote fue de la muestra 1 con 42.3 mV y el más bajo fue el de la muestra 22 con -13.7. Los pozos en Perote presentaron condiciones oxidantes a excepción de las muestras 22 (-13.7 mV) y 50 (-3.70 mV).

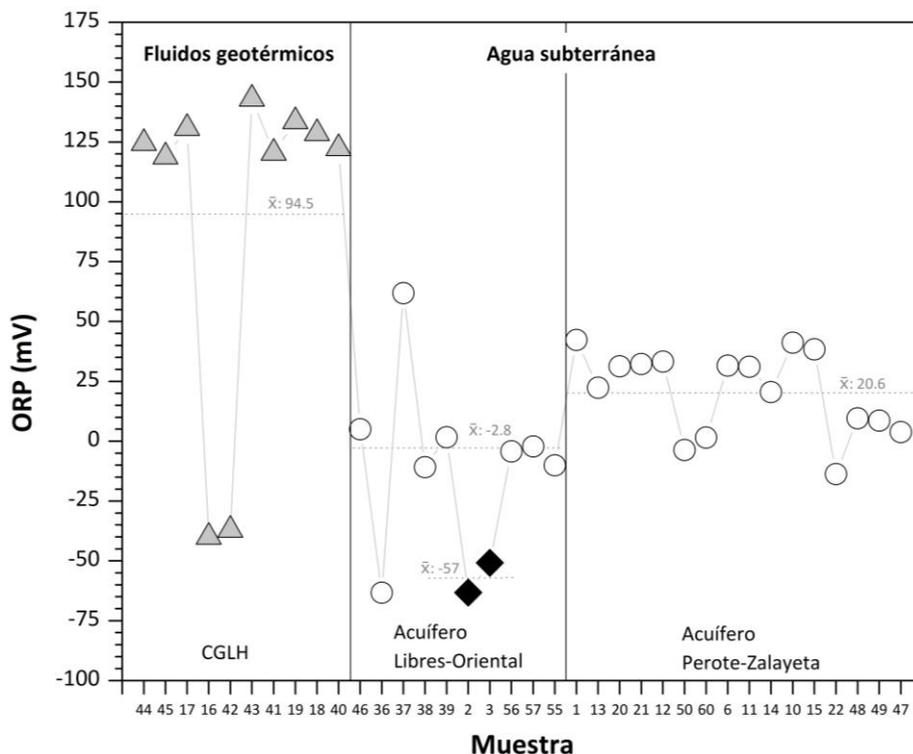


Figura 25. Potencial óxido-reducción de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los mares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.1.1.5 Potencial de hidrógeno (pH)

El potencial de hidrógeno (pH) es utilizado como indicador de la intensidad de la actividad (o concentración molar) del ion de hidrógeno (H^+) a una cierta temperatura (APHA et al., 2017). El pH es el logaritmo negativo de la concentración del H^+ y puede medirse en una escala de 0 a 14 unidades. Cuando la concentración del H^+ en una solución es igual a la del ion hidróxido (OH^-) la solución es neutra y tiene un pH de 7 unidades. Si en la concentración de H^+ el valor del pH baja de 7 unidades la solución se vuelve más ácida conforme el pH disminuye. Si el pH aumenta sobre las 7 unidades los iones OH^- aumentan mientras que los iones de H^+ disminuyen por lo que la solución se vuelve más básica o alcalina (Figura 26) (Jenkins y Snoeyink 2002; Price, 2007; Gary, 2009). El pH influye en la solubilidad de algunos iones por lo que

dependiendo de su intensidad podrán ocurrir reacciones de disolución y precipitación (Jenkins y Snoeyink 2002; Arnórsson et al., 2006; Price, 2007).

En la Figura 26 se presentan los valores de la medición del pH en las muestras. Se presentan el tipo de muestra del mayor al menor pH promedio: maares > pozos de agua subterránea > pozos geotérmicos. En general al igual en la CE las muestras con el mayor valor de pH fueron las de los maares con un promedio de 9 unidades siendo un ambiente básico o alcalino el dominante (Price, 2007). El valor alto de pH en los maares puede estar relacionado con el largo tiempo de residencia del acuífero que aflora en estos sitios y la interacción de este con rocas carbonatadas como las calizas (Jiménez y Marín, 2005). En el caso de las muestras de pozos geotérmicos y pozos de agua subterránea las muestras 16 y 42 (pozo H-49 y H-7 respectivamente), y la 36 fueron las más alcalinas. El pH de los fluidos de los pozos geotérmicos estuvo dentro del intervalo de 5.2 a 8.6 unidades con un promedio de 6.2 unidades siendo el ambiente de la mayoría de los sitios, ácido. Todas las muestras que fueron tomadas a partir de la condensación de vapor tuvieron un pH ácido. La muestra más ácida fue la 43 (pozo H-45) y la más alcalina fue la muestra 16 (pozo H-49). Las muestras de los pozos geotérmicos más alcalinas (muestra 16 y 42) tuvieron los valores por arriba del promedio y también fueron las de mayor CE. Las muestras de agua subterránea presentaron un pH entre los 6.8 y 8.9 unidades y un promedio en general de 7.7 unidades. Las muestras pozos de agua subterránea con pH más alcalino y que estuvieron por encima del promedio de cada acuífero fueron 36 > 22 > 55 > 38 > 56 > 50 > 14 > 60 > 13 > 47 > 49 > 48. El sitio 37 fue el más ácido y la mayoría de las muestras más alcalinas corresponden a los sitios muestreados en la zona del acuífero de Libres-Oriental. Tomando en cuenta solo las muestras de los sitios de la zona del acuífero Libres-Oriental el promedio fue de 7.8 unidades, la muestra de menor pH fue la muestra 37 y de mayor pH fue la 36. En el caso del acuífero de Perote-Zalayeta el promedio del pH de las muestras fue de 7.6 unidades, un pH menor al de las muestras de Libres-Oriental. La muestra más alcalina fue la 22 y la de menor pH fue la 21 con un pH de 7.21 unidades.

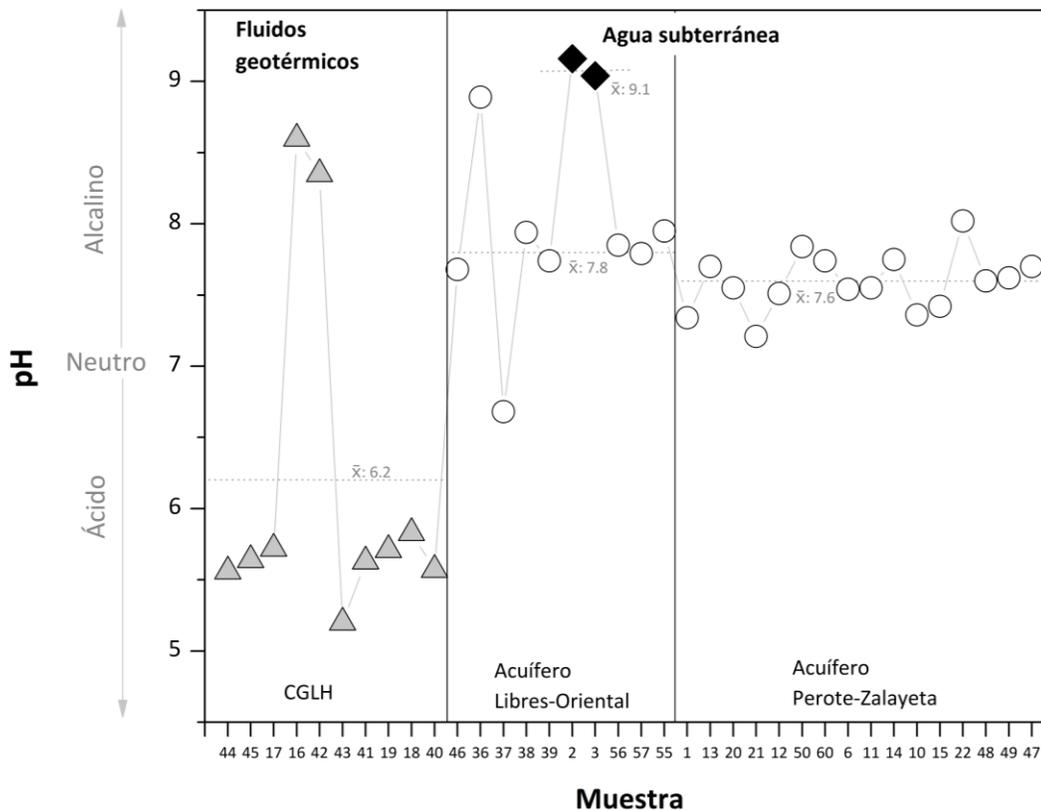


Figura 26. Potencial de hidrógeno de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los mares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.1.1.6 Alcalinidad

Como se mencionó en el capítulo uno la alcalinidad está influenciada principalmente por los compuestos del sistema de carbonatos (ecuación 4), en especial por el ion HCO_3^- . Las soluciones con un pH superior a 8.2 estarán dominadas por el anión CO_3^{2-} y por debajo de este valor hasta el pH de 4.3 el anión dominante será el HCO_3^- . La presencia de estos iones en una solución está relacionada con la interacción entre el agua y rocas carbonatadas como las rocas calizas (McCallion et al., 1989; Andersen 2002). Otras fuentes que pueden aportar material alcalino a las aguas naturales son las antropogénicas como las actividades domésticas, industriales y de desechos (McCallion et al., 1989).

En la Figura 27 se presentan los resultados de la determinación de los bicarbonatos disueltos en las muestras. Se presentan los tipos de muestra del más alcalino al menos alcalino: maares > pozos de agua subterránea > pozos geotérmicos. Las muestras con más contenido de HCO_3^- determinado fueron las muestras de los pozos de agua subterránea y uno de los maares (muestra 2) siendo la muestra 13 la de mayor contenido con 1564 mg/L seguida del sitio 2 (1234 mg/L), y la muestra 42 (pozo geotérmico H-7) fue la de menor contenido de HCO_3^- (64 mg/L). En los pozos geotérmicos el contenido de HCO_3^- se encontró entre los 64 y los 217 mg/L y un promedio de 124.4 mg/L, siendo la muestra 18 (pozo H-9) la de mayor contenido y la muestra 42 (pozo H-7) la de menor contenido mientras que en las muestras 3 y 16 (pozo geotérmico H-49) no se determinó contenido de HCO_3^- . Se presentan en orden decreciente los sitios de mayor a menor concentración de HCO_3^- : 18 > 45 > 41 > 17 > 44 > 40 > 19 > 43 > 42 > 16; las muestras 17, 18, 41, 44 y 45 tuvieron valores por encima del promedio. El promedio en las muestras de agua subterránea fue de 373 mg/L en general, los sitios de mayor contenido de HCO_3^- fueron el 13 y el 20 los cuales se ubican en la zona del acuífero de Perote y están cercanos a la caldera. En Perote-Zalayeta el promedio del contenido de HCO_3^- fue de 419 mg/L y el sitio con menor contenido de HCO_3^- fue el 47 con 104 mg/L. Las muestras del acuífero de Perote fueron las de mayor contenido en HCO_3^- . Se presentan en orden decreciente los sitios de mayor a menor concentración de HCO_3^- en la zona de Perote: 13 > 20 > 11 > 6 > 1 > 10 > 12 > 48 > 21 > 50 > 14 > 60 > 49 > 22 > 15 > 47; las muestras que se encontraron por encima del promedio fueron la 1, 6, 11, 13 y 20. Respecto a las muestras del acuífero de Libres-Oriental, el promedio en esta zona fue de 247 mg/L siendo el acuífero menos alcalino, el sitio de menor contenido en HCO_3^- fue el 39 con 149 mg/L y el de mayor contenido fue el 57 con 519 mg/L de HCO_3^- . Se presentan en orden decreciente los sitios de mayor a menor concentración de HCO_3^- en la zona de Libres-Oriental: 57 > 36 > 37 > 56 > 55 > 38 > 46 > 39; y las muestras que se encontraron por arriba del promedio fueron: 36, 37 y 57. En el caso de la zona de Libres-Oriental, los pozos más cercanos a la caldera y el que se encuentra dentro de la caldera (muestra 46) presentaron el menor contenido en HCO_3^- . En el caso de los maares, en la muestra 3 no se determinó contenido de HCO_3^- mientras que en la muestra 2 se encontró un alto contenido. Los sitios que tuvieron un pH > 8.2 (muestras 2, 3, 16, y 42) fueron los que tuvieron menos contenido de HCO_3^- , esto debido a que como su pH lo indica son aguas que están dominadas por el ion CO_3^{2-} a excepción de la muestra 2 y la muestra 36, las cuales también tuvieron un pH > 8.2 pero tuvieron como anión predominante al HCO_3^- y un contenido menor de CO_3^{2-} . Respecto al contenido de CO_3^{2-} , las muestras de los maares tuvieron valores de 808.64 y 851.2 mg/L (muestras 2 y 3, respectivamente) y las muestras de fluidos geotérmicos tuvieron un contenido de 212.8 y 276.64 mg/L (muestras 42 y 16, respectivamente). La muestra de agua subterránea 36 tuvo una cantidad de 106.4 mg/L de CO_3^{2-} .

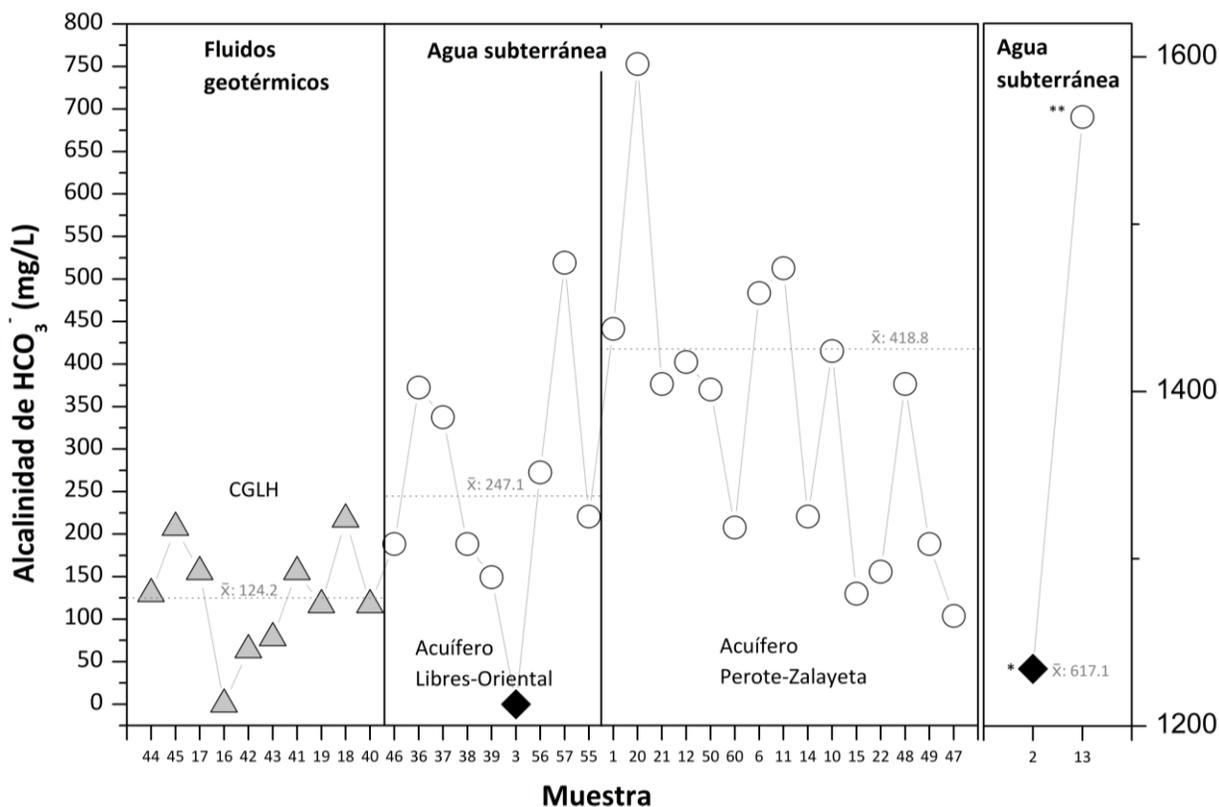


Figura 27. Alcalinidad de bicarbonatos (HCO_3^-) de las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los mares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero. *Muestra de la zona del acuífero Libres-Oriental; **muestra de la zona del acuífero Perote-Zalayeta.

3.2 Resultados de la determinación de compuestos orgánicos

3.2.1 Compuestos orgánicos y familias identificados

En la Tabla 8 se presentan los COrgs identificados con el 85% de confianza, la familia en la que fueron agrupados, su número de pico para la identificación en los cromatogramas de las muestras (anexo 1), Tiempo de Retención (TR), su número de identificación único asignado por la división Chemical Abstracts Service (CAS), masa, fórmula molecular y sitios donde fueron identificados. Los resultados de las áreas de cada COrg disuelto en las muestras se encuentran en el anexo 3.

Con un intervalo de confianza de la librería espectral de NIST al 85% fueron identificados en total 67 compuestos orgánicos que se encontraban disueltos en las 36 muestras analizadas de los cuales el 45% fueron volátiles y el 55% fueron semivolátiles con puntos de ebullición entre los ~ 120 y 460°C y un número de carbonos de hasta C_{24} . Los hallazgos se describen de acuerdo al tipo de muestra tomada: en pozos geotérmicos, pozos de agua y maares. En la Figura 28 se presentan dos gráficas que resumen los hallazgos de las muestras analizadas. Los COrgs fueron agrupados en 13 familias (Figura 29): alcanos, alcoholes, aldehídos, alquenos, amidas, cetonas, cicloalcanos, compuestos orgánicos aromáticos (desde ahora, aromáticos), compuestos orgánicos con azufre, compuestos orgánicos con halógenos, compuestos orgánicos aromáticos policíclicos (desde ahora, poliaromáticos), ésteres y terpenos. En las muestras de los pozos de agua subterránea se identificaron el mayor número de COrgs (45) agrupados en 11 familias. En las muestras de los pozos geotérmicos se identificaron 39 COrgs y agruparon en 10 familias; algunos hallazgos en los fluidos hidrotermales del CGLH coinciden con los COrgs identificados en otros estudios realizados en muestras de sitios con actividad hidrotermal. Finalmente, los maares, siendo los sitios con el menor número de COrgs identificados con 12 compuestos agrupados en 7 familias. En los pozos de agua subterránea se identificaron más familias que en los pozos geotérmicos y maares.

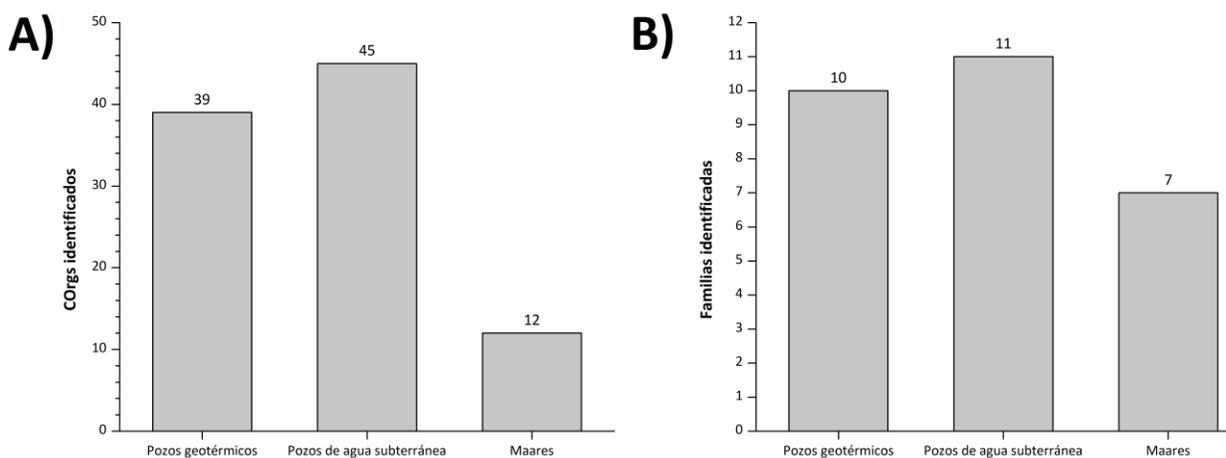


Figura 28. Resumen de hallazgos en la determinación de COrgs en las muestras analizadas. A) Total de tipos de COrgs identificados en cada tipo de muestra analizada. B) Total de familias identificadas en cada tipo de muestra analizada.

3.2.2 Frecuencias de identificación

Considerando a los 67 compuestos identificados como el 100% en general y en orden decreciente las familias con mayor número de tipos de COrgs identificados fueron: poliaromáticos (15) > aromáticos (10) > Alcanos (9) > Aldehídos (6) > COrgs con halógenos (6) > Terpenos (5) > Alquenos (4); COrgs con azufre (4) > Alcoholes (2) Cetonas (2) Cicloalcanos (2) > Amidas (1) Ésteres (1). La familia con más variedad de COrgs identificados en las muestras de pozos geotérmicos fueron los poliaromáticos; en el caso de las muestras de los pozos de agua subterránea fueron los aromáticos; mientras que en los mares, la familia de los alcanos fue la de mayor variedad en el número de COrgs identificados. En la Figura 29 (inciso A) se presenta cuantos tipos de COrgs se identificaron en cada familia y la frecuencia en porcentaje (Figura 29, inciso B) de cada familia en los pozos geotérmicos, aguas subterráneas y mares.

En general, las familias de COrgs más frecuentes en las muestras analizadas fueron: alcoholes (27 muestras) > alcanos y aldehídos (23 muestras por familia) > aromáticos (21 muestras) > terpenos (15 muestras) > alquenos (14 muestras) > COrgs con azufre (9 muestras) > poliaromáticos (8 muestras) > COrgs con halógenos (7 muestras) > cicloalcanos (5 muestras) > cetonas y ésteres (2 muestras por familia) > amidas (1 muestra). En las muestras de los pozos geotérmicos, la familia más frecuente fueron los COrg con azufre seguida de los poliaromáticos. El orden decreciente de frecuencia y número de muestras en las que se identificó cada familia fue: COrgs con azufre (9 muestras) > poliaromáticos (8 muestras) > aldehídos y aromáticos (7 muestras por familia) > alcoholes (6 muestras) > alcanos (4 muestras) > terpenos (3 muestras) > alquenos, cetonas y ésteres (1 muestra por familia). No se identificaron en las muestras de pozos geotérmicos a las amidas, cicloalcanos y COrgs con halógenos. La presencia de familias como los COrgs con azufre, COrgs aromáticos y poliaromáticos, alcanos y alcoholes se ha encontrado en fluidos de otros sistemas hidrotermales estudiados (Tassi et al., 2007; 2015; Kompanichenko et al., 2016; Poturay y Kompanichenko, 2019). La familia más frecuente en las muestras de los pozos de agua subterránea fueron los alcoholes seguida de los alcanos. El orden decreciente de frecuencia y número de muestras en las que se identificó cada familia fue: alcoholes (19 muestras) > alcanos (17 muestras) > aldehídos (14 muestras) > aromáticos (13 muestras) > alquenos (11 muestras) > terpenos (10 muestras) > COrgs con halógenos (7 muestras) > cicloalcanos (3 muestras) > amidas, cetonas y ésteres (1 muestra por familia). En las aguas subterráneas no se identificaron COrgs con azufre y poliaromáticos. Las familias más frecuentes en las muestras de los mares fueron los alcanos, alcoholes, aldehídos, alquenos, cicloalcanos y terpenos encontrándose en el 100% de las muestras analizadas seguidas de la familia de los aromáticos identificada en una muestra. Las familias de las amidas, cetonas, COrgs con azufre y con halógenos y poliaromáticos, y ésteres no se identificaron en las muestras de mares. Si bien en este trabajo solo se identificaron a las

familias de los cicloalcanos o los COrgs con halógenos en sitios de agua subterránea y maares, Tassi et al. (2015), Kompanichenko et al. (2016) y Schreiber et al. (2017) han relacionado estas familias con la composición orgánica de fluidos geotérmicos. En resumen, en todos los tipos de muestra se identificaron COrgs de las familias de los alcanos, alcoholes, aldehídos, alquenos, COrgs aromáticos y terpenos. Las familias de las cetonas y ésteres solo se identificaron en las muestras de los pozos de agua subterránea y de los pozos geotérmicos. Los cicloalcanos no fueron identificados en muestras de los pozos geotérmicos. Las amidas solo se identificaron en las muestras de pozos de agua subterránea. Las familias de los COrgs con azufre y poliaromáticos solo se identificaron en las muestras de los pozos geotérmicos, además, fueron las más frecuentes.

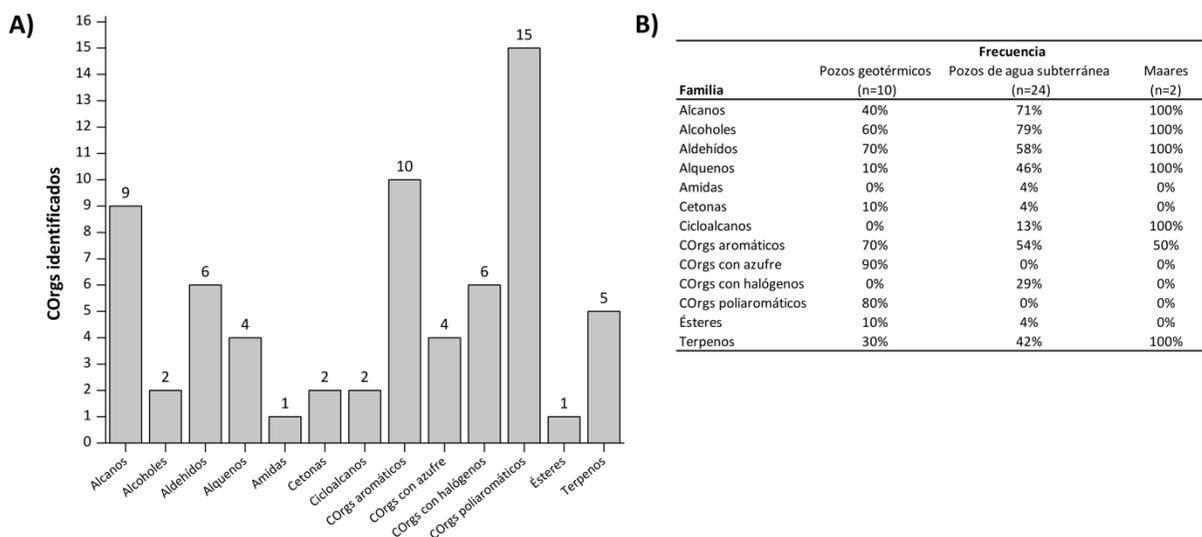


Figura 29. Familias de COrgs identificadas en muestras analizadas. A) Número de tipos de COrgs identificados en cada familia B) Frecuencia de familias identificadas por tipo de muestra analizada.

En general los COrgs más frecuentes fueron el 1-Tridecanol que fue identificado en 26 muestras > decano (22 muestras) > estireno (20 muestras) > Nonanal (19 muestras) > octadecano (17 muestras) > dodecano y hexadecano (14 muestras) > tetradecano (12 muestras) > benzaldehído y mentol (10 muestras). El sitio con mayor número de COrgs identificados fue el 44, un pozo geotérmico con 24 COrgs identificados y los de menor número fueron el 17 (pozo geotérmico H-56), 39 y 48 (pozos de agua subterránea) con dos COrgs

identificados. Los sitios con mayor número de COrgs identificados en los fluidos geotérmicos fueron de mayor a menor: 44 (pozo H-50, 24 compuestos) > 42 (pozo H-7, 16 compuestos) > 40,43 (pozos H-31 y H-45 respectivamente, 15 compuestos por muestra) > 16 (pozo H-49, 12 compuestos) > 18 (pozo H-9, 11 compuestos) > 41 (pozo H-20, 11 compuestos) > 19 (pozo H-44, 10 compuestos) > 45 (pozo H-39, 7 compuestos) > 17 (pozo H-56, 2 compuestos). Los pozos de agua con mayor número de COrgs identificados fueron de mayor a menor: 47 (20 compuestos) > 49 (15 compuestos) > 6, 15 (14 compuestos por muestra) > 10, 12, 22, 60 (13 compuestos por muestra) > 20, 21, 36, 56, 57 (12 compuestos por muestra) > 1, 2, 11 (10 compuestos por muestra) > 13 (9 compuestos) > 14, 37 (4 compuestos por muestra) > 38, 46 (3 compuestos por muestra) > 46 (3 compuestos) > 39, 48 (2 compuestos por muestra). En las muestras 50 y 55 no se identificaron COrgs con el 85% de confianza. En el caso de los maeres, en la muestra 3 se identificaron 13 COrgs y en la 2 se identificaron 10 COrgs.

Tabla 8. Compuestos orgánicos identificados con un 85% de confianza en su identificación en las muestras tomadas en el periodo noviembre-diciembre 2018 en el campo geotérmico Los Humeros y en las zonas circundantes al campo, y sus características y familia correspondiente.

Familia	Pico*	TR (\bar{X})	Compuesto orgánico	N° CAS	Masa (g/mol)	Fórmula molecular	Muestras de pozos geotérmicos	Muestras de agua subterránea y mares
Alcanos	1	11.85	Decano	124-18-5	142.172	C ₁₀ H ₂₂	16,18,40,42	1-3,6-13,15,20-22,36,47,49,56-60
	2	17.92	Dodecano	112-40-3	170.203	C ₁₂ H ₂₆	16,42	1-13,15,21,22,49
	3	20.74	Tridecano	629-50-5	184.219	C ₁₃ H ₂₈	42	15,21,22
	4	23.41	Tetradecano	629-59-4	198.235	C ₁₄ H ₃₀	NI	2-12,15,20-22,47,49
	5	28.31	Hexadecano	544-76-3	226.266	C ₁₆ H ₃₄	16	3,10,12,13,15,20-22,36,47,49,56,57
	6	32.72	Octadecano	593-45-3	254.297	C ₁₈ H ₃₈	16	1,6,10-13,15,20-22,36,47-49,56,57
	7	36.73	Eicosano	112-95-8	282.329	C ₂₀ H ₄₂	NI	20,36,47-49
	8	40.40	Docosano	629-97-0	296.344	C ₂₁ H ₄₄	NI	47,49
	9	43.77	Tetracosano	646-31-1	338.664	C ₂₄ H ₅₀	NI	47,79
Alcoholes	10	8.88	2-Butoxietanol	111-76-2	118.099	C ₆ H ₁₄ O ₂	40,41,42,43,44	46,47,60
	11	28.13	1-Tridecanol	112-70-9	200.366	C ₁₃ H ₂₈ O	16,40-44	1-12,15,20-22,36-39,46,49,56-60
Aldehídos	12	10.62	Benzaldehído	100-52-7	106.042	C ₇ H ₆ O	40-44	15,20-22,37,
	13	8.85	Heptanal	111-71-7	114.104	C ₇ H ₁₄ O	NI	1
	14	11.93	Octanal	124-13-0	128.12	C ₈ H ₁₆ O	NI	15
	15	15.07	Nonanal	124-19-6	142.136	C ₉ H ₁₈ O	16,18,40,	1-13,15,20-22,37,38,47,49
	16	18.07	Decanal	112-31-2	156.151	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	15
	17	30.87	Pentadecanal	2765-11-9	226.23	C ₁₅ H ₃₀ O	42	NI
Alquenos	18	6.74	2,5,5-Trimetil-2-hexeno	40467-04-7	126.141	C ₉ H ₁₈	NI	1-12,36
	19	7.49	3,5-Dimetil-3-hepteno	59643-68-4	126.141	C ₉ H ₁₈	NI	2-11,36
	20	7.00	2-Hepteno, 5-etil-2,4-dimetil-	74421-06-0	154.172	C ₁₁ H ₂₂	NI	36
	21	31.09	1-Nonadeceno	18435-45-5	266.297	C ₁₉ H ₃₈	42	13,47,56-60

Tabla 8. Continuación.

Familia	Pico*	TR (X̄)	Compuesto orgánico	N° CAS	Masa (g/mol)	Fórmula molecular	Muestras de pozos geotérmicos	Muestras de agua subterránea y mares
Amidas	22	49.39	13-trans-Docosenamida	10436-09-6	337.334	C ₂₂ H ₄₃ NO	NI	47
Cetonas	23	13.82	Acetofenona	98-86-2	120.058	C ₈ H ₈ O	19	NI
	24	24.92	2,6-Di-ter-butilquinona	719-22-2	220.146	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	NI	6
Cicloalcanos	25	7.12	Propil-ciclohexano	1678-92-8	126.141	C ₉ H ₁₈	NI	36
	26	9.25	Pentametil-ciclopentano	1000152-79-7	140.157	C ₁₀ H ₂₀	NI	2-6,12,36
COrgs aromáticos	27	7.61	Etilbenceno	100-41-4	106.078	C ₈ H ₁₀	42,44	60
	28	7.87	1,3 Dimetil-benceno	108-38-3	106.078	C ₈ H ₁₀	40-44	60
	29	7.90	o-Xileno	95-47-6	106.078	C ₈ H ₁₀	NI	47
	30	8.48	Estireno	100-42-5	104.063	C ₈ H ₈	16,18,40-44	3,10,13,15,20-22,36,47,49,56-60
	31	11.60	1,2,4-Trimetilbenceno	95-63-6	120.094	C ₉ H ₁₂	42	47,49,56-60
	32	14.41	2-Etil-1,4-dimetil-benceno	1758-88-9	134.11	C ₁₀ H ₁₄	NI	57
	33	15.47	1,2,3,5-Tetrametilbenceno	527-53-7	134.11	C ₁₀ H ₁₄	NI	13,15,20,49,56,57
	34	15.47	1,2 3,4-Tetrametilbenceno	488-23-3	134.11	C ₁₀ H ₁₄	NI	22,47
	35	14.95	1-Etil-3,5-dimetil-benceno	934-74-7	134.11	C ₁₀ H ₁₄	16	56
	36	24.20	2,6-bis(1,1-Dimetiletil)-fenol	128-39-2	206.167	C ₁₄ H ₂₂ O	NI	6
COrgs poliaromáticos	37	17.42	Naftaleno	91-20-3	128.063	C ₁₀ H ₈	18,19,40,41,43-45	NI
	38	20.78	2-Metil-naftaleno	91-57-6	142.078	C ₁₁ H ₁₀	19,43,44	NI
	39	22.83	Bifenilo	92-52-4	154.078	C ₁₂ H ₁₀	18,19,40,43,44	NI
	40	23.20	2-Etil-naftaleno	939-27-5	156.094	C ₁₂ H ₁₂	44	NI
	41	27.86	1H- Fenaleno	203-80-5	166.078	C ₁₃ H ₁₀	45	NI
	42	27.88	Fluoreno	86-73-7	166.078	C ₁₃ H ₁₀	43,44	NI
	43	25.52	4-Metil-1,1'-bifenilo	644-08-6	168.094	C ₁₃ H ₁₂	44	NI

Tabla 8. Continuación.

Familia	Pico*	TR (X̄)	Compuesto orgánico	N° CAS	Masa (g/mol)	Fórmula molecular	Muestras de pozos geotérmicos	Muestras de agua subterránea y mares
COrgs poliaromáticos	44	28.71	9H-Xanteno	92-83-1	182.073	C ₁₃ H ₁₀ O	44	NI
	45	32.27	Fenantreno	85-01-8	178.078	C ₁₄ H ₁₀	18,43,44,45	NI
	46	30.62	9-Metil- 9H-fluoreno	2523-37-7	180.094	C ₁₄ H ₁₂	44	NI
	47	30.87	2-metil-3H-Benz [e] indeno	150096-60-9	180.094	C ₁₄ H ₁₂	44	NI
	48	38.79	Pireno	129-00-0	202.078	C ₁₆ H ₁₀	16,18	NI
	49	38.90	Fluoranteno	206-44-0	202.078	C ₁₆ H ₁₀	44,45	NI
	50	44.80	Dibenzoato de oxidietileno	120-55-8	314.115	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	41	NI
	51	50.24	Perileno	198-55-0	252.094	C ₂₀ H ₁₂	16	NI
COrgs con Azufre	52	31.14	Hexatiepano	17233-71-5	205.848	CH ₂ S ₆	19,40,41,43-45	NI
	53	31.67	Dibenzotiofeno	132-65-0	184.035	C ₁₂ H ₈ S	17-19,40,41,43	NI
	54	31.68	Nafto[1,2-b]tiofeno	234-41-3	184.035	C ₁₂ H ₈ S	44,45	NI
	55	31.70	Nafto[2,1-b]tiofeno	233-02-3	184.035	C ₁₂ H ₈ S	16	NI
COrgs con halógenos	56	27.82	Triyodo-metano	75-47-8	393.721	CHI ₃	NI	57
	57	27.82	2,4,5-Tetracloronitrobenceno	879-39-0	258.876	C ₆ HCl ₄ NO ₂	NI	12
	58	33.47	2,3,4,5,6-Pentacloroanilina	527-20-8	262.863	C ₆ H ₂ Cl ₅ N	NI	10,12,14
	59	31.47	Pentacloronitrobenceno	82-68-8	292.837	C ₆ Cl ₅ NO ₂	NI	12,14
	60	32.58	Pentadecil éster**	70301-47-2	304.217	C ₁₇ H ₃₃ ClO ₂	NI	1
	61	42.02	Heptadecil éster***	1000283-05-1	346.264	C ₂₀ H ₃₉ ClO ₂	NI	14,47,60
Ésteres	62	22.63	Texanol	77-68-9	216.173	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	42	60
Terpenos	63	9.73	3-Careno	13466-78-9	136.125	C ₁₀ H ₁₆	40,42	60
	64	12.72	D-Limoneno	5989-27-5	136.125	C ₁₀ H ₁₆	NI	3,6,56-60
	65	12.81	Eucaliptol	470-82-6	154.136	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	47,49,56,57

Tabla 8. Continuación.

Familia	Pico*	TR (\bar{X})	Compuesto orgánico	N° CAS	Masa (g/mol)	Fórmula molecular	Muestras de pozos geotérmicos	Muestras de agua subterránea y mares
Terpenos	66	12.72	Neodihidrocarveol	18675-33-7	154.136	C ₁₀ H ₁₈ O	40,44	NI
	67	17.24	Mentol	1490-04-6	156.151	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	1-12,47,56,60

Símbolos y abreviaciones: NI, No Identificado; *Pico representa el número asignado a cada compuesto orgánico identificado; **Pentadecil éster del ácido cloroacético; ***Heptadecil éster del ácido 3-cloropropiónico; TR, Tiempo de retención; \bar{X} , Promedio; CAS, es un número de identificación único para cada sustancia química, designado por la división Chemical Abstracts Service (CAS), de la Sociedad Química Americana (ACS). Nota: En las muestras 50 y 55 no fueron identificados COrgs con un 85% de confianza.

3.2.3 Contenido relativo

Los resultados de las abundancias (áreas) de los compuestos identificados se encuentran en el anexo 3. La abundancia tiene al conteo de iones como unidad arbitraria, esta se obtiene cuando un ion llega al detector del EM. Se presentan los resultados del cálculo del contenido relativo para conocer la proporción aproximada en la que se encontraron disueltos los COrgs por familia en las muestras analizadas. Con el objetivo de describir, el orden de las muestras en el eje x se realizó tomando en cuenta la distancia de cada sitio de muestreo (muestra) al punto de referencia y se agruparon por acuífero (Figura 21).

En la Figura 30 se muestra el contenido relativo de las familias en las muestras de los fluidos de pozos geotérmicos. Las muestras tuvieron una predominancia en su contenido relativo de la familia de los COrgs con azufre con una proporción en promedio del 38.36% y en orden decreciente le siguen > COrgs poliaromáticos (27.43%) > aromáticos (14.76%) > alcoholes (6.31%) > alcanos (4.98%) > aldehídos (4.97%) > cetonas (1.65%) > terpenos (0.84%) > alquenos (0.44%) > ésteres (0.25%). En la muestra 44 (pozo H-50) se presentó el mayor contenido relativo de poliaromáticos (72%) y el menor contenido de alcoholes y aldehídos (3.4% y 1.4% respectivamente). La muestra 17 (pozo H-56) fue la de mayor contenido relativo de COrgs con azufre (100%) y la 16 (pozo H-49) la de menor contenido (5.8%). La muestra 16 (pozo H-49) también tuvo el menor contenido en la familia de los COrgs poliaromáticos (9.4%) y el mayor contenido relativo de alcanos y aldehídos (38.2% y 16% respectivamente). El menor contenido relativo de alcanos (1.4%) se midió en la muestra 40 (pozo H-31). La muestra 42 (H-7) fue la que tuvo mayor número de familias identificadas y el mayor contenido relativo de las familias de los alcoholes (22.3%), alquenos (4.4%), COrgs aromáticos (53.5%), terpenos y ésteres (2.5% por familia), siendo la única muestra con contenido de ésteres y alquenos. El menor contenido de aromáticos (3.3%) se dio en la muestra 18 (pozo H-9). Solo en la muestra 19 (pozo H-44) se identificó la familia de las cetonas (16.5%).

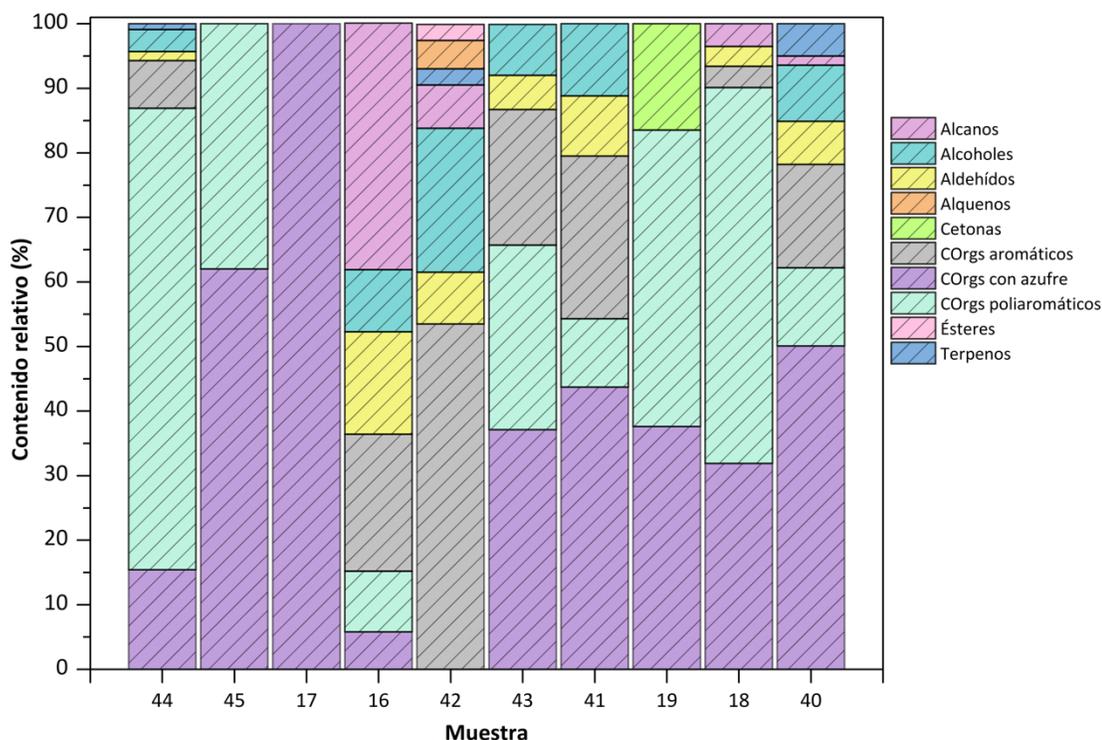


Figura 30. Contenido relativo de las familias identificadas en las muestras de fluidos de pozos geotérmicos.

En la Figura 31 se muestra el contenido relativo de las familias en las muestras de las aguas subterráneas muestreadas y los maeres. Las muestras 50 y 55 no se presentan en las gráficas debido a que no se identificaron COrgs con el 85% de confianza.

En general, en las muestras de pozos de agua subterránea se observó una predominancia de las familias de los alcanos y los alcoholes. Los alcanos tuvieron una proporción en promedio del 28% y en orden decreciente le siguen > alcoholes (22%) > alquenos (14%) > aromáticos (12%) > aldehídos (10%) > COrgs con halógenos (7%) > terpenos (4.7%) > amidas (1%) > cicloalcanos (0.5%) > cetonas (0.2%) > ésteres (0.1%). El contenido relativo en promedio de las familias identificadas en el acuífero de Perote-Zalayeta es el siguiente (orden decreciente): alcanos (37.54%) > alquenos (15.12%) > aromáticos (13.58%) > COrgs con halógenos (10.37%) > alcoholes (8.79%) > aldehídos (8.53%) > terpenos (3.77%) > amidas (1.63%) > cicloalcanos (0.27%) > cetonas (0.25%) > ésteres (0.11%). En el caso del acuífero de Libres-Oriental las familias se encontraron en el siguiente contenido relativo promedio (orden decreciente): alcoholes (51.9%) > aldehídos (11.84%) > alquenos (11.34%) > aromáticos (9.04%) > alcanos (7.74%) > terpenos

(6.88%) > COrgs con halógenos (0.28%) > cicloalcanos (0.9%). En la muestra 46, la cual se ubica en la caldera Los Humeros y en la 39 se presentó el mayor contenido relativo de alcoholes (100%) mientras que en la muestra 36 tuvo el menor contenido (3.4%). La muestra 36 también tuvo el menor contenido relativo de la familia de los COrgs aromáticos (3.8%), y en las familias de los alquenos (70%) y cicloalcanos (6.3%) el mayor contenido entre todas las muestras. Los cicloalcanos tuvieron menor presencia en la muestra 12 (1.8%). El sitio con el menor contenido de aromáticos fue la muestra 60. En la muestra 47 se presentó el menor contenido de alquenos (2.2%). En la muestra 37 se encontró el mayor contenido de aldehídos (50.6%), y en la 47, el menor (1.7%). Así mismo, en esta muestra se encontró el mayor contenido de amidas (24.5%). En la muestra 56 se presentó el mayor contenido de terpenos (25.6%) mientras que en la 12 se presentó el menor contenido (2.5%). El mayor contenido de la familia de los alcanos se encontró en la muestra 48 (100%) y el menor en la 60 (3.6%). Solo en la muestra 60 se identificó la familia de los ésteres (1.7%). Solo en la muestra 6 se identificó la familia de las cetonas (3.8%). La muestra 14 fue la de mayor contenido en COrgs con halógenos (100%) y la 57 la de menor contenido (2%). En las muestras del acuífero de Perote-Zalayeta predominaron en proporción las familias de los alcanos, alquenos, amidas, cetonas, COrgs aromáticos y COrgs con halógenos. En las muestras del acuífero de Libres-Oriental predominaron en proporción las familias de los alcoholes, aldehídos, cicloalcanos, ésteres y terpenos.

En las muestras de los maares se observó una predominancia de la familia de los alquenos. En orden decreciente se presentan las familias de mayor proporción en promedio: alquenos (44%) > alcanos (29%) > alcoholes (11%) > terpenos (8%) > aldehídos (4%) > cicloalcanos (3%) > COrgs aromáticos (2%). La muestra 2 tuvo la mayor proporción de compuestos de las familias de los alquenos, alcanos y cicloalcanos, mientras que la muestra 3 tuvo la mayor proporción de contenido las familias de los alcoholes, terpenos y aldehídos.

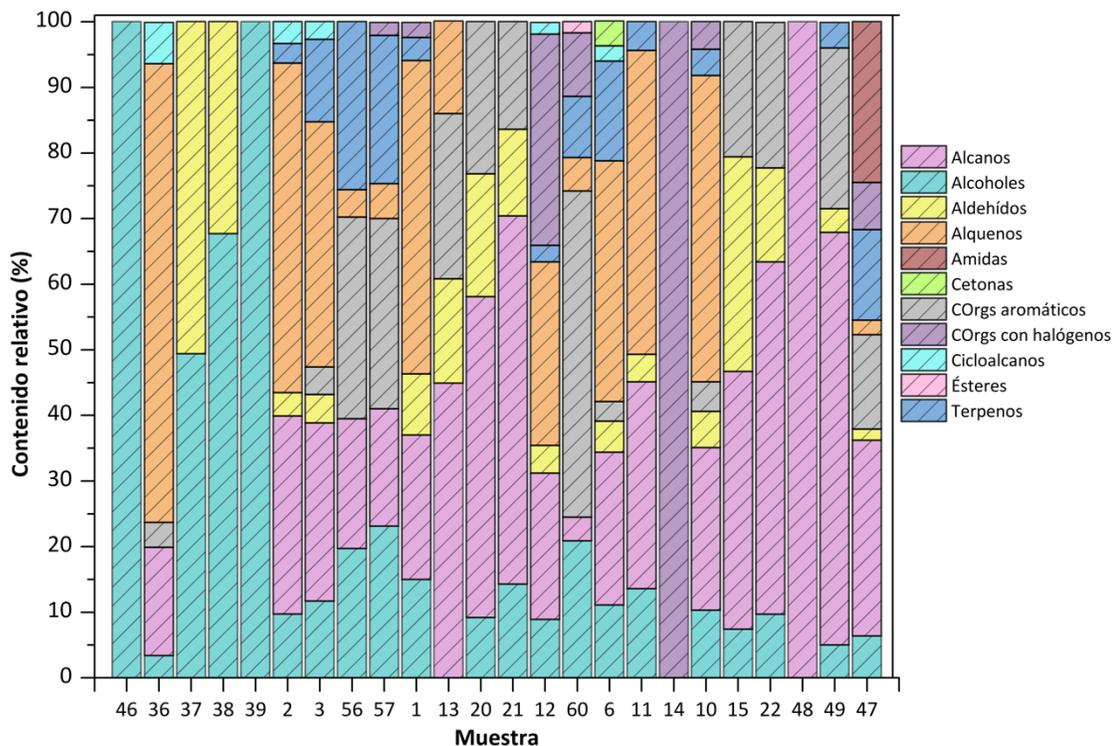


Figura 31. Contenido relativo de las familias identificadas en las muestras de agua subterránea y maeres.

3.2.4 Distribución de compuestos orgánicos

A continuación, se presentan mapas de la distribución espacial de las familias de compuestos orgánicos construidos a partir de la sumatoria de las abundancias (áreas) de los compuestos. Para cuestiones de descripción, tomando en cuenta la abundancia (áreas) de cada familia en las muestras analizadas, se clasificó en cinco categorías (método de clasificación: rupturas naturales en QGIS 3.4.4). La clasificación de la suma de las áreas se dividió en estos cinco intervalos que representan el orden de abundancia de menor a mayor: Cero > Muy baja > Baja > Alta.

3.2.4.1 Distribución de alcanos

En la Figura 32 se presenta la distribución espacial de la familia de los alcanos en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de alcanos fueron las de los pozos de agua subterránea > pozos geotérmicos > mares. La mayor abundancia se encontró en los sitios 47 > 49 > 42 (pozo geotérmico H-7). El sitio de menor abundancia fue el 57. Se observó que en las muestras de pozos de agua subterránea la familia de los alcanos presentó una abundancia media. Se muestra en un orden de mayor a menor los sitios con una abundancia por encima del promedio de cada acuífero: 47 > 49 > 20 > 36 > 6 > 15 > 22 > 21 > 10 > 12 > 56 > 57 (Figura 33). El acuífero de Perote-Zalayeta presentó la mayor abundancia total de alcanos respecto a la abundancia total del acuífero de Libres-Oriental. Solo se identificaron alcanos en los pozos geotérmicos de los sitios 42 (pozo H-7) > 40 (pozo H-31) > 16 (pozo H-49) > 18 (pozo H-9). En el caso de los mares, el sitio 2 fue el de mayor abundancia. El sitio 2 tiene una abundancia de alcanos similar que el sitio 36 y se encuentran aproximadamente en la misma altitud. Los sitios con abundancias similares fueron: 40 (pozo geotérmico H-31) > 16 (pozo geotérmico H-49) > 1 > 13 > 60 y 18 > 57, los pozos de agua mencionados se encuentran cercanos a los derrames y son de los más cercanos la caldera Los Humeros. De esta familia el compuesto más frecuente y de mayor abundancia en total fue el decano el cual se identificó en el 61% de las muestras. En abundancia total le siguieron el octadecano > hexadecano > tetradecano > dodecano > eicosano > tridecano > docosano > tetradecano.

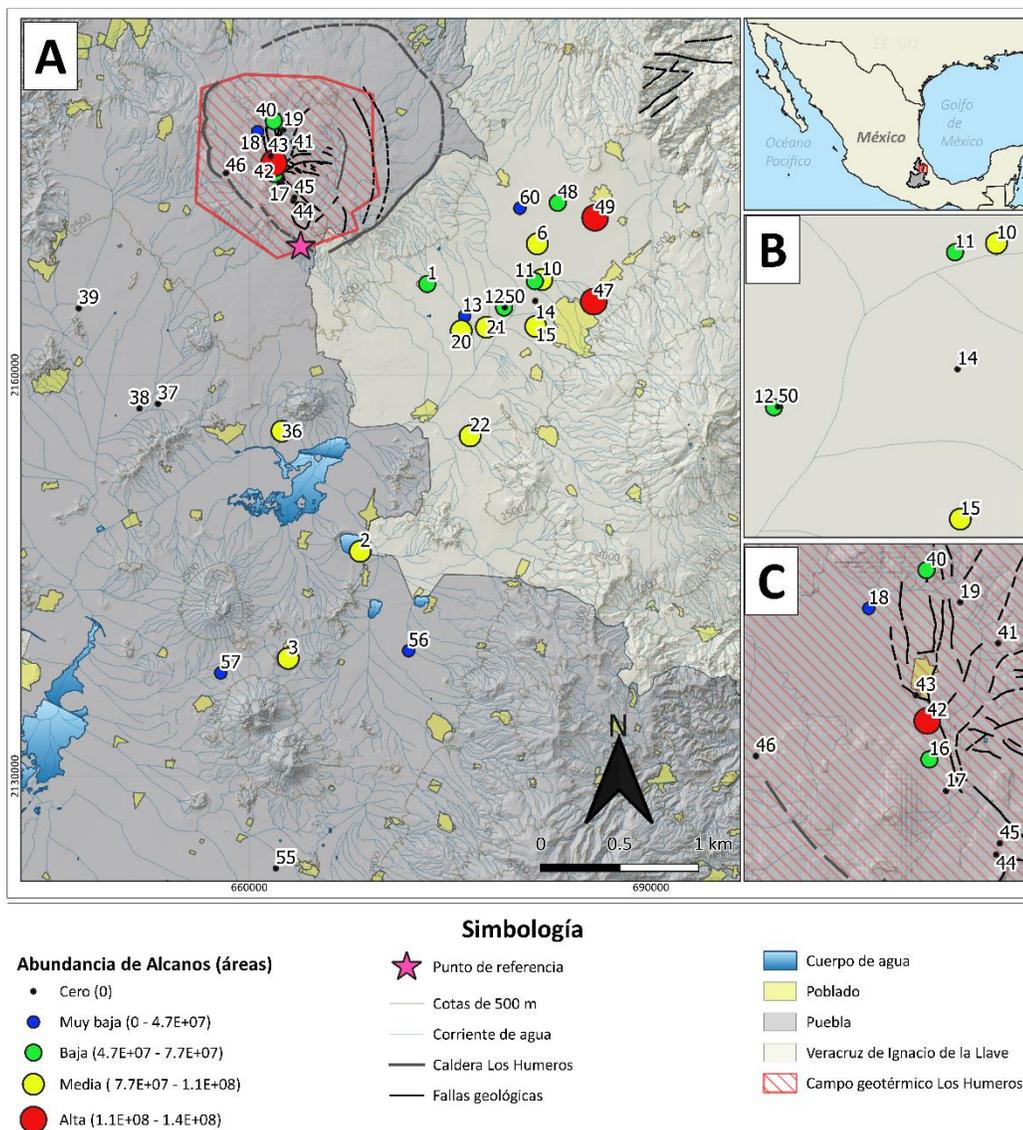


Figura 32. A) Distribución de la abundancia de la familia de los alcanos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

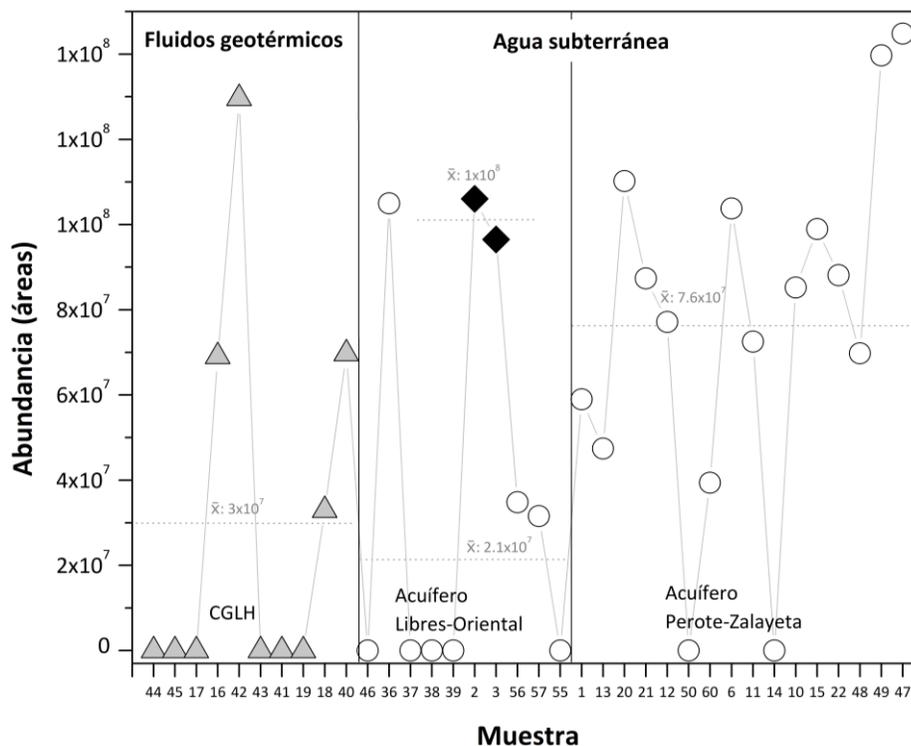


Figura 33. Abundancia de la familia de los alcanos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.2 Distribución de alcoholes

En la Figura 34 se presenta la distribución espacial de la familia de los alcoholes en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de alcoholes fue la de: pozos geotérmicos > pozos de agua subterránea > maeres. Se presentan en un orden de mayor a menor los sitios con una abundancia por encima del promedio que les corresponde: 44 (pozo H-50) > 41 (pozo H-20) > 46 > 60 > 39 > 37 > 38 > 6 > 1 > 10 > 2 (Figura 35). Se observó que en las muestras de pozos de agua subterránea y en los maeres las abundancias fueron muy bajas y en los pozos geotérmicos la abundancia media. Las muestras 46 y 60 (46 > 60) fueron las de mayor abundancia y tuvieron una abundancia similar a la 43 (pozo H-45). El sitio 49 fue el que tuvo la menor abundancia. Las muestras 16 (pozo H-49) y 22 tuvieron una abundancia similar. El sitio de la muestra 46 está ubicado dentro de la caldera Los Humeros y en este pozo de agua únicamente se encontraron alcoholes. En general las muestras de pozos de agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental presentaron mayor abundancia de alcoholes que las de Perote-Zalayeta y a su vez, fueron

mayores que en los mares. De esta familia el compuesto más frecuente y de mayor abundancia en total fue el 1-Tridecanol con una frecuencia de identificación del 72%. En abundancia total le siguió el compuesto 2-Butoxietanol.

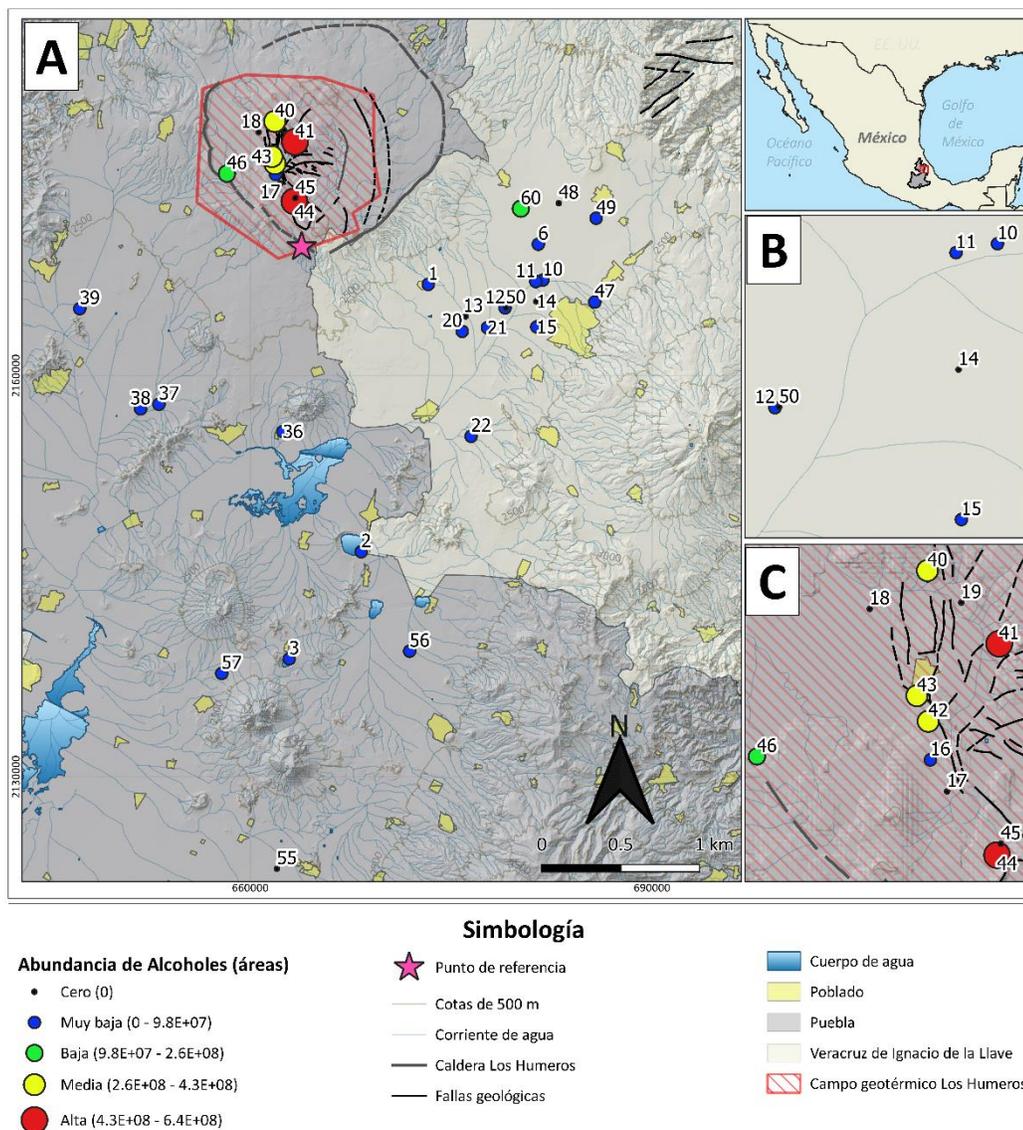


Figura 34. A) Distribución de la abundancia de la familia de los alcoholes en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

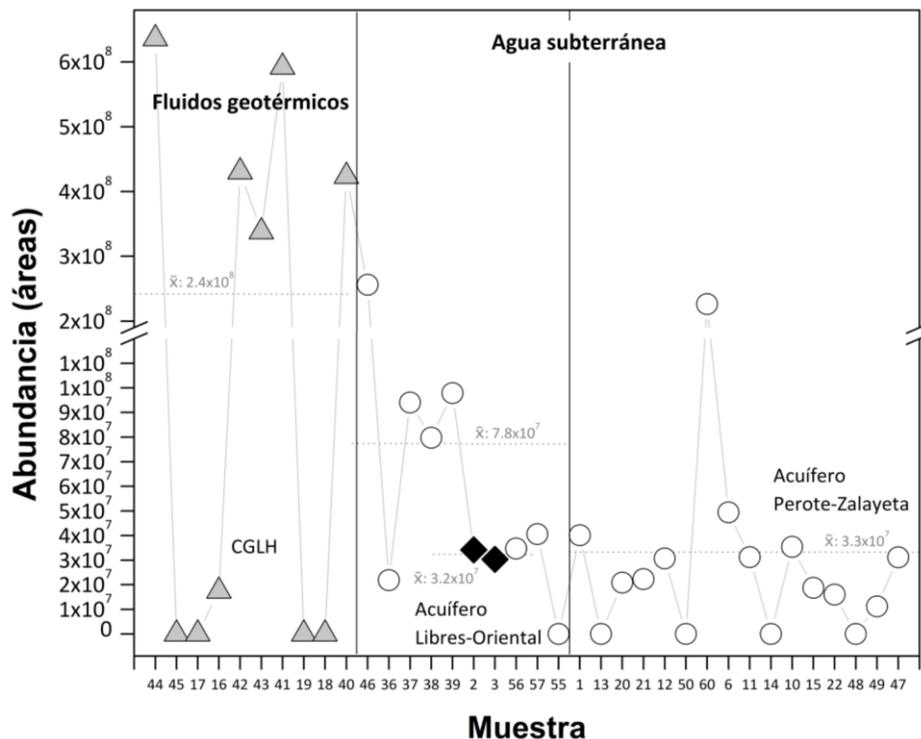


Figura 35. Abundancia de la familia de los alcoholes en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.3 Distribución de aldehídos

En la Figura 36 se presenta la distribución espacial de los aldehídos en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de aldehídos fue la de los pozos geotérmicos > pozos de agua subterránea > maares. La abundancia más alta se encontró en la muestra 41 (H-20) y la mínima en la 49. Se presentan en un orden de mayor a menor los sitios con una abundancia por encima de su promedio correspondiente: 41 (pozo H-20) > 40 (pozo H-31) > 44 (pozo H-50) > 43 (pozo H-45) > 42 (pozo H-7) > 37 > 15 > 20 > 38 > 1 > 22 > 6 > 21 > 10 > 3 (Figura 37). En las muestras de agua subterránea y maares las abundancias fueron muy bajas y en los pozos geotérmicos las abundancias fueron medias. El acuífero de Perote-Zalayeta presentó la mayor abundancia total de aldehídos respecto a la abundancia total del acuífero de Libres-Oriental. Las muestras 43 (pozo H-45) > 42 (pozo H-7) > 37 > 15 tuvieron una abundancia similar y el mismo

caso ocurre con las muestras 18 (pozo H-9) > 16 (pozo H-49) > 1 > 22 > 6. También se observó una abundancia similar entre las muestras 13 > 3 > 12 > 2 > 11. De esta familia el compuesto más frecuente fue el nonanal con el 53% de frecuencia en las muestras. Y el de mayor abundancia en total fue el benzaldehído > nonanal > pentadecanal > decanal > heptanal.

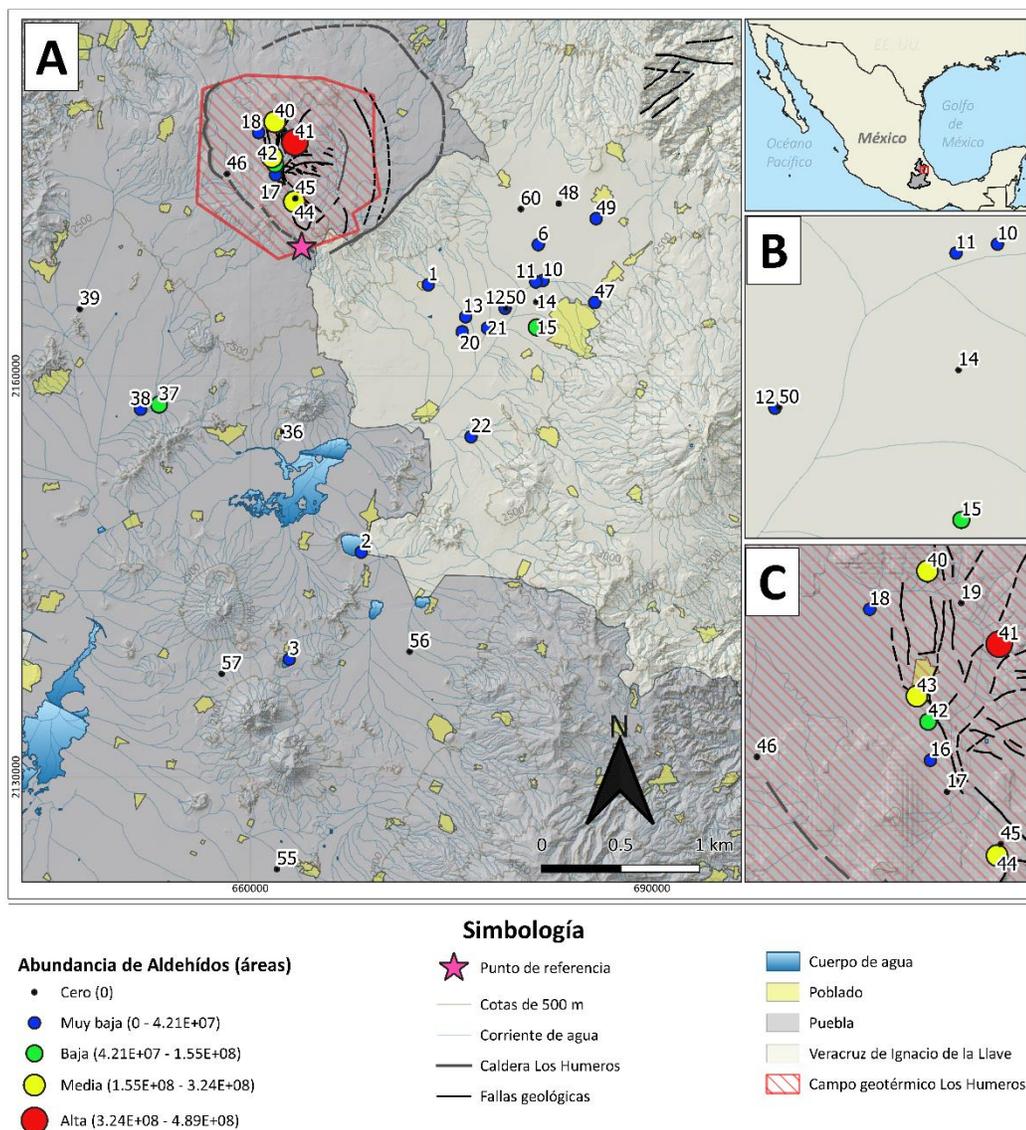


Figura 36. A) Distribución de la abundancia de la familia de los aldehídos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

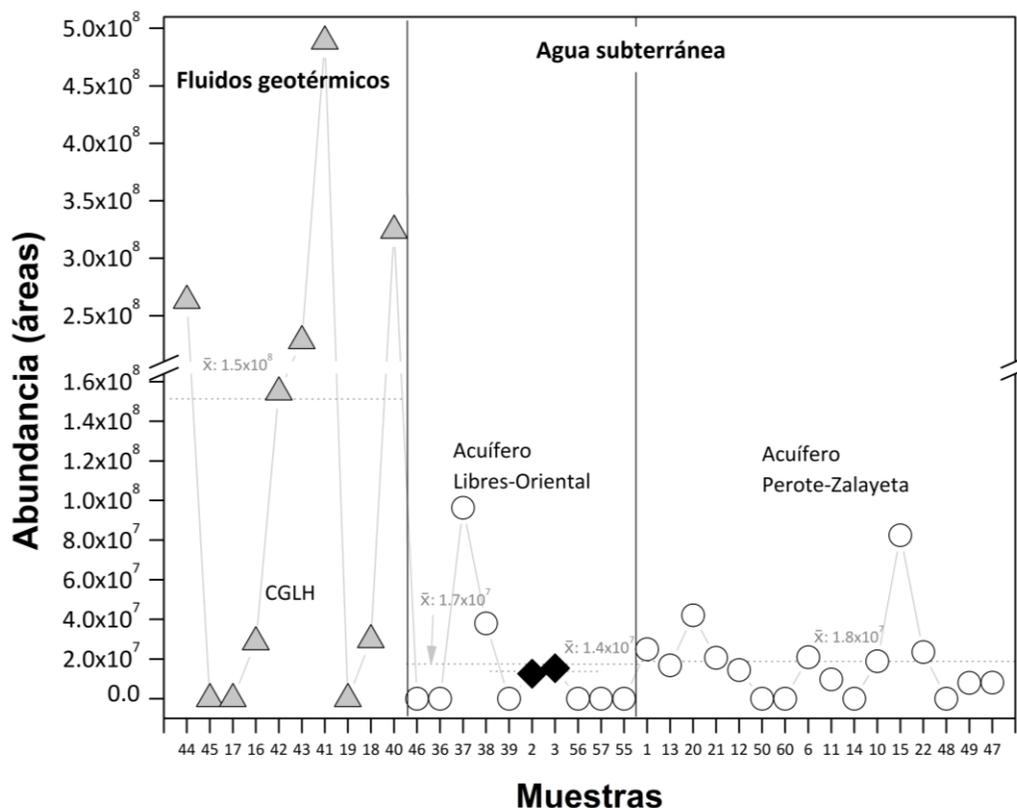


Figura 37. Abundancia de la familia de los aldehídos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.4 Distribución de alquenos

En la Figura 38 se presenta la distribución espacial de la familia de los alquenos en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de alquenos fueron las de los pozos de agua subterránea > maeres > pozos geotérmicos. Se presentan en un orden de mayor a menor los sitios con una abundancia por encima de su promedio correspondiente: 36 > 2 > 6 > 10 > 1 > 11 > 12 > 60 (Figura 39). En el CGLH la familia solo se identificó en la muestra 42 (pozo H-7) con una abundancia baja. En las muestras de pozos de agua subterránea predominó la abundancia muy baja y los maeres tuvieron abundancia media, sin embargo, la familia de los alquenos fue la que aportó la mayor abundancia en las muestras de los maeres. El acuífero de Perote-Zalayeta presentó la mayor abundancia total de alquenos respecto a la abundancia total del acuífero de Libres-Oriental. El sitio 36 tuvo el mayor valor de abundancia y el sitio 56 el valor mínimo. Se observaron abundancias similares entre los sitios 42 (pozo H-7) y 60. Solo en las muestras 56 y 57 de los pozos de agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental se encontraron alquenos. El

compuesto más frecuente y de mayor abundancia en total fue el 2,5,5-Trimetil-2-hexeno. En abundancia total le siguieron el 1-Nonadeceno > 3,5-Dimetil-3-hepteno > 2-Hepteno, 5-etil-2,4-dimetil-

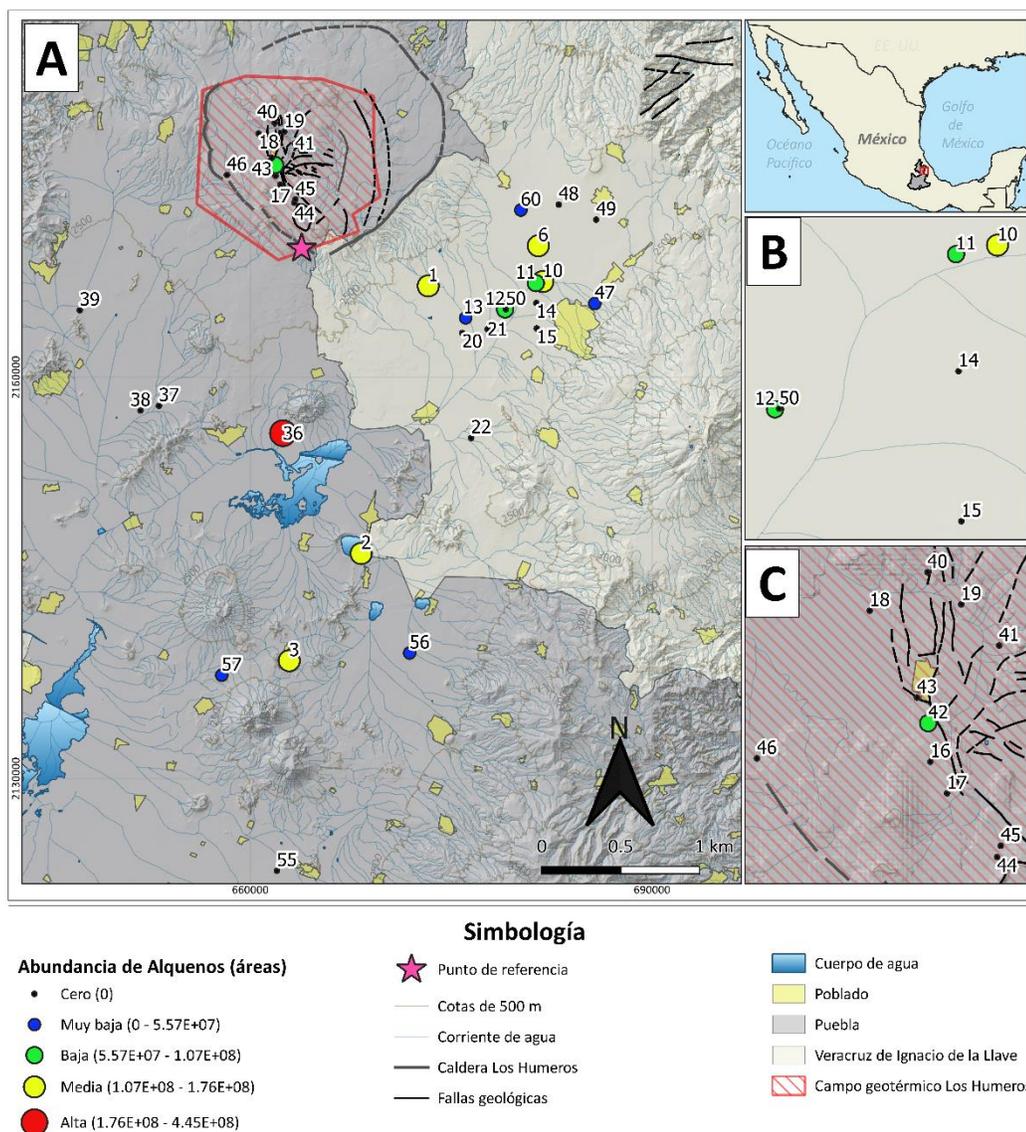


Figura 38. A) Distribución de la abundancia de la familia de los alquenos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

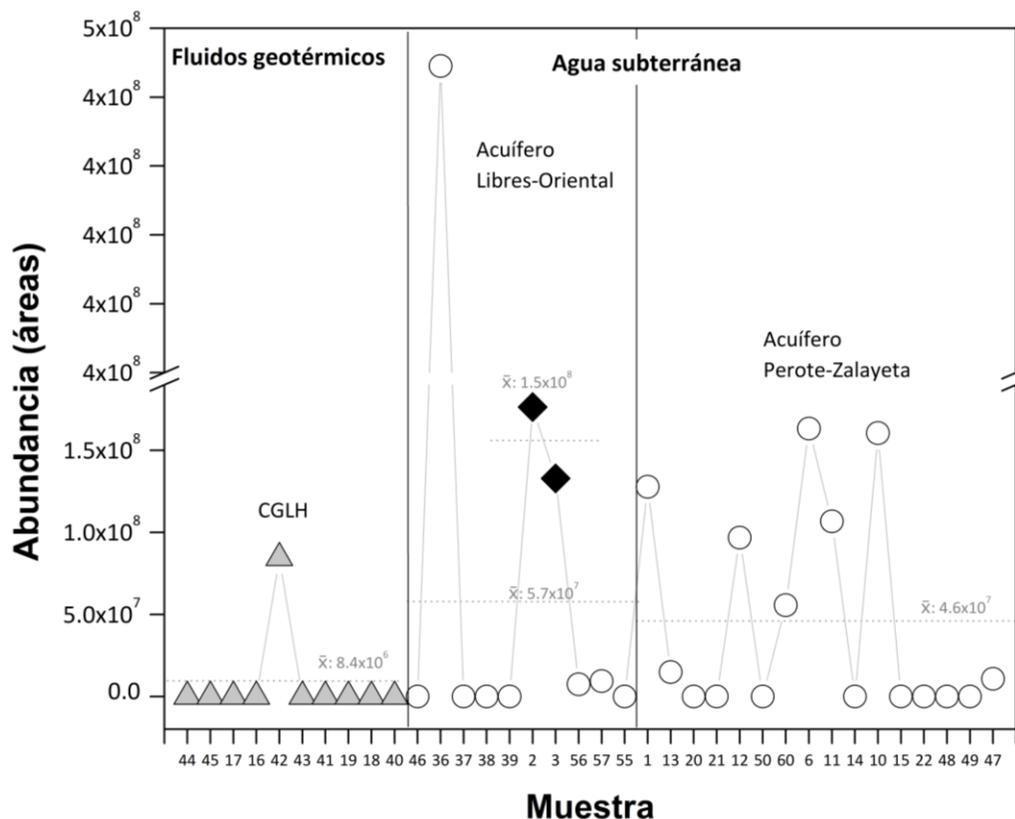


Figura 39. Abundancia de la familia de los alquenos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.5 Distribución de cicloalcanos

En la Figura 40 se presenta la distribución espacial de la familia de los cicloalcanos en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de alcanos fueron las de los pozos de agua subterránea > maeres y en los pozos geotérmicos no se encontraron COrgs de esta familia. En orden decreciente se muestran los sitios con la mayor a la menor abundancia: 36 > 2 > 6 > 3 > 12 (Figura 41). La abundancia media predominó en las muestras. El acuífero de Libres-Oriental presentó la mayor abundancia total de cicloalcano respecto a la abundancia total del acuífero de Perote-Zalayeta. El compuesto más frecuente y de mayor abundancia total fue el pentametil-ciclopentano con el 14% de frecuencia en las muestras. En abundancia le siguió el Propil-ciclohexano.

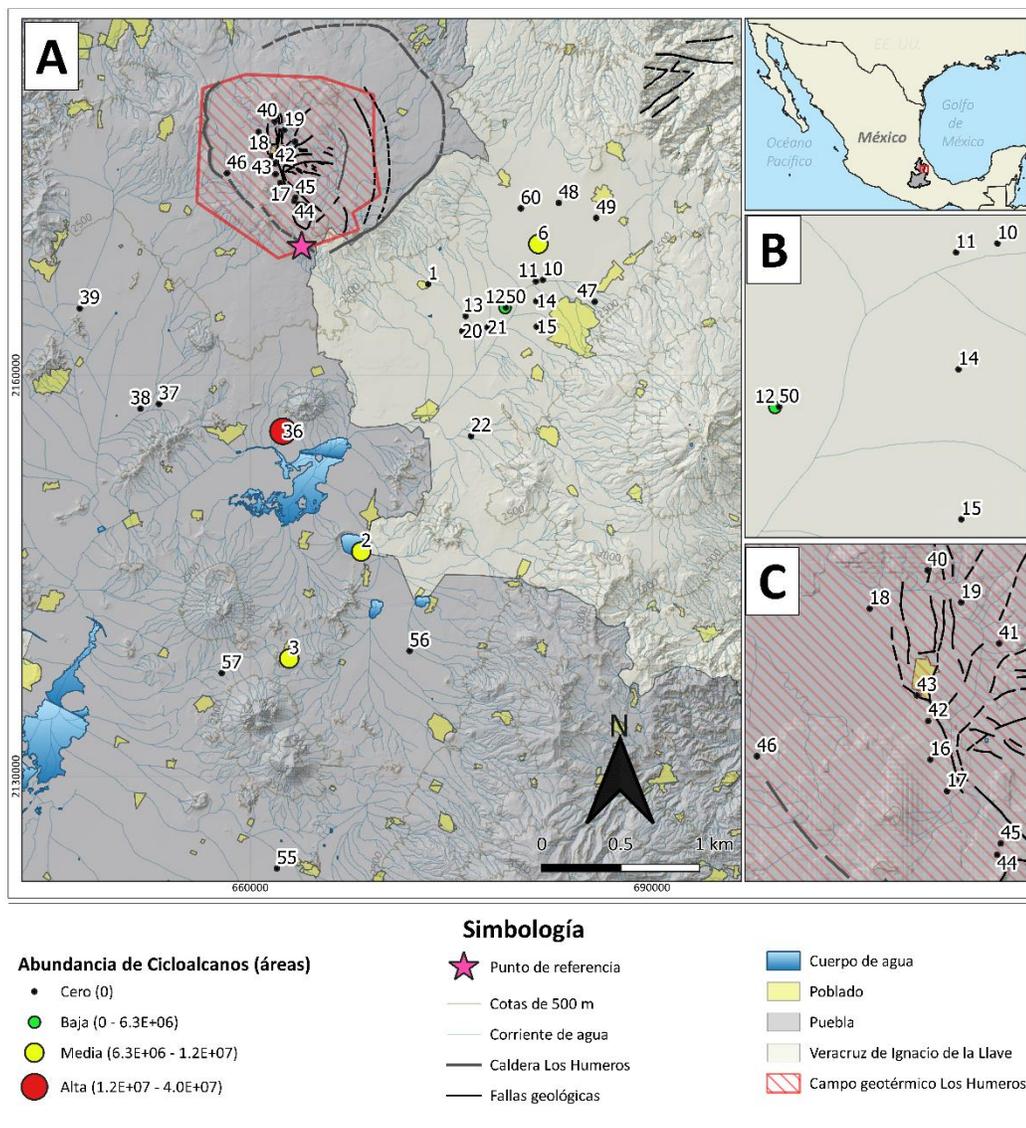


Figura 40. A) Distribución de la abundancia de la familia de los cicloalcanos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

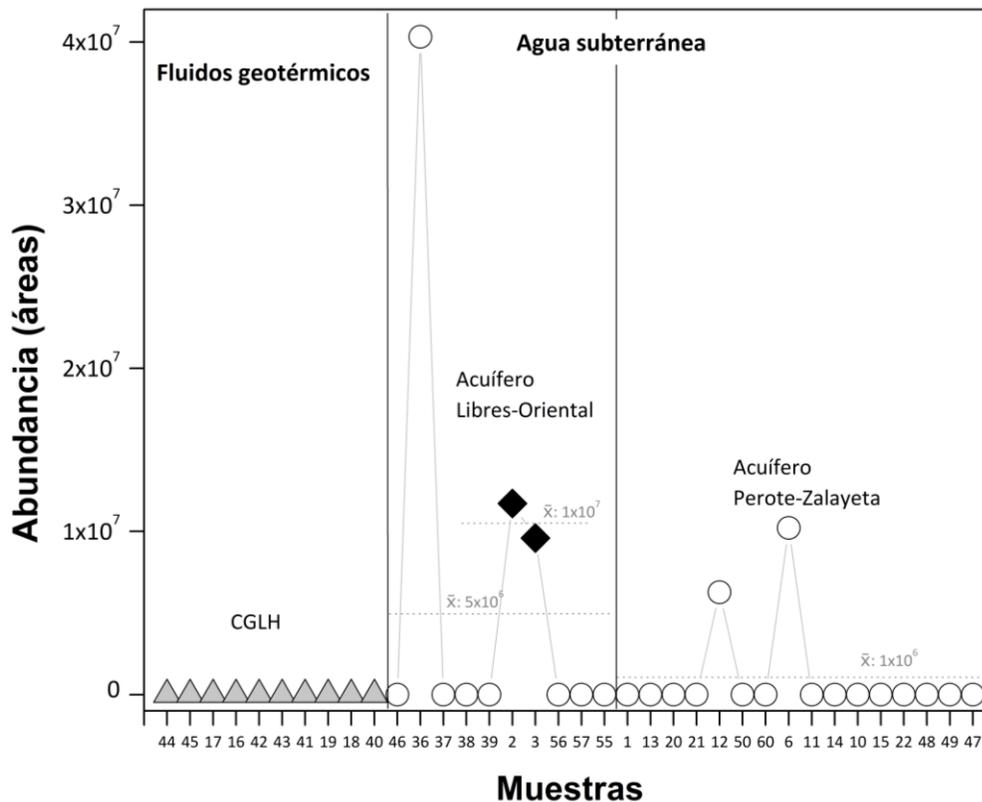


Figura 41. Abundancia de la familia de los cicloalcanos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maers. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.6 Distribución de compuestos orgánicos aromáticos

En la Figura 42 se presenta la distribución espacial de los aromáticos en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de alcanos fueron las de los pozos geotérmicos > pozos de agua subterránea > maers. La abundancia más alta se encontró en la muestra 44 (pozo H-50) mientras que en la 6 se presentó la menor abundancia. Se presentan en un orden de mayor a menor los sitios con una abundancia de la familia de COrgs aromáticos por encima de su promedio correspondiente: 44 (pozo H-50) > 41 (pozo H-20) > 42 (pozo H-7) > 43 (pozo H-45) > 40 (H-31) > 60 > 47 > 56 > 57 > 36 > 3 (Figura 43). En las muestras de los pozos geotérmicos la abundancia fue generalmente media; en las de los pozos de agua subterránea, bajas y en los maers, muy bajas. El acuífero de Perote-Zalayeta presentó la mayor abundancia total de aromáticos respecto a la abundancia total del acuífero de Libres-Oriental. Se observó que la muestra 60 tiene una abundancia un poco menor que la abundancia de la muestra 40 (pozo

geotérmico H-31) y en la muestra 22 también se observa una similitud con las abundancias de las muestras 18 (H-9) y 16 (H-49) de los pozos geotérmicos. Se destaca el hecho de que las muestras 60 y 22 forman parte del acuífero de Perote-Zalayeta y se tomaron en sitios cercanos a la zona de derrames donde las fallas y fracturas se encuentran enmascaradas por rocas volcánicas (Comisión Federal de Electricidad, 2014). También fueron similares las abundancias de las muestras 56 > 20 > 15 > 57 las cuales fueron mayores a las abundancias del sitio 22. De esta familia el compuesto más frecuente y de mayor abundancia en total fue el estireno el cual se identificó en el 56% de las muestras. En abundancia total le siguieron el 1,3 Dimetil-benceno > Etilbenceno > 1,2,4-Trimetilbenceno > 1,2,3,5-Tetrametilbenceno > 2,6-bis(1,1-Dimetiletil)-fenol > 1-Etil-3,5-dimetil-benceno > 1,2 3,4-Tetrametilbenceno > o-Xileno > 2-Etil-1,4-dimetil-benceno.

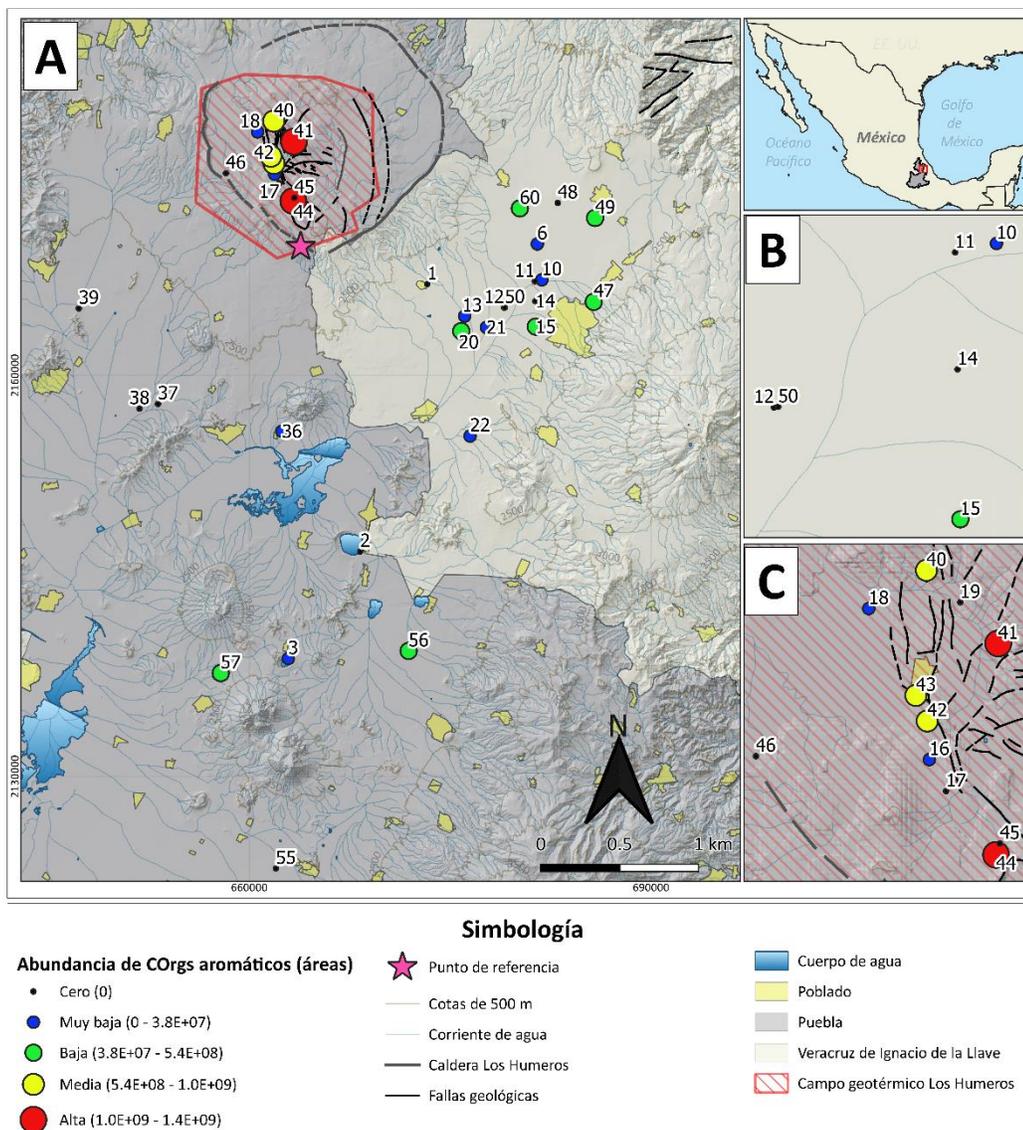


Figura 42. A) Distribución de la abundancia de la familia de los aromáticos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

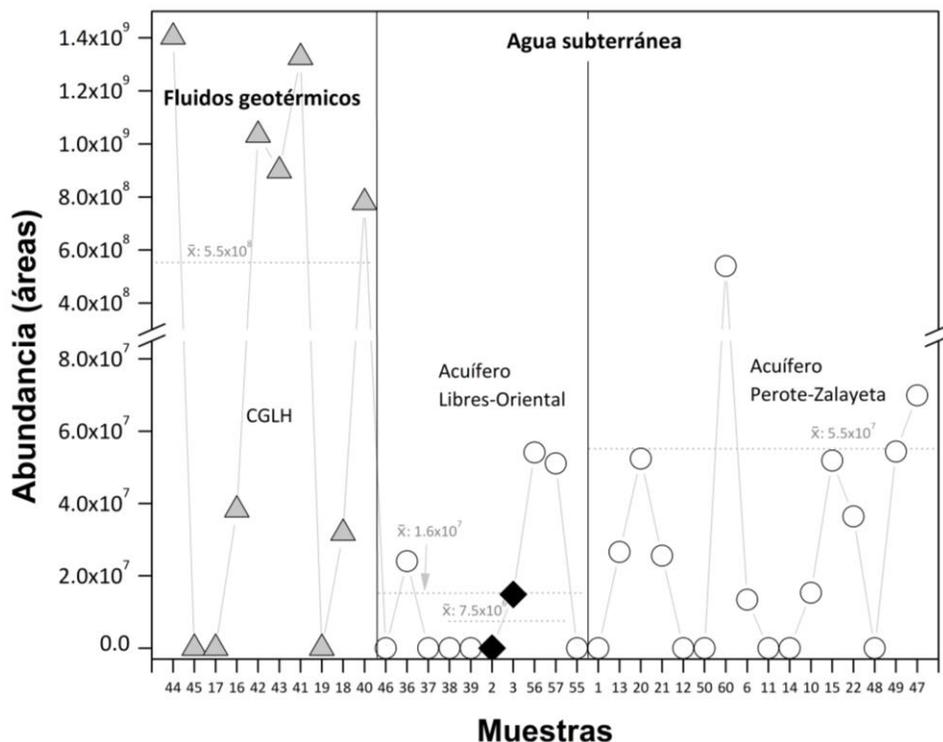


Figura 43. Abundancia de la familia de los aromáticos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.7 Distribución de compuestos orgánicos con azufre

En la Figura 44 se muestra la distribución espacial de la familia de COrgs con azufre en los pozos geotérmicos del CGLH. La mayoría de las muestras en las que se identificaron COrgs con azufre presentaron abundancias muy bajas. La abundancia más alta se encontró en la muestra 44 mientras que en la 16 se presentó la menor abundancia. En orden decreciente se indican las muestras por abundancia de COrgs con azufre: 44 (pozo H-50) > 40 (pozo H-31) > 41 (pozo H-20) > 43 (pozo H-45) > 45 (pozo H-39) > 19 (pozo H-44) > 18 (pozo H-9) > 17 (pozo H-56) > 16 (pozo H-49); los primeros sitios tuvieron una abundancia por arriba del promedio (Figura 45). No se identificaron COrgs con azufre en la muestra 42 (pozo H-7) ni en la 46, que corresponde a un pozo de agua dentro de la caldera Los Humeros. De igual modo, tampoco se identificaron compuestos de esta familia en los sitios aledaños a la caldera Los Humeros. Los compuestos más frecuentes fueron el dibenzotiofeno y el hexatiepano identificados en 6 muestras. En abundancia total

los COrgs se presentaron de mayor a menor abundancia: Hexatiepano > Dibenzotiofeno > Nafto[1,2-b]tiofeno > Nafto[2,1-b]tiofeno.

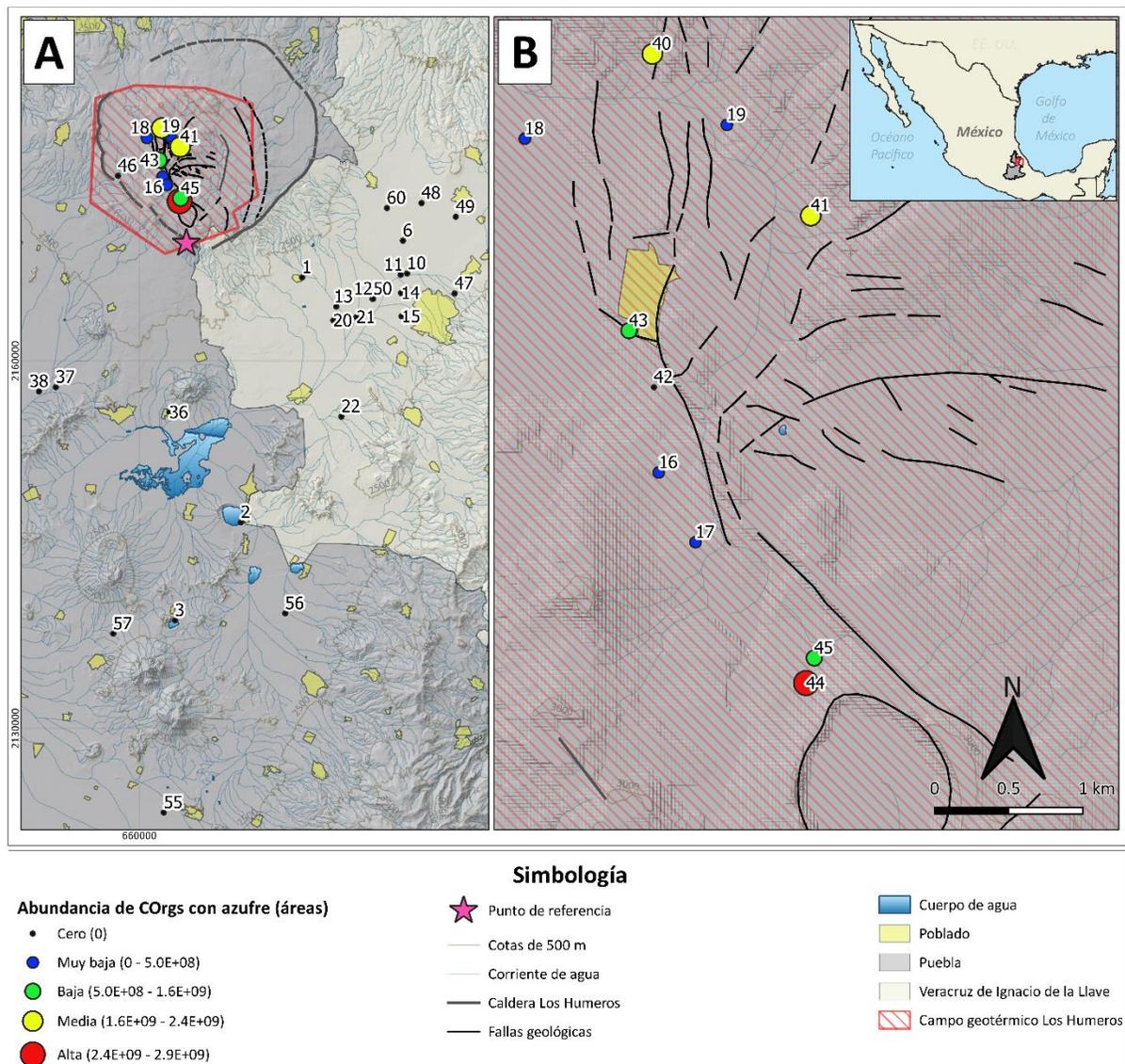


Figura 44. A) Distribución de la abundancia de la familia de los COrgs con azufre en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

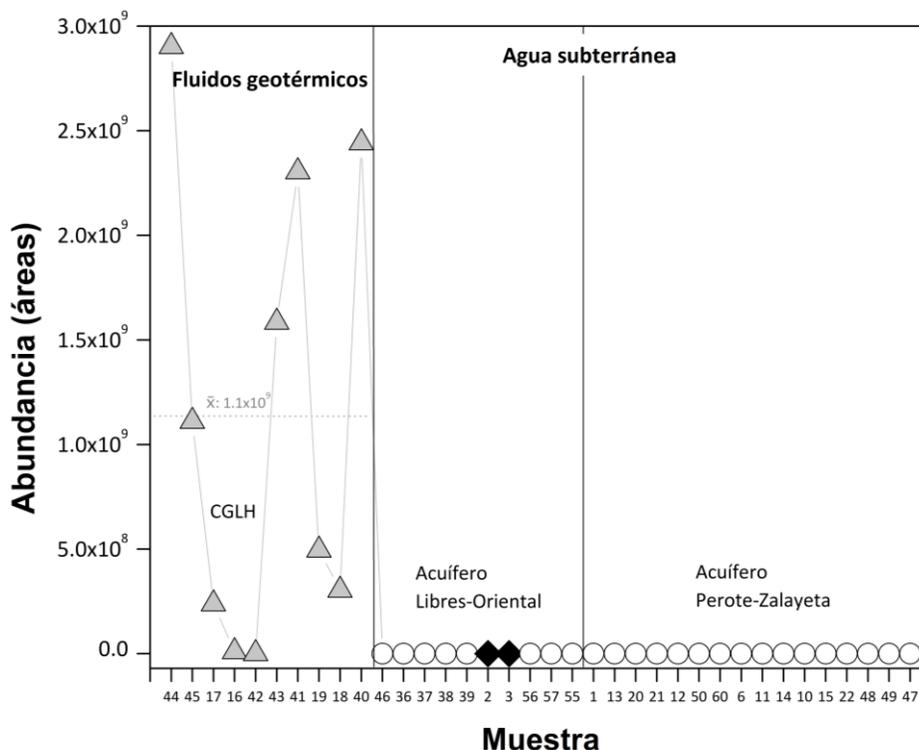


Figura 45. Abundancia de la familia de los COrgs con azufre en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.8 Distribución de compuestos orgánicos con halógenos

En la Figura 46 se presenta la distribución espacial de la familia de los COrgs con halógenos en la zona de estudio. Esta familia fue más frecuente y de mayor abundancia en los sitios del acuífero de Perote-Zalayeta, comparado con el acuífero de Libres-Oriental y solo se identificó en 7 muestras. Sin embargo, fue la familia de mayor abundancia en el contenido total de las muestras de pozos de agua subterránea. El orden de abundancia se presenta de mayor a menor: 14 > 12 > 60 > 47 > 10 > 1 > 57 (Figura 47). Los sitios 1 > 57 presentaron abundancias muy bajas y similares. Los compuestos más frecuentes fueron el 2,3,4,5,6-Pentacloroanilina y el Ácido 3-cloropropionico, heptadecil éster-. En abundancia total el orden de mayor a menor de los COrgs fue el siguiente: 2,3,4,5,6-Pentacloroanilina > Heptadecil éster del ácido 3-cloropropiónico > Pentacloronitrobenceno > 2,4,5-Tetracloronitrobenceno > pentadecil éster del ácido cloroacético > Triodo-metano.

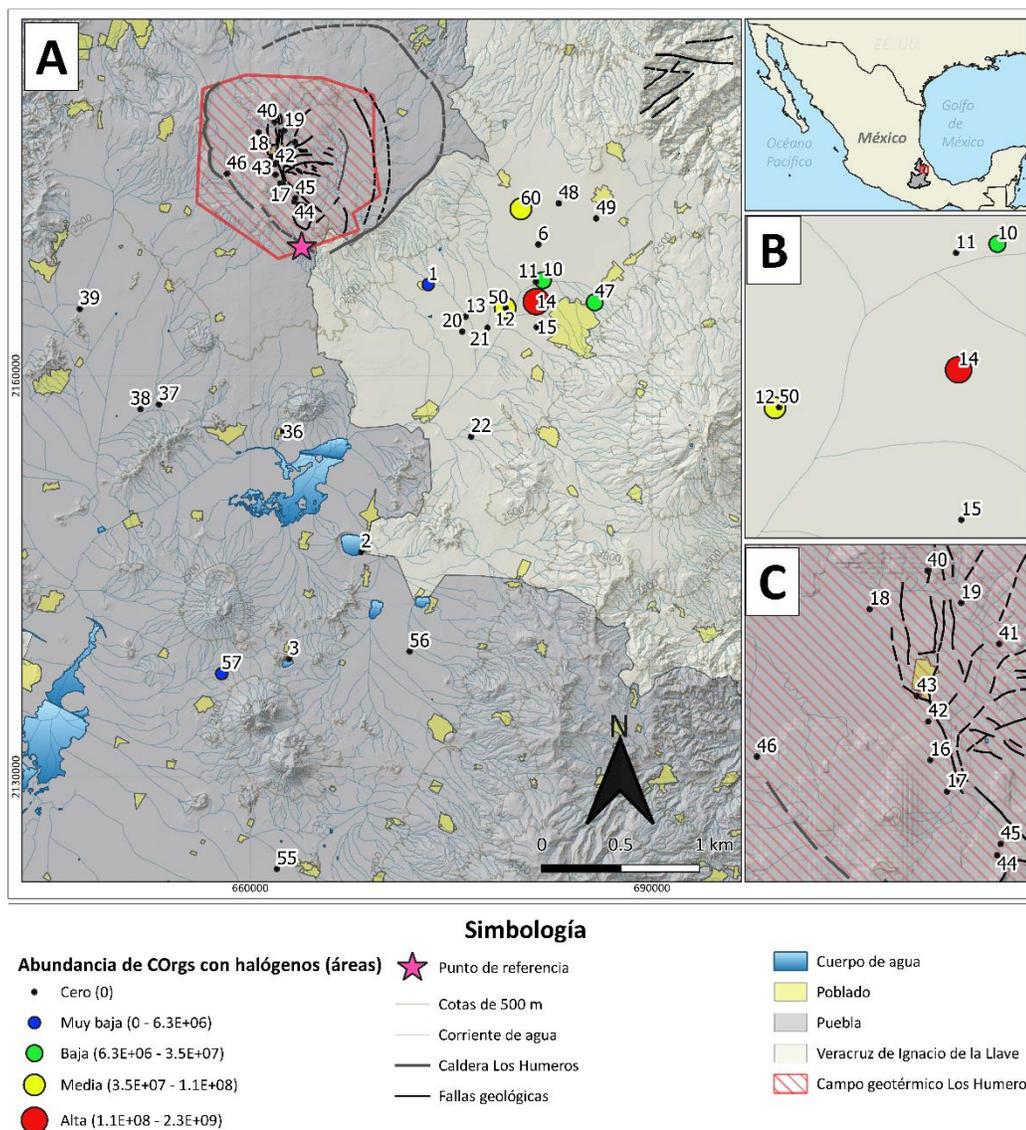


Figura 46. A) Distribución de la abundancia de la familia de los COrgs con halógenos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

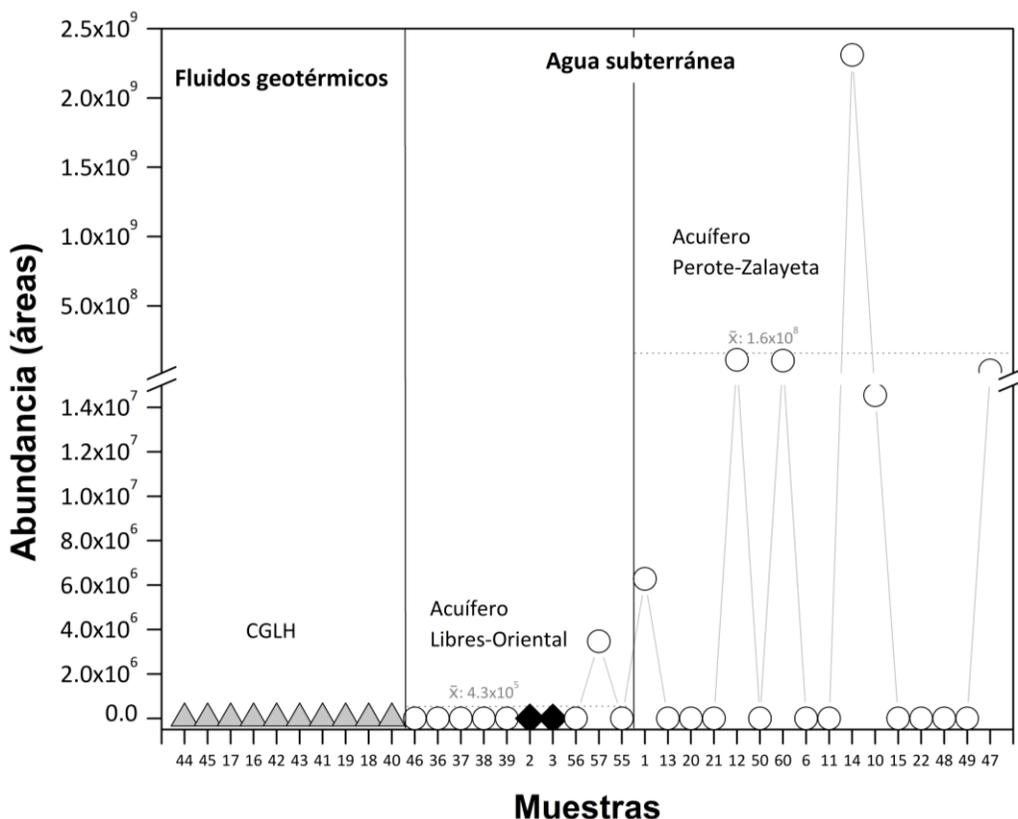


Figura 47. Abundancia de la familia de los COrgs con halógenos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.9 Distribución de compuestos orgánicos poliaromáticos

En la Figura 48 se muestra la distribución espacial de la familia de los poliaromáticos en los pozos geotérmicos del CGLH. Esta familia fue la que aportó la mayor abundancia total respecto a las demás familias identificadas en las muestras de los pozos geotérmicos. En las muestras de pozos de agua subterránea y maeres no se identificaron COrgs de esta familia. Se observó un mayor número de muestras con abundancia muy baja. La abundancia más alta y por encima del promedio se encontró en la muestra 44 (pozo H-50) mientras que en la 16 (pozo H-49) se presentó la menor. En orden decreciente se indican las muestras por abundancia de poliaromáticos: 44 (pozo H-50) > 43 (pozo H-45) > 45 (pozo H-39) > 19 (pozo H-44) > 40 (H-31) > 41 (pozo H-20) > 18 (pozo H-9) > 16 (pozo H-49) (Figura 49). Las muestras 41, 19,

18 y 40 presentaron una abundancia similar y se encuentran cercanas entre sí. No se identificaron poliaromáticos en la muestra 42 (pozo H-7) ni en la 17 (pozo H-56). El compuesto más frecuente y de mayor abundancia en total fue el naftaleno, identificado en 7 muestras. En abundancia total le siguieron > 2-Metil-naftaleno > Fenantreno > Fluoreno > Bifenilo > Fluoranteno > 9H-Xanteno > Dibenzoato de oxidietileno > 9-Metil-9H-fluoreno > Pireno > 1H- Fenaleno > 2-metil-3H-Benz [e] indeno > 2-Etil-naftaleno > 4-metil-1,1'-bifenil > Perileno.

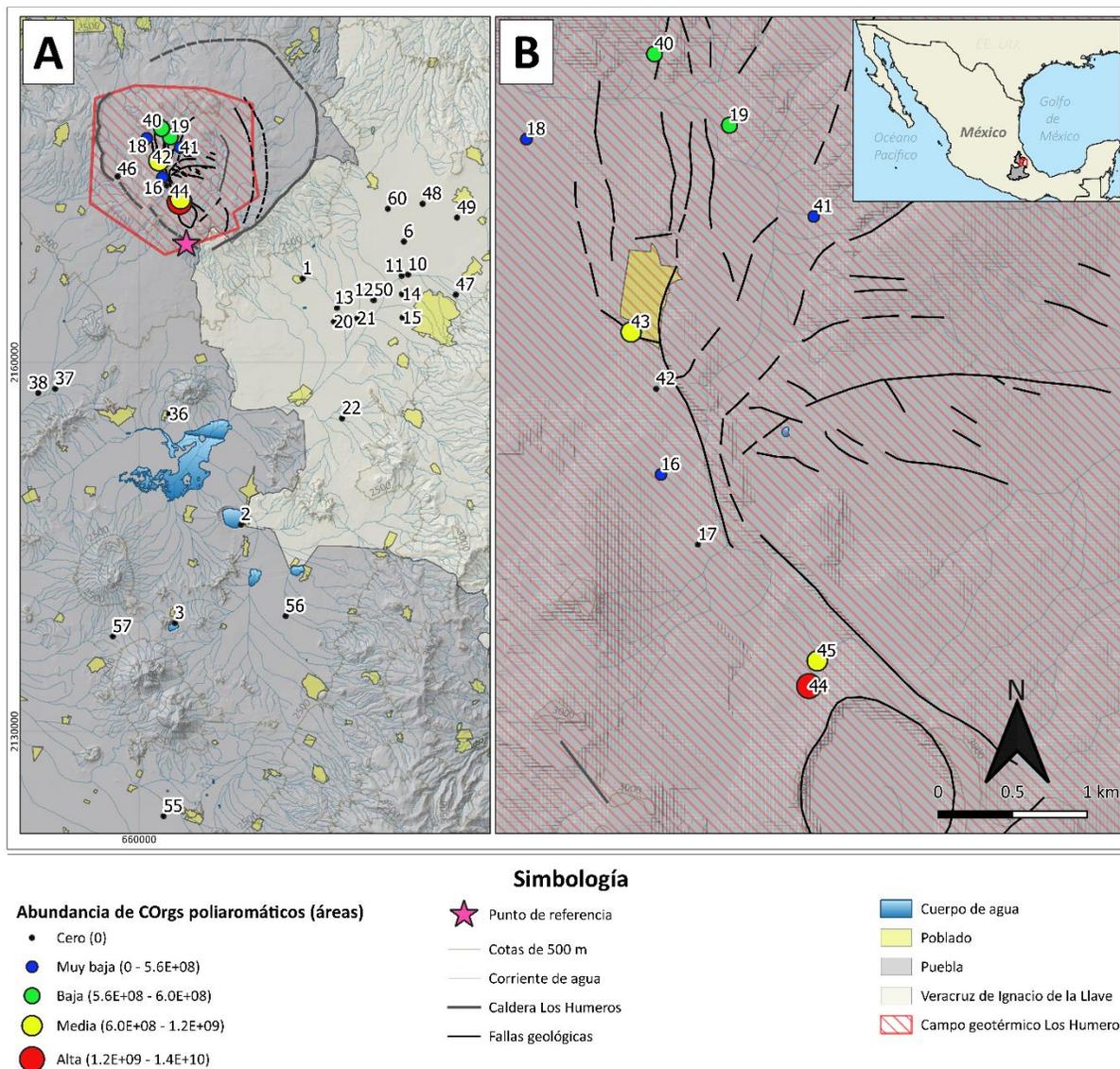


Figura 48. A) Distribución de la abundancia de la familia de los poliaromáticos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

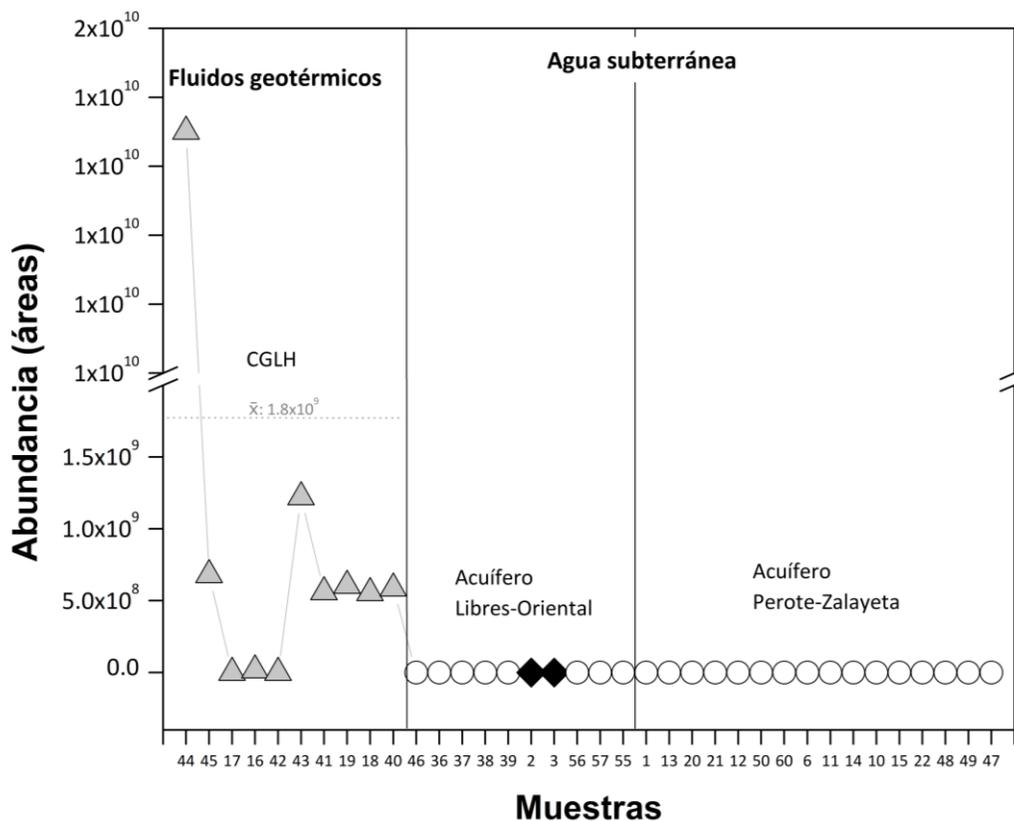


Figura 49. Abundancia de la familia de los poliaromáticos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los maeres. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.10 Distribución de terpenos

En la Figura 50 se presenta la distribución espacial de la familia de los terpenos en la zona de estudio. El tipo de muestra con mayor abundancia total de los terpenos fueron las de los pozos geotérmicos > pozos de agua subterránea > maeres. Las abundancias de terpenos fueron muy bajas. Los sitios que tuvieron valores por arriba del promedio fueron: 40 (pozo H-31) > 44 (pozo H-50) > 60 > 6 > 47 > 3 > 42 (Figura 51). El pozo de Perote-Zalayeta tuvo la mayor abundancia total de terpenos respecto al acuífero de Libres-

Oriental. La mayor abundancia se encontró en el sitio 40 (pozo H-31) y el valor mínimo se encontró en el sitio 12. Las muestras 40 (pozo H-31) > 44 (pozo H-50) > 60 > 6 > 49 tuvieron abundancias similares. La muestra 3 tiene una abundancia similar a la muestra 42 (pozo H-7) > 56 > 57; la muestra 3 se encuentra a una altitud similar a la 56. En el caso de la muestra 2, esta tiene abundancia similar a las muestras 10 y 11. El compuesto más frecuente fue el mentol el cual se identificó en el 33% de las muestras. En abundancia total se presentan de mayor a menor los COrgs de los terpenos: Neodihidrocarveol > D-Limoneno > Mentol > 3-Careno > Eucaliptol.

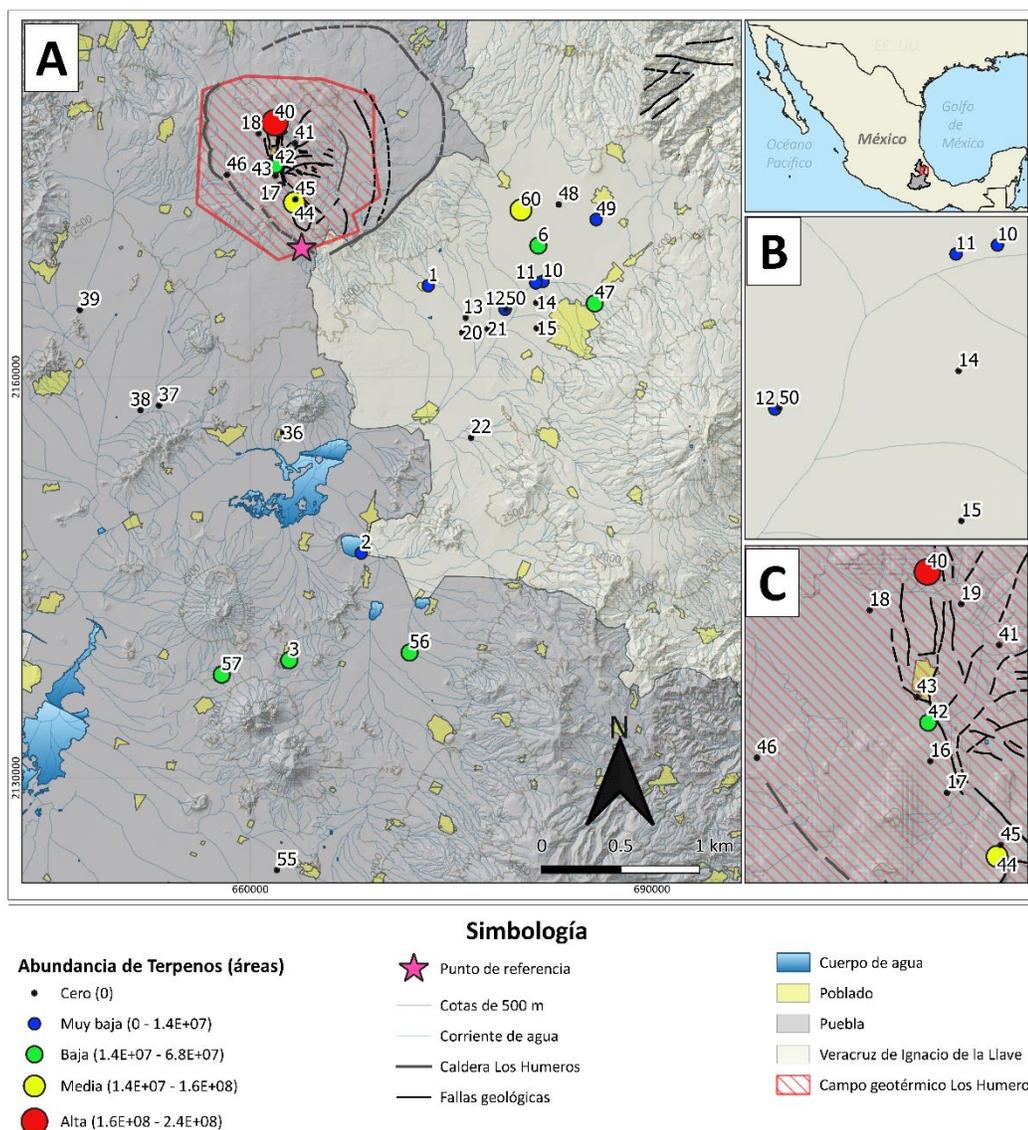


Figura 50. A) Distribución de la abundancia de la familia de los terpenos en el área de estudio. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

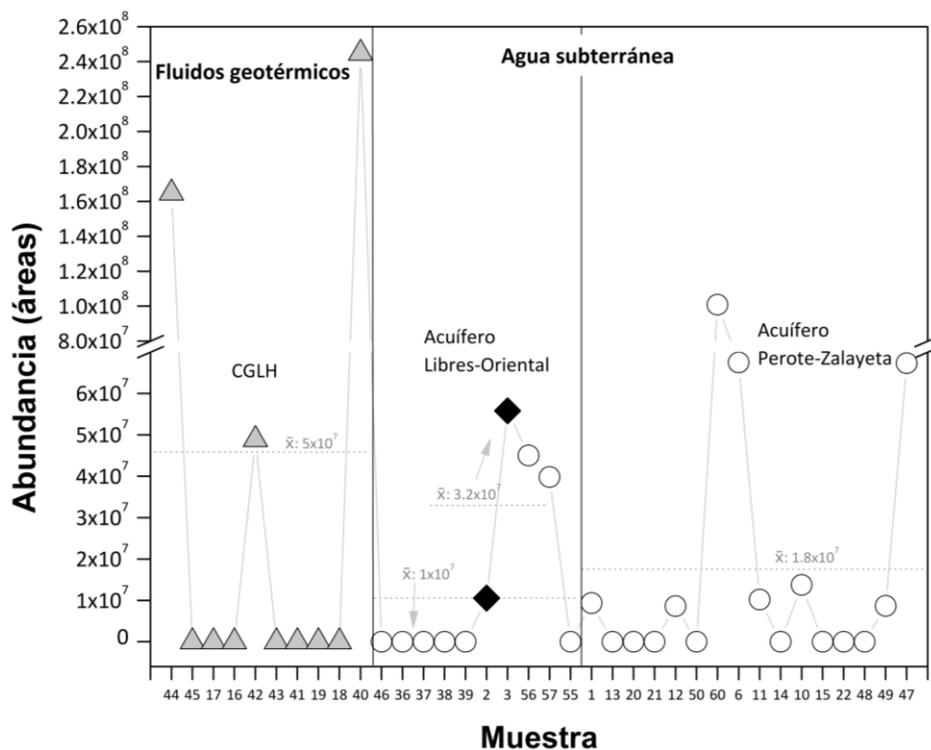


Figura 51. Abundancia de la familia de los terpenos en las muestras colectadas. Los triángulos grises representan pozos geotérmicos; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan los mares. El símbolo de x con una barra horizontal representa el promedio de los valores de cada tipo de muestra y en el caso de los pozos de agua subterránea, el promedio de las muestras por acuífero.

3.2.4.11 Distribución de otras familias

La familia de los ésteres solo se identificó en el sitio 42 (pozo H-7) y el pozo 60 siendo este último en el que se obtuvo la menor abundancia, el compuesto identificado corresponde al Texanol. Los compuestos de acetofenona y 2,6-Di-ter-butilquinona solo fueron identificados en las muestras 19 (pozo H-44) y 6 respectivamente siendo la muestra 19 la de mayor abundancia. Solo en la muestra 47 se identificó un compuesto de la familia amidas: trans-13-Docosenamida.

3.3 Resultados de la determinación de compuestos inorgánicos

APHA et al. (2017) mencionan que las aguas potables deben ser eléctricamente neutras, y esto se puede comprobar para cada muestra aplicando la ecuación del balance de cargas que describen. La electroneutralidad de los fluidos muestreados en este trabajo de tesis fue verificada utilizando los resultados de los análisis de elementos menores, aniones y cationes de cada muestra. Estos resultados se encuentran en la tabla 20 del anexo 4. En general los fluidos de pozos geotérmicos tuvieron al anión bicarbonato como el componente mayoritario en un intervalo de 78 a 217 mg/L a excepción de la muestra 16 (pozo H-49), la cual tuvo al anión cloruro (147 mg/L) como especie dominante y la muestra 42 (pozo H-7) la cual tuvo al anión sulfato (545 mg/L) como especie dominante. En el caso de los cationes la mayoría de las muestras tuvieron al catión sodio, el cual se encontró en un intervalo de 2.6 a 479 m/L, como catión dominante a excepción de las muestras 44 (pozo H-50) y 45 (pozo H-39), en las que el magnesio dominó la concentración de cationes mayores (1.2 y 45 mg/L respectivamente). En el caso de las muestras de pozos de agua subterránea la mayoría de las aguas tuvieron como anión dominante al bicarbonato el cual se encontró en un intervalo de 103.8 a 1572.3 mg/L con excepción de las muestras 39 y 57, las cuales tuvieron como anión dominante al nitrato (160.5 mg/L) y cloruro (1572 mg/L) respectivamente. El calcio fue el catión dominante en las muestras 39 (71.5 mg/L), 50 (57.6 mg/L) y 55 (39.2 mg/L) y en el resto de las muestras predominó el contenido de sodio, el cual se encontró en un intervalo de 14.9 a 845.5 mg/L.

3.4 Resultados de análisis estadísticos

Se presentan los resultados de las pruebas de hipótesis realizados en las muestras de este estudio. La muestra 36 presentó turbidez y coloración amarilla y la muestra 39 excedió el límite permisible para el contenido de nitratos en agua potable con base en lo establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 (Diario Oficial de la Federación, 1994). La norma indica que el contenido máximo permisible de calidad en el agua potable para el contenido de nitratos (como N) no debe exceder los 10 mg/L, y la muestra 39 presentó un contenido de 160 mg/L de nitratos. Estos parámetros observados son indicadores de posible aporte de materia orgánica proveniente de actividades antropogénicas (ganadería, agricultura, residuos domésticos) por lo que las muestras 36 y 39 se omitieron de los análisis estadísticos.

3.4.1 Resultados de las pruebas de hipótesis F-Fisher y t-Student

Con las pruebas de hipótesis se identificaron los compuestos con los que existe una relación estadística entre la composición orgánica de las muestras de los pozos geotérmicos, pozos de agua subterránea y maares. Los compuestos evaluados fueron 1-Tridecanol (alcoholes), 2-Butoxietanol (alcoholes), Benzaldehído (aromáticos), Decano (alcanos), Dodecano (alcanos), Estireno (aromáticos) y Nonanal (aldehídos). Se determinó que las medias y varianzas de los compuestos Decano, Dodecano y Nonanal en las muestras de pozos geotérmicos y aguas subterráneas son similares o aproximadas. Por lo tanto, la hipótesis nula (H_0) fue aceptada y se infiere que a un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza) las medias de las muestras de los sitios que contienen estos compuestos son iguales (Figuras 53, 54 y 55 respectivamente). En cuanto a los compuestos 1-Tridecanol, 2-Butoxietanol, Benzaldehído, y Estireno, la hipótesis nula se rechazó y la alternativa (H_1) se aceptó ya que las medias y varianzas fueron diferentes a un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza). Por lo cual, se infirió que estadísticamente no hay relación entre los sitios evaluados con estos compuestos orgánicos. Entre las muestras de pozos geotérmicos y las de los maares, la relación estadística se comprobó al aceptarse la hipótesis nula en la comparación de las medias y varianzas de los valores de los compuestos: decano, dodecano y nonanal, mientras que con el compuesto 1-Tridecanol la hipótesis alternativa se aceptó. Por lo cual se infirió que estadísticamente no existe relación entre los sitios que contienen al compuesto orgánico antes mencionado. Entre la composición orgánica de las muestras de aguas subterráneas y las de los maares se encontró una relación estadística entre las medias y varianzas de los valores de los compuestos: 1-Tridecanol, Decano, Dodecano y Nonanal. En la Tabla 9 se presentan los parámetros de tendencia central de las muestras y en las Tabla 10 y Tabla 11 se presentan los resultados de las pruebas de hipótesis con un nivel de significancia del 0.05 (95% de confianza) realizadas para diferentes tipos de muestras.

Tal como se realizó en la sección 3.2.4, se construyeron mapas de distribución por cada compuesto relacionado estadísticamente entre la composición orgánica de los pozos geotérmicos del CGLH, con las aguas subterráneas colectadas alrededor de la caldera de Los Humeros y/o con los maares ubicados al Sureste de la caldera. De manera similar, se dividieron los intervalos de áreas en: alta, media, baja, muy baja y cero. En la Figura 52 se presenta la distribución espacial del compuesto decano en la zona de estudio. Este compuesto pertenece a la familia de los alcanos y se identificó en el 61% de las muestras, con un orden decreciente de abundancia siguiente: 2 > 40 (pozo H-31) > 3 > 6 > 42 (pozo H-7) > 15 > 20 > 11 > 10 > 16 (pozo H-49) > 36 > 12 > 60 > 22 > 1 > 21 > 18 (pozo H-9) > 47 > 13 > 49 > 56 > 57. Los sitios 36, 12 y 60 tienen una abundancia similar a la muestra 16 (pozo H-9). En los pozos de agua subterránea las abundancias medias se concentran en el centro del acuífero de Perote. Los maares tuvieron abundancias

altas. Los sitios 15 y 20 tienen una abundancia similar a la muestra 42. El sitio 40 (pozo H-31) tiene una abundancia intermedia entre la de los mares. Las muestras 47 y 13 son similares en abundancia a la muestra 18. La muestra 60 se encuentra cercana a los derrames basálticos de la caldera.

Tabla 9. Parámetros de tendencia central de los fluidos analizados en este estudio.

Tipo de muestra	PTC	Alcanos		Aldehídos	Alcoholes		Aromáticos	
		Decano	Dodecano	Nonanal	1-Tridecanol	2-Butoxietanol	Estireno	Benzaldehído
CGLH	n	6	2	3	6	5	7	5
	\bar{x}	2.82E+08	1.80E+07	4.04E+07	2.82E+08	1.50E+08	5.89E+08	2.71E+08
	σ	1.58E+08	1.75E+07	1.95E+07	1.58E+08	3.30E+07	4.02E+08	1.36E+08
	σ^2	2.49E+16	3.06E+14	3.82E+14	2.49E+16	1.09E+15	1.62E+17	1.86E+16
PASPZ	n	11	10	12	11	2	9	4
	\bar{x}	4.23E+07	7.64E+06	1.60E+07	4.23E+07	3.42E+07	7.30E+07	1.44E+07
	σ	5.00E+07	2.35E+06	6.20E+06	5.00E+07	4.29E+06	1.19E+08	9.36E+06
	σ^2	2.50E+15	5.50E+12	3.84E+13	2.50E+15	1.84E+13	1.42E+16	8.76E+13
PASLO	n	5	NC	2	5	NC	2	NC
	\bar{x}	6.58E+07	NC	3.92E+07	6.58E+07	NC	3.16E+07	NC
	σ	2.64E+07	NC	1.75E+06	2.64E+07	NC	9.96E+04	NC
	σ^2	6.99E+14	NC	3.07E+12	6.99E+14	NC	9.92E+09	NC
Maares	n	2	2	2	2	NC	NC	NC
	\bar{x}	3.22E+07	1.07E+07	1.40E+07	3.22E+07	NC	NC	NC
	σ	2.72E+06	3.57E+05	1.95E+06	2.72E+06	NC	NC	NC
	σ^2	7.41E+12	1.28E+11	3.81E+12	7.41E+12	NC	NC	NC

Abreviaciones: n, tamaño de muestra; PTC, Parámetros de Tendencia Central; \bar{x} , media; σ desviación estándar; σ^2 , varianza; CGLH, Campo Geotérmico de Los Humeros (pozos geotérmicos); PAS, Pozos de agua subterránea; PASLO, Pozos de agua subterránea del acuífero Libres-Oriental; PASPZ, Pozos de agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta; NC, No calculado. Se presenta la información utilizando las áreas de los compuestos.

Tabla 10. Resultados de pruebas de hipótesis F-Fisher y t-Student del CGLH, Maeres y acuífero de Perote-Zalayeta.

Compuesto	CGLH y PASPZ						CGLH y Maeres						PASPZ y Maeres					
	F ₀	F	H _F	t ₀	t	H _t	F ₀	F	H _F	t ₀	t	H _t	F ₀	F	H _F	t ₀	t	H _t
Decano	2.05	3.34	H ₀	1.62	2.13	H ₀	2.80	215.70	H ₀	-2.17	2.78	H ₀	1.36	246.00	H ₀	-4.60	2.16	H ₁
Dodecano	55.69	5.12	H ₁	0.83	12.71	H ₀	2399.89	161.40	H ₁	0.59	12.71	H ₀	43.10	240.50	H ₀	-1.79	2.23	H ₀
Nonanal	9.93	3.98	H ₁	2.14	4.30	H ₀	100.05	199.50	H ₀	1.82	3.18	H ₀	10.07	243.00	H ₀	0.44	2.18	H ₀
1-Tridecanol	9.97	3.33	H ₁	3.62	2.58	H ₁	3362.79	230.20	H ₁	3.87	2.58	H ₁	337.44	241.90	H ₁	0.66	2.23	H ₀
2-Butoxietanol	59.00	224.60	H ₀	4.67	2.02	H ₁	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Estireno	11.41	3.58	H ₁	3.28	2.37	H ₁	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Benzaldehído	212.65	9.12	H ₁	4.19	2.78	H ₁	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

Abreviaciones: F₀, valor F calculado; F, valor F crítico; t₀, valor t calculado; t, valor t crítico, H_F, hipótesis aceptada con prueba F-Fisher; H_t, Hipótesis aceptada con prueba t-Student; H₀ hipótesis nula; H₁, hipótesis alternativa; CGLH, Campo Geotérmico de Los Humeros (pozos geotérmicos); PASPZ, Pozos de agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta; NC, No calculado. Se presenta la información utilizando las áreas de los compuestos.

Tabla 11. Resultados de pruebas de hipótesis F-Fisher y t-Student del CGLH, Maeres, acuífero de Perote-Zalayeta y acuífero de Libres-Oriental.

Compuesto	PG y PASLO						PASLO y PASPZ						PASLO y Maeres					
	F ₀	F	H _F	t ₀	t	H _t	F ₀	F	H _F	t ₀	t	H _t	F ₀	F	H _F	t ₀	t	H _t
Decano	11.34	215.70	H ₀	2.85	2.78	H ₁	5.52	243.90	H ₀	2.22	2.16	H ₁	4.05	161.40	H ₀	4.43	4.30	H ₁
Dodecano	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Nonanal	124.46	199.50	H ₀	0.08	3.18	H ₀	12.53	243.00	H ₀	-5.11	2.18	H ₁	1.24	161.40	H ₀	-13.63	4.30	H ₁
1-Tridecanol	35.62	6.26	H ₁	3.30	2.58	H ₁	3.57	5.97	H ₀	-0.98	2.15	H ₀	94.40	224.60	H ₀	0.54	2.57	H ₀
2-Butoxietanol	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Estireno	1.63E+07	234.00	H ₁	3.67	2.25	H ₁	1.43E+06	238.90	H ₁	1.04	2.31	H ₀	NC	NC	NC	NC	NC	NC
Benzaldehído	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC	NC

F₀, valor F calculado; F, valor F crítico; t₀, valor t calculado; t, valor t crítico, H_F, hipótesis aceptada con prueba F-Fisher; H_t, Hipótesis aceptada con prueba t-Student; H₀ hipótesis nula; H₁, hipótesis alternativa; CGLH, Campo Geotérmico de Los Humeros (pozos geotérmicos); PASPZ, Pozos de agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta; PASLO, Pozos de agua subterránea del acuífero Libres-Oriental; NC, No calculado. Se presenta la información utilizando las áreas de los compuestos

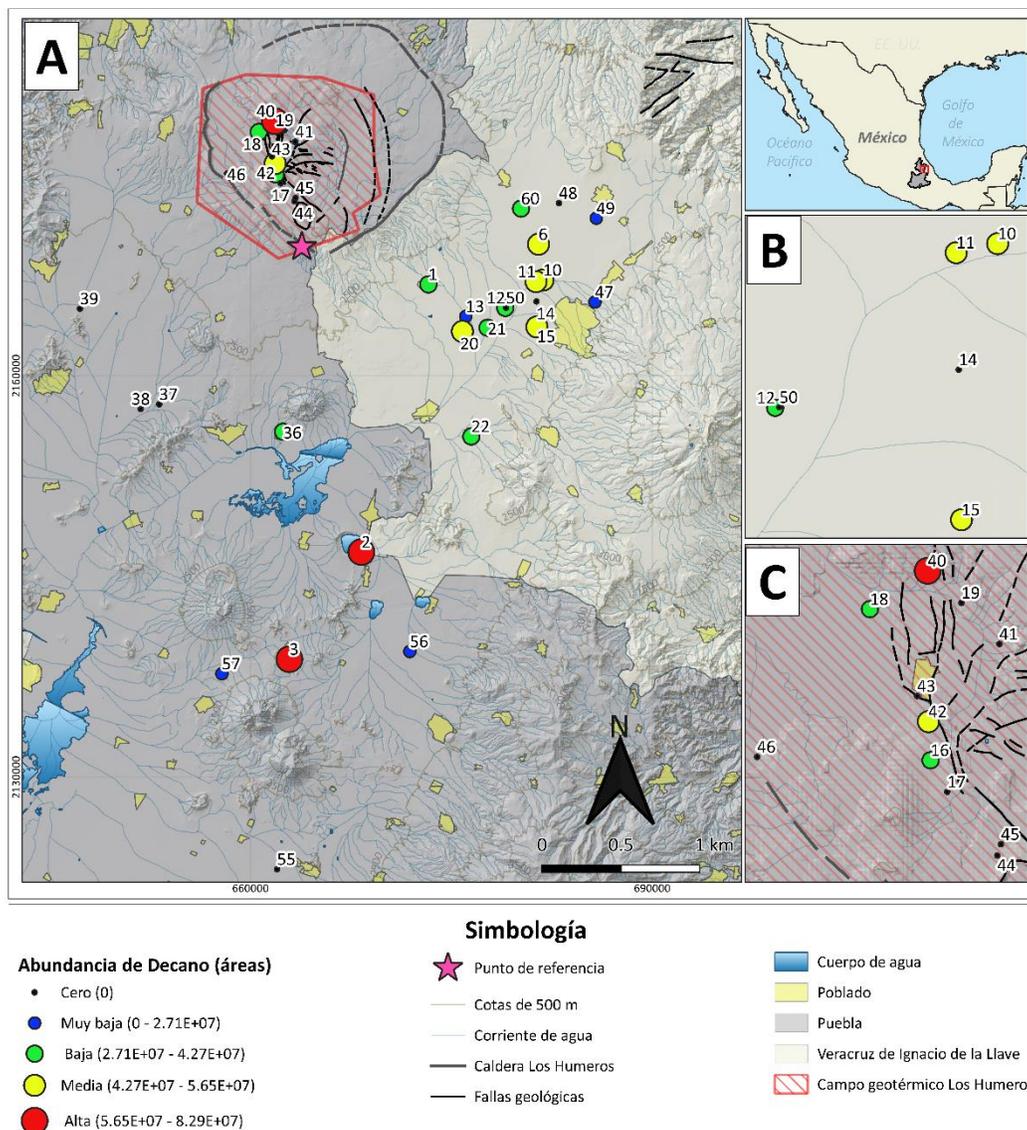


Figura 52. A) Distribución del compuesto orgánico decano relacionado estadísticamente entre fluidos geotérmicos, aguas subterráneas y mareas. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

En la Figura 53 se presenta la distribución espacial del compuesto dodecano en la zona de estudio. Este compuesto pertenece a la familia de los alcanos y se identificó en el 39% de las muestras en el orden decreciente de abundancia siguiente: 42 (pozo H-7) > 6 > 2 > 3 > 1 > 21 > 15 > 10 > 22 > 11 >

12 > 16 (pozo H-49) > 49 > 13. Las muestras de aguas subterráneas y de los maers (6 y 2, respectivamente) tienen una abundancia similar a la muestra 42 (pozo geotérmico H-7). La muestra de agua subterránea 49 y la muestra 16 (pozo geotérmico H-49) tienen una abundancia similar. La muestra 13 se encuentra muy cercana a la caldera. Las muestras de los maers y los pozos de agua subterránea en general variaron poco en la diferencia de sus abundancias.

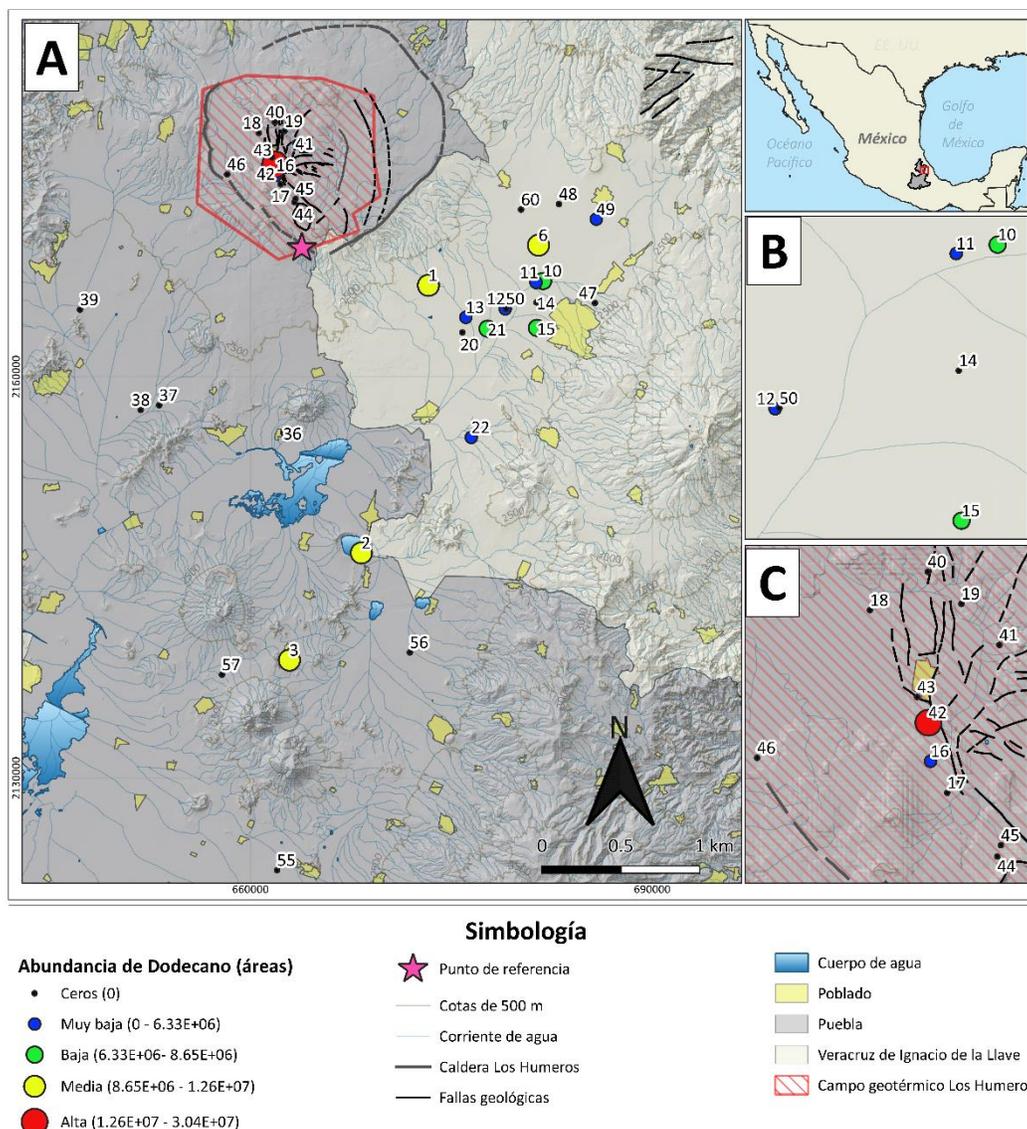


Figura 53. A) Distribución del compuesto orgánico dodecano relacionado estadísticamente entre fluidos geotérmicos, aguas subterráneas y maers. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

En la Figura 54 se presenta la distribución espacial del compuesto nonanal en la zona de estudio. Este compuesto pertenece a la familia de los aldehídos y se identificó en el 53% de las muestras analizadas. El orden de abundancia se presenta de manera decreciente: 40 (pozo H-31) > 37 > 38 > 18 (pozo H-9) > 16 (pozo H-49) > 15 > 20 > 6 > 10 > 13 > 22 > 3 > 12 > 21 > 1 > 2 > 11 > 47 > 49. La mayor abundancia se encontró en el CGLH, los mares tuvieron una abundancia media y en general en los pozos de agua subterránea las abundancias fueron muy bajas. Este compuesto no se identificó en muestras de pozos de agua del acuífero de Libres-Oriental, pero si en los mares de esta zona. Las muestras 15 y 20 tienen una abundancia similar a la de los pozos geotérmicos 16 (pozo H-49) y 18 (pozo H-9).

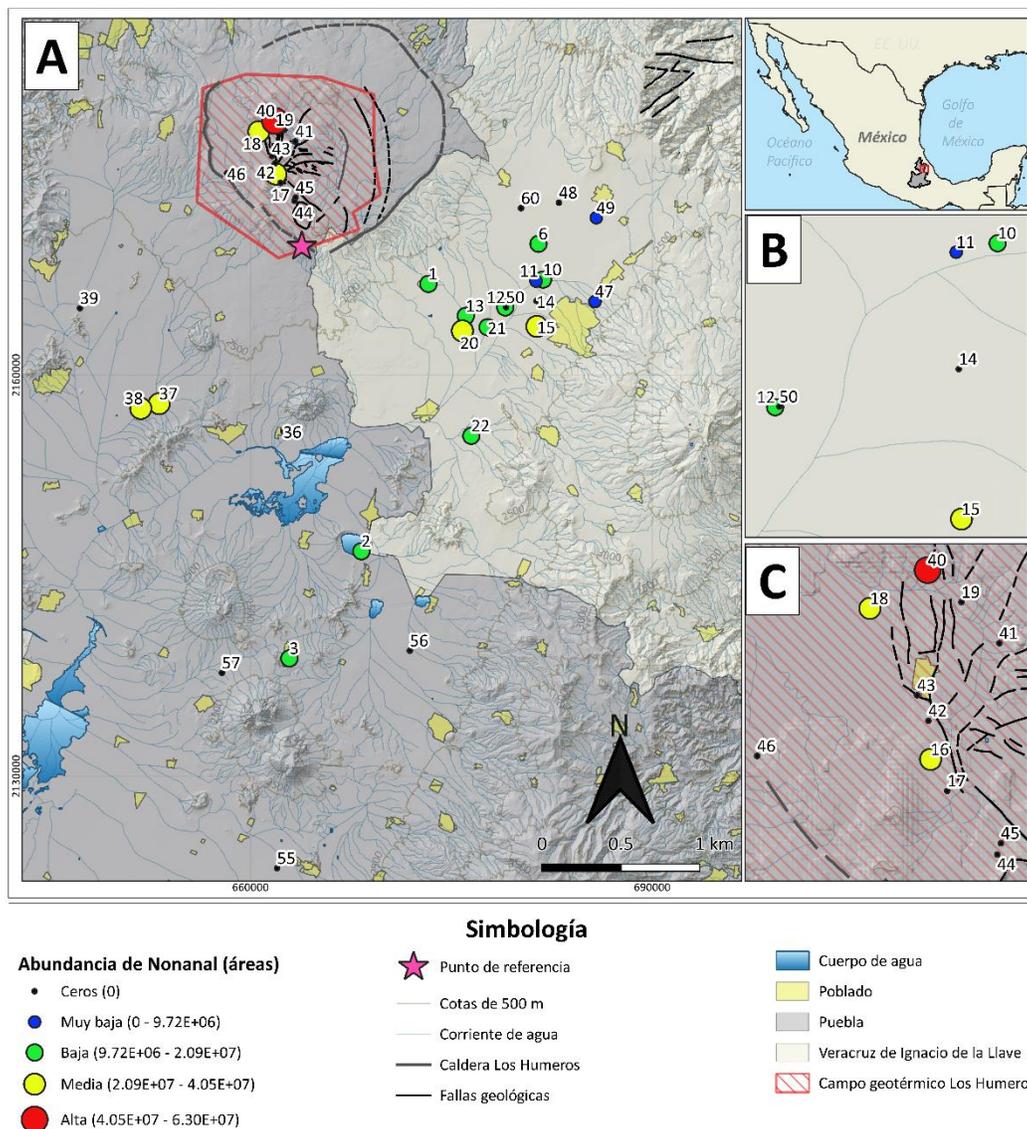


Figura 54. A) Distribución del compuesto orgánico nonanal relacionado estadísticamente entre fluidos geotérmicos, aguas subterráneas y maeres. B) Acercamiento a zona de muestreo de agua subterránea. C) Acercamiento a zona de muestreo de pozos geotérmicos.

En resumen, la mayoría de los sitios que contienen a los COrgs que presentan una relación estadística con el contenido de las muestras de pozos geotérmicos se encuentran ubicados en el acuífero de Perote-Zalayeta.

Capítulo 4. Discusión

4.1 Metodología

4.1.1 Muestreo de fluidos en campo: compuestos orgánicos exógenos

La concentración y composición de los compuestos volátiles son las más sensibles a la influencia de compuestos exógenos durante un muestreo. La contaminación por manipulación de muestras sucede principalmente en sitios con altos niveles de emisiones de contaminantes a la atmósfera. En las zonas superficiales de los acuíferos de las áreas estudiadas en este trabajo no se espera la presencia de volátiles contaminantes en el aire, con excepción de sitios donde maquinaria (que utilizara combustibles fósiles) estuviera en función durante el muestreo, lo cual no ocurrió. La presencia de un ser humano también puede aportar volátiles al ambiente por la exhalación, el uso de productos cosméticos (cremas, fragancias, productos de higiene), o por alimentos (Alvarez-Rivera et., al 2018). Entre las familias de COrgs típicas que pueden ser agregadas una muestra de agua (los aportes suelen ser bajos) están los alquenos (isopreno, principal aporte humano; 1, 3-Butadieno), aldehídos (acetaldehído, benzaldehído, formaldehído, heptanal y nonanal), aromáticos (tolueno y benceno), siloxanos y terpenos (limoneno) (Alvarez-Rivera et., al 2018). Los típicos componentes preservativos en los productos de higiene y cosmética son el formaldehído, los parabenos, y los fenoles BHT (Butilhidroxitolueno) y BHA (Butilhidroxianisol) que son preservativos de largo plazo (Alvarez-Rivera et., al 2018; Mitova et al., 2020). Con excepción de los compuestos limoneno, benzaldehído, heptanal y nonanal, en este trabajo no se identificaron compuestos relacionados con aportes por presencia humana o volátiles comunes de la atmósfera, tampoco que estén reportados en las listas de componentes cosméticos aprobados por la Unión Europea y la FDA de Estados Unidos (Food and Drug Administration) (Alvarez-Rivera et., al 2018). El aporte exógeno del benzaldehído a las muestras es probable dada su frecuencia (presente en 19 muestras), sin embargo, su origen definitivo no se puede determinar en este trabajo, ya que este compuesto puede provenir también de la actividad antropogénica de la zona o de reacciones de oxidación de COrgs presentes las aguas subterráneas y de los mares o en el CGLH. El muestreo en campo se realizó considerando las recomendaciones que se reportan en el protocolo de APHA et al. (2017) y en DOF (1993).

4.1.2 Metodología analítica: SPE-GC-MS

El desarrollo de una técnica analítica, no es un trabajo fácil y se requieren tiempo y pruebas experimentales (Konn et al., 2009). Se ha comprobado que la metodología aplicada es apta para la detección e identificación de COrgs en los fluidos hidrotermales y en las aguas subterráneas y de los mares. Tanto en el trabajo en campo como en el trabajo de laboratorio, se siguieron las debidas precauciones para evitar la adición de contaminación de las muestras. En los blancos de método y blancos de control (Figura 65) se identificaron compuestos de la familia de los ftalatos, siloxanos, halogenados y oxigenados. Los COrgs halogenados presentes en los blancos de método son atribuidos a la presencia de solventes clorados durante la preparación y análisis de muestras. Los COrgs con oxígeno presentes en los blancos de control, corresponden a productos de la oxidación de compuestos de solventes como el hexano utilizado durante la preparación y análisis de muestras. Los ftalatos son típicos en la composición de materiales de plástico (Konn et al., 2011; Kompanichenko et al., 2016), pueden ser lixiviados de materiales utilizados en la colecta, preparación (SPE) y análisis de muestras. Los siloxanos se atribuyeron a lixiviados de la columna cromatográfica debido a su desgaste (sangrado de columna). Las abundancias de las impurezas pudieron haber ocultado las señales de la abundancia de otros compuestos (enmascaramiento) por lo que no fueron identificados en las muestras; también el procedimiento de preparación de muestra (evaporación con nitrógeno) pudo haber influido en un empobrecimiento de compuestos. Los compuestos Trióxido de arsénico (As_4O_6), Octaazufre (S_8) y Hexatiano (S_6) identificados en algunas muestras se consideraron como impurezas al ser compuestos inorgánicos. No se observaron compuestos orgánicos que no fueran típicos de material de los instrumentos de obtención o análisis de muestra; estos son principalmente siloxanos y ftalatos, por lo tanto, con los resultados de los blancos se ha confirmado la limpieza del método analítico.

4.1.3 Identificación de compuestos orgánicos: adquisición non-target y parámetro de identificación

El programa del equipo detector MS se utiliza para optimizar el tiempo de identificación de los compuestos ya que compara sus espectros de masa con los miles de espectros que contiene en su librería. El programa identifica los COrgs con base en un porcentaje de coincidencia entre el espectro

detectado y los espectros de su librería, este parámetro de coincidencia es proporcionado por el analista. Estudios han reportado sus resultados con un parámetro de confianza entre el 60 y 90% para la identificación de COrgs (Bu et al., 2014; Schreiber et al., 2017; Ruiz-Hernández et al., 2018). En este trabajo se realizó una primera prueba con el 70% de confianza y se obtuvo la identificación de 137 compuestos con una probabilidad de identificación entre el 70 y 95% de confianza. Los 137 compuestos se agruparon en 17 familias (Tabla 12). Sin embargo, con la finalidad de proporcionar información con mayor certeza de identificación, solo se consideraron los compuestos con un parámetro de confianza a partir del 85% en su identificación, reduciéndose a 67 COrgs identificados en total, agrupados en 13 familias. Utilizando el 70% de confianza las familias de los ácidos carboxílicos y organometaloides se pudieron identificar en muestras de pozos geotérmicos, de agua subterránea y maeres; las familias de las amidas y otros compuestos con nitrógeno y con azufre fueron identificados en las muestras de pozos geotérmicos; en los maeres además se identificó la familia de las cetonas y en las muestras de pozos de agua subterránea se identificaron las familias de las dioxinas, éteres y poliaromáticos. Los ácidos carboxílicos, organometaloides también han sido identificados en investigaciones de geoquímica orgánica en sistemas hidrotermales (Hirner et al., 1998; Tassi et al., 2015; Kompanichenko et al., 2016). Entre los COrgs identificados con el 70% de confianza y descartados al aumentar este parámetro están: el pentacosano y el 1,1-Dimetil-3-cloropropanol identificados en muestras de pozos de agua subterránea y maeres de este estudio, y COrgs con halógenos, en especial con cloro, presentes en muestras de pozos geotérmicos y maeres, los cuales fueron identificados en muestras de otros estudios en ambientes hidrotermales (Kompanichenko et al., 2016; Schreiber et al., 2017; Porturay y Kompanichenko 2019). Con el 85% de confianza las familias de los ácidos carboxílicos, dioxinas, éteres y organometaloides fueron descartadas, así como 70 tipos de COrgs identificados.

Trabajos de caracterización ambiental utilizan la estrategia de tipo non-target para identificar todos los compuestos presentes en una muestra y posteriormente seleccionan los compuestos de interés y aplican una segunda metodología que involucra el uso de estándares de referencia para la adecuada identificación y la cuantificación de la concentración de los compuestos orgánicos. Los análisis ambientales utilizan el non-target porque es importante considerar compuestos emergentes que pueden no ser típicos de un agua natural, pero aportan concentraciones de fuentes antropogénicas y es importante identificarlos.

Debido a que esta es la primera investigación exploratoria sobre la geoquímica orgánica en la fase acuosa de un sistema hidrotermal mexicano y sus alrededores, se consideró importante obtener la mayor información posible para futuros trabajos. Esto fue posible utilizando el MS en modo de escaneo de tipo non-target para el descubrimiento de COrgs desconocidos. Una identificación con menor porcentaje de confianza de 60 a 70% utilizando el tipo de escaneo non-target podría abrir el panorama para un primer trabajo exploratorio en donde se desconoce totalmente la existencia del tipo de compuestos orgánicos. El escaneo non-target puede tener mejores resultados al utilizar un analizador de tiempo de vuelo (TOF, por sus siglas en inglés) para mejorar la resolución del análisis de masas y así incrementar el número de COrgs identificados (si es que más COrgs están presentes) e incrementar la certeza de identificación. El TOF determina la masa (m/z) de los iones al medir el tiempo que tarda en desplazarse cada ion a una distancia fija ya que al tener cada ion una masa diferente la velocidad también será diferente (Kitson et al., 1998; Gary, 2009). El análisis por TOF al medir el tiempo de viaje de cada ion que llega al detector mejora la cantidad de iones identificados al no filtrar masas y reducir la pérdida de iones.

Tabla 12. Resultados de análisis non-target de compuestos orgánicos utilizando los parámetros de confianza de identificación de 70 y 85%.

Parámetro de confianza	COrgs identificados	Familias identificadas
85%	67	13 familias: Alcanos, alcoholes, aldehídos, alquenos, amidas, cetonas, cicloalcanos, COrgs aromáticos, COrgs con azufre, COrgs con halógenos, COrgs poliaromáticos, ésteres y terpenos
70%	137	17 familias: Ácidos carboxílicos, alcanos, alcoholes, aldehídos, alquenos, amidas, cetonas, cicloalcanos, COrgs aromáticos, COrgs con azufre, COrgs con halógenos, COrgs poliaromáticos, dioxinas, ésteres, éteres, terpenos y organometaloides

En estudios realizados en zonas hidrotermales se han identificado una gran variedad de compuestos alcanos: Kompanichenko et al. (2016) identificaron alcanos de la fracción de bajo peso molecular C_{10} a C_{22} y de la de alto peso molecular C_{23} - C_{28} y en otro estudio Shulga et al. (2010) identificaron alcanos C_{12} a C_{35} mientras que en las muestras de este estudio se encuentran presentes pocos alcanos (9, C_{10} a C_{24}). La variedad de alcanos que identificaron en los otros estudios respecto al

número de alcanos identificados en este estudio se debe al método de escaneo de tipo SIM utilizado por los investigadores mientras que en este trabajo se ha utilizado un barrido completo de masas. En el caso de Shulga et al. (2010) además del método de escaneo SIM utilizaron estándares de referencia. También pudo influir el enmascaramiento de compuestos co-eluyentes (e impurezas) y la baja abundancia de los compuestos o simplemente a la ausencia de los compuestos en este trabajo. Entonces, para evaluar si existen más compuestos presentes en las muestras a parte de los descubiertos con el método de análisis non-target, también se podría realizar un segundo análisis de tipo target en modo SIM para una identificación más selectiva y confiable (Poturay, 2017). La falta de identificación de ácidos carboxílicos y otras familias polares como los fenoles y los componentes de cosméticos (compuestos exógenos a las muestras) se debe a las posibles bajas concentraciones o porque son compuestos menos volátiles y más polares por lo que su identificación sería favorecida usando cromatografía de líquidos la cual se utiliza en la determinación de familias polares o menos volátiles (Gary, 2009).

4.2 Compuestos orgánicos con oxígeno (alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y terpenos)

Se discute de forma general la presencia de las familias de los alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y terpenos en los fluidos analizados. En los fluidos del CGLH se presentan un alcohol volátil con 6 átomos de carbono (C_6) y un alcohol semivolátil con 13 átomos de carbono (C_{13}), aldehídos volátiles con 7 a 10 átomos de carbono (C_7 - C_{10}), terpenos volátiles con 10 átomos de carbono (C_{10}), una cetona volátil con 8 átomos de carbono (C_8) y un éster semivolátil con 12 átomos de carbono (C_{12}). En las aguas naturales circundantes al CGLH en se presentan un alcohol volátil con 6 átomos de carbono (C_6) y un alcohol semivolátil con 13 átomos de carbono (C_{13}), aldehídos volátiles con 7 a 9 átomos de carbono (C_7 - C_9), terpenos con 10 átomos de carbono (C_{10}) mientras que solo en el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta se encuentra una cetona semivolátil con 14 átomos de carbono (C_{14}) y un éster semivolátil con 12 átomos de carbono (C_{12}). Este grupo de familias contiene oxígeno en su estructura lo cual les proporciona una mayor capacidad para solubilizarse en el agua respecto a los hidrocarburos. Principalmente los alcoholes tienen mayor solubilidad en el agua al contar con el grupo funcional OH^- que los convierte en compuestos muy polares (básicamente)

(Morrison y Boyd 1987). Al solo contener oxígeno las cetonas y los aldehídos suelen ser menos polares por lo tanto menos solubles en agua que los alcoholes (Morrison y Boyd 1987).

4.2.1 Reacciones y fuentes en el CGLH

Los COrgs con oxígeno no son típicos de fluidos hidrotermales y representan la ocurrencia de COrgs por procesos de oxidación como el contacto con el aire atmosférico con los fluidos profundos (Tassi et al., 2009; Tassi et al., 2015). Los COrgs con oxígeno son indicadores de aportes biogénicos por los componentes de los aceites de plantas o por los productos del metabolismo de bacterias (en condiciones muy oxidantes) (Konn et al., 2009; Kompanichenko et al., 2016). Las plantas son fuentes biogénicas de alcoholes y terpenos (isoprenoides) (Pindado et al., 2013). Los terpenos son biomarcadores de precursores bacterianos y su presencia en fluidos hidrotermales sugiere procesos de alteración termal (Simoneit et al., 2009), mientras que los alcoholes (y ácidos carboxílicos) con número de átomos de carbono par y menores a C₂₀ son los de mayor presencia en los seres vivos (Waples, 1985; Pindado et al., 2013). Los COrgs con oxígeno (ácidos carboxílicos, alcoholes, aldehídos) pueden ser producidos abióticamente por la reacción de FT (Simoneit et al., 2009; Tassi et al., 2015; Schreiber et al., 2017). En un sistema hidrotermal con presencia de agua en estado supercrítico los alcanos y alquenos son oxidados por la reacción de hidratación (adición de agua a la molécula) y los compuestos oxidados (alcoholes) son deshidratados (pérdida de agua) y transformados a alquenos (Konn et al., 2011). Los alcoholes y ácidos carboxílicos no tienen una alta estabilidad química por lo que, si no son protegidos, no pueden perdurar por largos periodos de tiempo geológico. Cuando hay oxígeno disponible los alcanos y alquenos son oxidados comenzando por un extremo de la molécula; estos adquieren un grupo OH⁻ y son transformados (por bacterias) en alcoholes primarios. Si la oxidación de los alcoholes continua, estos se transforman en aldehídos y finalmente en ácidos carboxílicos; los alcoholes secundarios (grupo OH⁻ unido a dos átomos de carbono) al oxidarse se transforman en cetonas. La oxidación de las cetonas puede producir ésteres y por hidrólisis estas finalmente se transforman en alcoholes y ácidos carboxílicos (Tassi et al., 2015). En condiciones oxidantes, esta serie de transformaciones es realizada por microorganismos, principalmente en ambientes aeróbicos (Tassi et al., 2015). En los fluidos alcalinos los alcanos y alquenos clorados son transformados a alcoholes por hidrólisis y su oxidación contribuye a la formación de aldehídos, posteriormente los aldehídos se oxidan a cetonas hasta convertirse en

ácidos carbónicos (H_2CO_3) (Schreiber et al., 2017). Los aldehídos y cetonas se comportan de manera similar con la excepción de que los aldehídos son más reactivos por lo que tienden a ser oxidados con mayor facilidad y ser transformados a ácidos carboxílicos (Morrison y Boyd 1987).

Los COrgs con oxígeno generalmente son asociados a la actividad biogénica, principalmente en zonas someras. Tassi et al. (2009) obtuvieron altas cantidades de compuestos con oxígeno en muestras de gases del suelo en el volcán El Chichón originados por procesos secundarios (actividad bacteriana) a poca profundidad; por la disponibilidad de materia orgánica con oxígeno y nitrógeno, y las condiciones oxidantes. Tassi et al. (2015) relacionaron el alto contenido de compuestos con oxígeno en muestras de gases del suelo del campo Solfatara, con procesos de biodegradación que implican la oxidación de los compuestos durante su ascenso a la superficie. Por otro lado, la ausencia de biomarcadores isoprenoides en los fluidos hidrotermales es una evidencia de que los COrgs tienen un origen abiogénico tal como lo indican Konn et al. (2009), quienes no identificaron isoprenoides en los fluidos que analizaron del campo de Rainbow y el de Lost City. La ausencia de isoprenoides puede estar ligada a las condiciones con altas temperaturas y presiones, como en los experimentos de laboratorio que llevaron a cabo Konn et al. (2011) en los cuales al someter materia orgánica a altas temperaturas ($>350^\circ\text{C}$) y presiones, la ausencia de isoprenoides los llevo a determinar que en condiciones de agua en estado supercrítico no ocurren terpenos. Considerando esta última evidencia y las altas temperaturas del CGLH se infiere que el terpeno volátil Neodihidrocarveol presente en el vapor condensado de las muestras 40 y 44 (pozos H-31 y H-50, respectivamente) no es el producto de la termogénesis de materia orgánica en profundidad, pero podría ser el producto de una reacción abiogénica en el yacimiento, o un COrg volátil añadido a las muestras durante la colecta. Debido a que los alcoholes no perduran por largos periodos de tiempo se descarta su origen por termogénesis de materia orgánica. Los aldehídos pueden ser el producto de la oxidación de alcoholes o de la termogénesis a partir de materia orgánica preservada adecuadamente. Es posible que las condiciones del CLHG no son lo suficientemente oxidantes para contribuir a la producción de cetonas (y ácidos carboxílicos) a partir de aldehídos, ya que solo se ha identificado una cetona en un sitio. Los ésteres son derivados de los ácidos carboxílicos y por su escasa presencia, se infiere que los ácidos carboxílicos deben encontrarse en muy bajas concentraciones, por lo que en las muestras su identificación no se ha conseguido con certeza. En general, el aporte atmosférico, los procesos someros que implican la interacción con oxígeno o la presencia de agua en el yacimiento, deben ser los factores responsables de que se encuentren

compuestos oxidados (alcoholes, aldehídos, cetonas y ésteres) producidos a partir de alcanos y alquenos en los fluidos y talvez es por eso que solo se ha identificado un alqueno en el CGLH y un bajo contenido de alcanos. Debido a que existen pozos que reinyectan fluidos para recargar al CGLH, un aporte de COrgs oxidados puede provenir de estos. Considerando que con la profundidad la disponibilidad del oxígeno es reducida, la influencia de procesos que conllevan a la oxidación de compuestos parece ser menor, ya que los COrgs con oxígeno representan el 21.45% (en promedio) del contenido de COrgs en el CGLH. La ocurrencia abiótica de estos compuestos por la interacción del yacimiento con el agua que lo recarga también sería menor. Se infiere que los COrgs con oxígeno son producidos principalmente en la profundidad del yacimiento. No se descarta que durante el muestreo hayan ocurrido procesos de oxidación y que esta sea la causa de haber encontrado COrgs oxidados, principalmente en el CGLH. Es importante analizar la composición química orgánica de los fluidos que reinyectan algunos pozos geotérmicos del campo para descartar el aporte de COrgs transformados en la superficie a los fluidos geotérmicos.

4.2.2 Reacciones, movilidad y fuentes en fluidos no hidrotermales

Los COrgs también se encuentran presentes o son producidos en medios no hidrotermales (en este trabajo, aguas subterráneas y aguas de mareas) . En el material particulado del aire se pueden encontrar presentes COrgs con oxígeno (alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres, fenoles y dioxinas), alcanos, alquenos y aromáticos (Pindado et al., 2013). Algunos de estos compuestos pueden ser agregados al aire por la acción de erosión que provoca el viento a los organismos como las plantas. La cera presente en las hojas de las plantas es una de las principales fuentes biogénicas de alcoholes, en especial producen alcoholes con un número de átomos de carbono mayor a 20 ($> C_{20}$), en cambio, los microorganismos (microbios en el suelo y biota marina) producen alcoholes con menos de 20 átomos de carbono (Pindado et al., 2013; Boreddy et al., 2018). Los ácidos carboxílicos son los principales constituyentes de los organismos; la actividad de microorganismos produce ácidos carboxílicos (Pindado et al., 2013). El suelo es una fuente importante de COrgs volátiles los cuales son producidos por la actividad de los microorganismos. Cada especie de microorganismo (hongos, bacterias) en el suelo produce volátiles diferentes, pero en general pueden aportar COrgs con oxígeno de las familias de los: alcoholes, terpenos (producidos principalmente por hongos),

aldehídos y ésteres. También pueden aportar volátiles de las familias de: aminas, alifáticos, aromáticos y COrgs con halógenos (Stahl et al., 1996).

Algunos productos abiogénicos relacionados a la actividad antropogénica son los derivados de petróleo que pueden contribuir con alcoholes (Pindado et al., 2013). Boreddy et al. (2018) sugieren que los alcoholes C_{23} y C_{24} son originados por residuos de petróleo y que los alcoholes con más de 20 átomos de carbono pueden ser el producto abiogénico de la quema de biomasa.

Por su mejor solubilidad en agua se espera que los COrgs con oxígeno tengan un mejor transporte y distribución a través del flujo de escorrentías y agua subterránea que los COrgs que no contienen oxígeno en su estructura. Los COrgs con oxígeno existen en mayor proporción en los acuíferos porque la ubicación en profundidad de estos cuerpos de agua es más somera que la profundidad de perforación de los pozos geotérmicos, quedando así expuestas al aporte de oxígeno atmosférico en el suelo. Los COrgs con oxígeno también tienen una mayor proporción en los maares porque los cuerpos de agua se encuentran directamente expuestos al oxígeno atmosférico.

4.2.2.1 Reacciones y fuentes en maares

El 22.43% del contenido relativo (en promedio) de los COrgs presentes en las aguas de los maares corresponde a los COrgs con oxígeno, este contenido puede ser aportado por la oxidación bacteriana de COrgs, o por la interacción estos con el oxígeno atmosférico debido a que el agua de los maares está expuesta a los aportes superficiales. Por lo tanto, se infiere que en el agua de los maares no existe un aporte de COrgs con oxígeno originados en el CGLH. El bajo contenido de COrgs con oxígeno en el agua de los maares concuerda con el tipo de agua reductora que compone a estos sitios.

4.2.2.2 Reacciones y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta

El contenido relativo en promedio de los COrgs con oxígeno (21.45%, similar al del CGLH) es bajo respecto al del acuífero de Libres-Oriental (70.62%) lo cual no es de esperarse ya que Perote-Zalayeta presenta un agua más oxidante que Libres-Oriental. La presencia de oxigenados puede

provenir de la actividad bacteriana o de la oxidación de los compuestos al ser expuestos al oxígeno disponible en el acuífero o durante el muestreo. También es posible que los COrgs con oxígeno son oxidados in situ (en el CGLH) y su transporte como producto secundario sucede a través de corrientes superficiales de agua o del agua subterránea, o que la oxidación ocurre durante su transporte. En este acuífero se presenta el compuesto fenol. Los fenoles son el producto intermedio de la biodegradación (condiciones reductoras) de los aromáticos (Tassi et al., 2015). El fenol indica que en el acuífero ocurren procesos de biodegradación de aromáticos o que se recibe un aporte de biocidas utilizados en la agricultura, ya que los fenoles son tóxicos para la mayoría de las bacterias (Tassi et al., 2015). Es posible que COrgs producidos en el CGLH hayan sufrido transformaciones de oxidación durante su transporte y en el acuífero se presenten en forma oxidada, sin embargo, en este estudio no es posible evaluar esta afirmación. Por lo tanto, se infiere que los COrgs con oxígeno presentes en el acuífero de Perote-Zalayeta no provienen del CGLH.

4.2.2.3 Reacciones y fuentes en el acuífero de Libres-Oriental

Parece que el acuífero de Libres-Oriental está más expuesto al aporte de oxígeno que el de Perote-Zalayeta y que el CGLH. La presencia de oxigenados puede deberse a una importante actividad bacteriana en el acuífero. Considerando el sitio 46 como un punto de recarga del acuífero de Libres-Oriental (y del CGLH) porque es el sitio de mayor altitud, se infiere que el aporte de COrgs por el agua de lluvia o procesos muy someros es mínimo ya que en este sitio solo se presentan los alcoholes 1-Tridecanol y 2-Butoxietanol. Tassi et al. (2009) identificaron al 2-Butoxietanol como un alcohol producido por actividad bacteriana en los suelos del volcán el Chichón, sin embargo, en el CGLH la actividad por bacterias se descarta ya que el 2-Butoxietanol también se ha identificado en los pozos del CGLH y por las altas temperaturas la ocurrencia por actividad biogénica no podría desarrollarse. Al ser volátil, también existe la posibilidad de que se haya encontrado presente en la atmósfera durante el muestreo y se haya disuelto en los fluidos. Este compuesto también se presenta en muestras del acuífero de Perote-Zalayeta, de hecho, el sitio 60 que se encuentra al costado de la caldera, cerca de los derrames de basaltos contiene al compuesto, y el sitio 47 que puede representar un punto de recarga de agua del acuífero de Perote-Zalayeta también lo contiene. El origen puede ser entonces superficial por aporte atmosférico y solo en las zonas más altas está presente (CGLH y puntos de recarga de agua), talvez, ¿proveniente de la lluvia local? El

aporte también puede ser antropogénico ya que este compuesto es un componente de solventes. Se infiere que en el acuífero de Libres-Oriental pueden existir bacterias que transforman una cantidad importante de COrgs (aproximadamente el 70.62%, en promedio) a COrgs oxidados y que también puede existir un aporte antropogénico. Se infiere que los COrgs con oxígeno presentes en el acuífero de Libres-Oriental no provienen de la actividad hidrotermal del CGLH.

Debido al tipo de muestreo, esta información no se debe considerar definitiva ya que los fluidos fueron expuestos por un corto tiempo a la atmósfera por lo que algunos compuestos pudieron haber sido oxidados por el oxígeno del aire.

4.3 Compuestos orgánicos con nitrógeno

Solo en el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta se encuentra un compuesto orgánico con nitrógeno (amida) semivolátil con 22 átomos de carbono.

4.3.1 Reacciones, movilidad y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta

Los COrgs con nitrógeno pueden provenir de seres vivos o del aire, y al igual que los COrgs con oxígeno, son típicos en la materia orgánica reciente (Tassi et al., 2009; Poturay, 2017). Poturay (2017) identificó COrgs con nitrógeno (amidas y aminas) y los asoció a la influencia del gas nitrógeno en las aguas termales y a la derivación de componentes de microorganismos. También han sido identificados como compuestos abiogénicos, tal como lo determinaron Schreiber et al. (2017) al detectar COrgs con nitrógeno en las inclusiones fluidas en cristales de cuarzo tomados en el Cratón Yilgarn. Las amidas son compuestos que ocurren típicamente en sitios donde se realizan actividades de agricultura, estas actividades aportan fertilizantes que contienen al nitrógeno en su estructura (Poturay, 2017). En el acuífero de Perote-Zalayeta se encuentra el COrg 13-trans-Docosenamida, por las actividades de agricultura en la zona, así como por la cercanía entre el sitio que la presenta (muestra 47) y los poblados de Perote y Los Molinos (distancia a menos de 1 km), se infiere que el aporte debe ser de tipo antropogénico o biogénico relacionado con la actividad de bacterias o plantas y además la fuente debe ser puntual ya que no se presentaron amidas en otros sitios. La identificación de COrgs con nitrógeno en el CGLH o en las aguas subterráneas y aguas de mares

podría conseguirse al utilizar la cromatografía de líquidos ya que estos compuestos son polares y menos volátiles (Schreiber et al., 2017). Se infiere que el COrg con nitrógeno presente en el acuífero de Perote-Zalayeta no proviene de la actividad hidrotermal del CGLH.

4.4 Compuestos orgánicos con halógenos

En el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta se encuentran COrgs con halógenos semivolátiles de 6 átomos de carbono y en el acuífero de Libres-Oriental se encuentra presente un compuesto semivolátil con 1 átomo de carbono.

4.4.1 Reacciones, movilidad y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta y en el acuífero de Libres-Oriental

Los COrgs con halógenos contienen cloro (organoclorados), bromo, flúor y/o yodo en su estructura, generalmente son compuestos volátiles, los organoclorados tienen baja polaridad (Schreiber et al., 2017) y alta estabilidad la cual los vuelve persistentes en el ambiente haciendo más lenta su degradación (Schwarzenbach et al., 2003). En el agua subterránea los organoclorados pueden producirse cuando COrgs reaccionan con fluidos que contengan cloro (Konn et al., 2009; Tassi et al., 2009). La oxidación de la materia orgánica en presencia de catalizadores de hierro origina COrgs con halógenos en los suelos y sedimentos (Tassi et al., 2015). Kompanichenko et al. (2016) menciona que los COrgs con halógenos no suelen ser sintetizados por seres vivos. Sin embargo, Gribble (2005) ha indicado la existencia de COrgs con halógenos de origen biogénico. Los hongos, bacterias, plantas y animales (incluso los humanos) producen COrgs con halógenos (principalmente los organismos marinos). Estos compuestos son ampliamente sintetizados en laboratorios químicos para la producción de pesticidas los cuales son muy tóxicos (Gribble 2005), y por su afinidad a los lípidos se acumulan en los tejidos de los seres vivos llegando a magnificar su concentración (bioacumulación). También ocurren de manera abiótica durante los procesos de combustión en los incendios forestales o en las erupciones volcánicas y los procesos geotérmicos (Gribble, 2005; Schreiber et al., 2017). Durante la trituración de rocas en la extracción minera (extracción de sal de potasio) y en meteoritos se han identificado COrgs con cloro Gribble (2005). La interacción química a altas temperaturas y presiones entre los fluidos hidrotermales que contienen cloro (gas magmático HCl)

con la materia orgánica o con COrgs preexistentes resulta en una resíntesis que conlleva a la producción de compuestos organoclorados (Kompanichenko et al., 2016; Poturay, 2017). En un medio alcalino los COrgs con halógenos pueden sufrir hidrólisis y ser transformados en alcoholes, aldehídos y cetonas (Schreiber et al., 2017). Poturay (2017) identificó COrgs con cloro en muestras de agua termal en el campo geotérmico de Annenskii cuyo origen fue atribuido a una síntesis por la interacción agua-roca (rocas sedimentarias) o por la lixiviación de componentes de una tubería de plástico. La posible presencia de COrgs con halógenos en los fluidos geotérmicos del CGLH no se descarta porque el yacimiento cuenta con las condiciones fisicoquímicas (alta temperatura y presión) para su producción, ya que los fluidos hidrotermales contienen los gases magmáticos HCl, CH₄ y CO₂, y la interacción de estos gases puede resultar en la producción de organoclorados. Si existe materia orgánica en el sistema es posible que también los COrgs sean producidos por la interacción entre esta y el HCl. Dado que el agua del campo es alcalina (pH >7) y de tipo bicarbonatado es posible que la ausencia de los organoclorados se explique porque estos son transformados en compuestos oxidados (alcoholes, aldehídos y cetonas) (Schreiber et al., 2017). En el acuífero de Libres-Oriental se encuentra presente un COrg con yodo (Yodoformo), el origen de este compuesto corresponde al uso de biocidas o pesticidas en la agricultura. En el acuífero de Perote-Zalayeta se presentan compuestos organoclorados con nitrógeno los cuales pueden ser derivados de productos pesticidas utilizados en la agricultura. El agua subterránea del centro del área del acuífero de Perote-Zalayeta (muestras 10, 12 y 14) contiene Pentacloronitrobenceno (Quintozeno, un pesticida persistente) y al 2,3,4,5,6-Pentacloroanilina (Pentacloroanilina) que es un metabolito que resulta de la degradación del Quintozeno (Hong et al., 2013). En condiciones anaeróbicas el Quintozeno puede ser degradado por microorganismos a COrgs con menos átomos de cloro (descloración) (Hong et al., 2013). Los sitios que cuentan con Quintozeno y Pentacloroanilina se encuentran geográficamente cercanos y coinciden con el flujo descendente de las corrientes de agua superficiales las cuales pueden influir en la distribución de los organoclorados (Figura 46, en capítulo 3) además, la época de muestreo se realizó durante las lluvias ligeras. La fuente de los organoclorados puede ser un derrame accidental (local) del pesticida, o a una temporada de aplicación de plaguicidas en suelos o cultivos aunado al tipo de suelo de la zona (regosol, tiene baja capacidad para retener agua) el cual facilita la infiltración de agua superficial. El agua puede transportar materia orgánica y por lo tanto COrgs con halógenos. Los residuos de agroquímicos o desechos domésticos provenientes de los poblados cercanos (Perote y Los Molinos) también pueden ser una fuente de organoclorados. Los organoclorados presentes en los sitios

ubicados en los límites del acuífero (muestras 1, 47 y 60) pueden ser aportados puntualmente por el uso de agroquímicos en los suelos. La ausencia de COrgs con halógenos en el CGLH y en los maeres indica que estas zonas aparentemente tienen menos impacto antropogénico de las actividades agrícolas y ganaderas, a diferencia del acuífero de Perote-Zalayeta. Se infiere que en la superficie de la zona central del acuífero existe una importante influencia de una fuente de organoclorados ya que en promedio el agua subterránea del acuífero tiene un 10.37% en contenido relativo de COrgs con halógenos y una alta abundancia. Se infiere que los COrgs con halógenos presentes en los acuíferos de Perote-Zalayeta y Libres-Oriental son de origen antropogénico por actividades agrícolas y no han sido generados en el CGLH.

4.5 Compuestos orgánicos con azufre

Los fluidos del CGLH tienen presentes COrgs con azufre semivolátiles con 1 a 12 átomos de carbono, mientras que en las aguas subterráneas de los acuíferos y los maeres esta familia no forma parte de la composición química orgánica.

4.5.1 Reacciones y fuentes en CGLH

La generación de COrgs con azufre es favorecida en los sistemas hidrotermales por que la presencia del azufre, carbono e hidrógeno es ubicua. En condiciones hidrotermales (altas temperaturas y altas presiones) los COrgs con azufre ocurren por reacciones entre los COrgs preexistentes con los gases inorgánicos que contienen azufre (H_2S); entre más H_2S se produzca en el sistema, más COrgs con azufre son producidos (Tassi et al. 2007; Tassi et al., 2010; Tassi et al., 2015). Estos compuestos también pueden originarse a bajas y medias temperaturas, de hecho, son indicadores de una producción a temperatura media a alta (Tassi et al., 2009). Los alcoholes y los aldehídos en presencia de H_2S y catalizadores como el aluminio funcionan como precursores para la formación de COrgs con azufre (Tassi et al., 2010). Los alquenos de bajo peso molecular pueden ser transformados a tiofenos (C_4H_4S) al interactuar con el mineral piritita (FeS_2) y con el gas magmático H_2S (Tassi et al., 2009). La formación de tiofenos también ocurre por el cierre de estructura de alquenos con dos dobles enlaces (dienos) (reacción de Paal-Knorr) por la interacción entre H_2S , hidrógeno y metales, o por procesos de sulfuración (Tassi et al., 2010; Tassi et al., 2015). Los COrgs con azufre al llegar a

superficie son muy propensos a sufrir transformaciones por procesos secundarios; esto es, por degradación o biodegradación (Tassi et al., 2015). En condiciones anaeróbicas la actividad bacteriana es una fuente biogénica de tiofenos en fluidos con bajas temperaturas, y en condiciones oxidantes las bacterias que metabolizan azufre pueden oxidar y degradar tiofenos y ácidos sulfónicos (Tassi et al., 2015). Las bacterias reductoras de sulfato son los principales microorganismos que transforman el azufre orgánico (COrgs con azufre) a H_2S mediante la separación del azufre de las moléculas orgánicas (reacción de desulfuración) (Kim et al., 1990). Pero también estas bacterias añaden sustituyentes con azufre a los COrgs preexistentes (Waples, 1985). En los fluidos hidrotermales emitidos por fumarolas de los sistemas hidrotermales marinos de Rainbow y Lost City analizados por Konn et al. (2009) fueron identificados COrgs con azufre en muy bajas abundancias, pero fueron relacionados a fuentes biogénicas (Konn et al., 2009). De mismo modo, Kompanichenko et al., 2016 tuvieron poca variedad de compuestos de la familia en un pozo geotérmico en Mutnovskii. Tassi et al. (2015) encontraron a los COrgs con azufre entre las familias de mayor abundancia en contenido de los fluidos hidrotermales de fumarolas en el campo Solfatara y justificaron sus hallazgos con una gran producción geotérmica de azufre la cual contribuye a la generación de COrgs con azufre en altas concentraciones. Es muy posible que la producción abiogénica de los COrgs con azufre ocurra, pues incluso fuera del planeta Tierra (donde aún no se confirma la existencia de vida) se han identificado compuestos orgánicos. En un estudio realizado en el planeta Marte se identificaron COrgs con azufre (tiofeno, tiofenos metilados, metanetiol y benzotiofeno), alifáticos (cloroalcanos), aromáticos (benceno, tolueno, alquilbencenos y posiblemente naftalenos) y COrgs con halógenos (clorobencenos y dicloroalcanos) al analizar muestras de sedimentos (edad ~ 3 Ma) del cráter Gale, en Marte por el Sistema de Análisis de Muestras de Marte (SAM, por sus siglas en inglés) a bordo del rover Curiosity de la Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio (NASA, por sus siglas en inglés) (Eigenbrode et al., 2018). Los investigadores presuponen que los hallazgos tienen un origen mixto puesto que los compuestos pudieron haberse originado de manera biótica o abiótica (por impactos de meteoritos o geológicamente) y su preservación fue mejorada por procesos de sulfuración (Eigenbrode et al., 2018). Los COrgs con azufre en el CGLH son formados por el proceso de sulfuración. Pueden ser producidos a partir de alquenos y COrgs oxidados (lo cual también explica la ausencia de alquenos en el vapor-condensado). Esta familia representa una importante contribución de COrgs al CGLH de acuerdo a su alta abundancia y alto contenido relativo promedio (38.36%) y esto se debe a la presencia de H_2S , un gas hidrotermal abundante en el yacimiento, y del catalizador aluminio. Tassi

et al. (2010) han dicho que los COrgs con azufre (tiofenos) son producidos eficientemente en condiciones hidrotermales, sin embargo, tienden a ser descompuestos en la presencia de fluidos calientes y muy oxidantes de una fuente magmática. Los resultados de este trabajo muestran que la familia de COrgs con azufre representa el mayor contenido relativo (promedio) en los fluidos oxidantes (vapor condensado) del CGLH y es de las familias con mayor abundancia en las muestras. Las condiciones oxidantes del vapor condensado del CGLH contribuyen a la preservación de los compuestos, sin embargo, de acuerdo a lo que mencionan Tassi et al. (2010) es posible que algunos compuestos presentes en los fluidos sean también el producto de una desulfuración térmica de COrgs con azufre más complejos (de mayor peso molecular) talvez lixiviados de materia orgánica remanente. En los fluidos de las muestras 18 (pozo H-9), 19 (pozo H-44), 40 (pozo H-31) y 43 (pozo H-45) se presentan el Dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$) y el Bifenilo ($C_{12}H_{10}$) con el patrón de abundancia siguiente: Dibenzotiofeno > Bifenilo. Kim et al. (1990) han indicado que el Bifenilo es un producto de la degradación (microbiana) del Dibenzotiofeno por lo que se infiere que el dibenzotiofeno puede estar siendo degradado por desulfuración térmica debido a la temperatura del yacimiento (y posiblemente a las condiciones oxidativas de los fluidos), descartando la actividad de bacterias. La presencia de esta familia sugiere que el CGLH produce COrgs a altas temperaturas. Se infiere que los COrgs con azufre son producidos en el CGLH y tienen un origen mixto compuesto por COrgs abiogénicos y termogénicos.

4.5.2 Reacciones, movilidad y fuentes en fluidos no hidrotermales

Los COrgs con azufre puedan ser desplazados por gases magmáticos o corrientes de agua. La ausencia de COrgs con azufre en las aguas subterráneas y de los maares es probable que se deba a los procesos de biodegradación por microorganismos que generalmente ocurren en zonas someras. Se esperaría que los COrgs se degraden a poliaromáticos y posteriormente a aromáticos trazando así un posible camino de degradación. El bifenilo tiene al aromático benceno como uno de sus productos de degradación térmica, y los compuestos aromáticos se presentan tanto en el CGLH como en las aguas subterráneas y de los maares, sin embargo, hacen falta estudios experimentales para evaluar esta posibilidad. Se infiere que la ausencia de COrgs con azufre originados en el CGLH, en el agua subterránea y en el agua de los maares puede deberse a que esos COrgs pudieron haber sido degradados por actividad bacteriana.

4.6 Cicloalcanos

En las aguas subterráneas de los acuíferos de Perote-Zalayeta y Libres-Oriental y las aguas de los maeres se presentan cicloalcanos ramificados volátiles con número de átomos de carbono entre 9 y 10 mientras que en el CGLH no se presentan compuestos de esta familia.

4.6.1 Reacciones y fuentes en el CGLH

La producción de cicloalcanos en las condiciones fisicoquímicas de los sistemas hidrotermales no es favorecida comparándola con la producción de los aromáticos (Tassi et al., 2015). Si los cicloalcanos se presentan en un sistema hidrotermal pueden provenir de una fuente poco profunda con condiciones anaeróbicas donde ocurra la degradación de materia orgánica como reporta Tassi et al. (2015) al interpretar el origen de los cicloalcanos identificados en los fluidos volcánicos del cráter Solfatara. Los alcanos pueden transformarse en aromáticos por deshidrociclación; la oxidación de los cicloalcanos en presencia de agentes catalíticos es una reacción intermedia de esta transformación (Tassi et al., 2015). Por el bajo contenido relativo en promedio de los alcanos en el CGLH y la ausencia de cicloalcanos se cree que la deshidrociclación (de alcanos) es la reacción que controla el contenido de los alcanos, cicloalcanos y aromáticos y es por esto que los cicloalcanos no se presentan en las muestras analizadas. Se infiere que la ausencia de cicloalcanos en el CGLH se debe a que estos son transformados a aromáticos.

4.6.2 Reacciones y fuentes en fluidos no hidrotermales

Los compuestos cíclicos también pueden derivarse de fuentes biogénicas como las membranas celulares (Konn et al., 2011). Tassi et al. (2015) indica que la presencia de cicloalcanos representa procesos someros que pueden estar relacionados con la generación de rocas sedimentarias, y la actividad microbiana. El origen de los cicloalcanos que se encuentran en las aguas de los maeres y de las aguas subterráneas se deriva de la actividad biológica de microorganismos presentes en los diferentes sitios y al material sedimentario que esté en contacto con los acuíferos. Pueden ser

también el producto de la degradación de material por parte de bacterias ya que al estar ramificados son fácilmente degradados a comparación de los cicloalcanos sin ramificar (Tassi et al., 2015). Otra posibilidad es que los cicloalcanos ramificados sean derivados del solvente diclorometano como indica McCollom et al. (2015). Se infiere que los cicloalcanos presentes en los fluidos no hidrotermales se debe a actividades biológicas o a la derivación de un solvente durante el trabajo de laboratorio; por lo tanto, no provienen de fluidos del CGLH. La comprobación del origen de los compuestos biogénicos solo podría confirmarse al analizar la composición orgánica de los diferentes organismos o materia orgánica implicados en el área de estudio.

4.7 Alquenos

En los fluidos del agua separada del CGLH se encuentra presente un compuesto semivolátil de la familia de los alquenos con 16 átomos de carbono. En las aguas subterráneas y de los mares se encuentran presentes alquenos volátiles y semivolátiles con número de átomos de carbono entre 9 y 19.

4.7.1 Reacciones y fuentes en el CGLH

Los alquenos son indicadores de actividad biológica (Tassi et al., 2009); las plantas y las algas son fuentes biogénicas de alquenos (Kompanichenko et al., 2016). En condiciones hidrotermales y presencia de minerales catalizadores también pueden ser producidos abiogénicamente por la reacción FT (Schreiber et al., 2017). Para que estas especies altamente reactivas persistan por largos periodos de tiempo geológico debieron haber sido protegidas o estabilizadas de manera eficiente por la interacción con catalizadores (iones metálicos), de lo contrario serán fácilmente degradadas (Schreiber et al., 2017). Es típico que en sitios hidrotermales con altas temperaturas (450°C) los alcanos sufran de deshidrogenación y se produzcan alquenos con el mismo número de carbono que el alcano precursor (Tassi et al. 2015) o por la degradación de los aromáticos (Welhan, 1988). La falta de variedad de alquenos en el CGLH parece indicar que estos están siendo reducidos a alcanos por la reacción de hidrogenación en presencia de catalizadores (Waples, 1985) o por la producción de COrgs con azufre a partir de los alquenos. Tampoco Kompanichenko et al. (2016) identificaron un aporte de alquenos en fluidos de pozos geotérmicos; solo identificaron un alqueno en el agua de

un manantial termal del campo de Mutnovskii. Los COrgs en general fueron atribuidos a un origen mixto por biogénesis y abiogénesis. La oxidación de los alquenos es favorecida en el medio oxidante del CGLH lo cual se confirma con la ausencia de estos en el vapor condensado y la presencia de compuestos oxidados (como los alcoholes y aldehídos). Es posible que la formación o preservación del alqueno semivolátil 1-nonadeceno se vea favorecida en el agua del CGLH (ambiente reductor) y que su origen se deba a la reducción de compuestos oxigenados, o a la deshidrogenación del alcano nonadecano (C_{19}), aunque esto no se puede comparar pues el nonadecano no ha sido identificado en las muestras. Schreiber et al. (2017) identificaron alquenos volátiles de origen probablemente abiogénico en las inclusiones fluidas de cristales de cuarzo tomados en el Cratón Yilgarn que analizaron y determinaron que los alquenos (y aldehídos) fueron conservados y estabilizados en las inclusiones por la presencia de óxidos metálicos disueltos en los fluidos hidrotermales durante la formación de la inclusión fluida. Tassi et al. (2015) relacionan la presencia de alquenos volátiles en los fluidos de fumarolas del campo Solfatara con la materia orgánica alojada en formaciones sedimentarias que conforman al sistema hidrotermal. Independientemente de su origen sufren rápidas transformaciones al quedar expuestos (sin protección ni estabilización catalítica) y esto resulta en una baja o nula presencia de alquenos. La transformación de alquenos a alcanos también es realizada en condiciones anaeróbicas por bacterias reductoras de sulfato (Tassi et al., 2015). Los alquenos en el CGLH pueden ser el producto de la resíntesis de materia orgánica de plantas o un producto abiogénico. La presencia de organismos que contribuyan a la biodegradación de compuestos en el agua no puede descartarse ya que se desconoce la temperatura de esta, pero por las altas temperaturas del yacimiento se espera que estos procesos no contribuyan en profundidad. También es posible que el alqueno sea un COrg externo al sistema porque el vertedero (weir box) de donde se tomó la muestra 42 (pozo H-7) está expuesto a aportes atmosféricos. La familia de los alquenos parece no influir sustancialmente en la composición química de los fluidos del CGLH (solo 0.44% en promedio, en el agua separada). Se infiere que es posible que el alqueno presente en el CGLH es originado por abiogénesis o por termogénesis, sin embargo, no se descarta que haya sido aportado atmosféricamente.

4.7.2 Reacciones, movilidad y fuentes en fluidos no hidrotermales

Al tener dobles enlaces (muy reactivos) los alquenos son más propensos a la biodegradación en las zonas superficiales o en condiciones aeróbicas donde hay disponibilidad del oxígeno y la interacción con el aire es mayor (Tassi et al., 2015). Pueden ser transformados por oxidación a éteres por medio de la biodegradación (por bacterias) completa, y a epóxidos (una versión más tóxica que el producto precursor) si la degradación es incompleta (Logeshwaran et al., 2018).

4.7.2.1 Reacciones y fuentes en maares

En las aguas de los maares los alquenos pueden ser fácilmente biodegradados por la exposición al aporte de oxígeno atmosférico o la presencia de bacterias reductoras de sulfato en el agua, probablemente por eso solo se encuentran dos alquenos presentes. Sin embargo, el contenido relativo promedio (43.8%) indica que esta familia representa el mayor aporte de COrgs en las muestras. Por la actividad biogénica de organismos presentes en el agua (CONABIO, 2011) o por un aporte continuo los alquenos se encuentran presentes, además, el agua reductora contribuye a la preservación de estos compuestos. El origen biogénico de los alquenos debe ocurrir por las actividades de plantas, algas o bacterias.

4.7.2.2 Reacciones y fuentes en el acuífero de Perote-Zalayeta y en el acuífero de Libres-Oriental

Los alquenos presentes en el agua subterránea provienen de un aporte biogénico por plantas o bacterias. El acuífero de Perote-Zalayeta y el acuífero Libres-Oriental tienen un contenido relativo en promedio similar (15.12% y 11.34%, respectivamente), pero son muy diferentes en comparación con el del CGLH y de los maares, por lo que se infiere que la fuente de alquenos puede ser diferente a la del CGLH y de los maares. Sin embargo, en general, el alqueno 2,5,5-trimetil-2-hexeno y 3,5-Dimetil-3-hepteno tienen un patrón en la abundancia de todas las muestras en las que se presentan (incluyendo las aguas de maares) donde el compuesto de mayor abundancia siempre es el 2,5,5-

trimetil-2-hexeno; este patrón podría indicar algún tipo de degradación. Los alquenos pueden provenir de los acuíferos e infiltrarse en el CGLH (en la zona de confluencia) donde en presencia de catalizadores hacen que estabilicen en el agua, mientras que en la zona dominada por vapor son transformados por oxidación. Al presentarse en el CGLH Parece ser que el 1-nonadeceno es el alqueno más estable de los que se encuentran en las muestras. También está la posibilidad de que los alquenos provengan de una lixiviación de los componentes de los materiales utilizados en el laboratorio (McCollom et al., 2015). Se infiere que la presencia de alquenos en el agua de los acuíferos de Perote-Zalayeta y Libres-Oriental es de origen biogénico y no provienen de la actividad hidrotermal del CGLH.

4.8 Compuestos orgánicos aromáticos y poliaromáticos

A continuación, se discuten los hallazgos con base en las posibles reacciones que generan aromáticos y poliaromáticos en la zona de estudio y el origen de los compuestos. En los fluidos del CGLH, se encuentran aromáticos alquilados (ramificados) volátiles con 8 a 10 átomos de carbono y poliaromáticos alquilados y no alquilados semivolátiles con 11 a 20 átomos de carbono, así como un poliaromático volátil con 10 átomos de carbono. Mientras que en las aguas subterráneas de los acuíferos y los maares se encuentran aromáticos volátiles con 8 a 10 átomos de carbono y uno semivolátil con 14 átomos de carbono y los poliaromáticos no son parte de su composición orgánica. Los compuestos poliaromáticos se consideraron como tal, a partir de dos o más anillos aromáticos en su estructura. Los hidrocarburos (alcanos, alquenos, alquinos, mono y poli aromáticos) son considerados como compuestos químicamente estables que conservan su estructura al ser acumulados durante largos periodos de tiempo geológico; poseen propiedades hidrofóbicas que les permite ser alojados en los sedimentos y a su vez tienen una alta capacidad para ser distribuidos en el ambiente (Bouloubassi et al., 2001; Shulga et al., 2010).

4.8.1 Reacciones y fuentes de aromáticos en el CGLH

Típicamente los aromáticos y poliaromáticos representan una fracción importante del contenido de COrgs en fluidos hidrotermales (Tassi et al., 2015; Kompanichenko et al., 2016). Las descargas domésticas, industriales, de desechos o por tratamiento de aguas residuales en las corrientes de

agua, la quema al aire libre, los productos generados por el uso de vehículos, las actividades de transporte de combustibles y los derrames accidentales introducen hidrocarburos de origen antropogénico al ambiente (Bouloubassi et al., 2001). Entre las fuentes de generación de aromáticos en el ambiente están las actividades biogénicas como la degradación de organismos o de biomarcadores (isoprenoides o terpenos, ácidos carboxílicos y aminoácidos aromáticos), los cuales se encuentran abundantemente en rocas sedimentarias (Poturay, 2017).

La formación de aromáticos en ambientes hidrotermales es favorecida por reacciones catalíticas como la oxidación de los cicloalcanos o deshidrogenación (eliminación de hidrógeno de su estructura); la ciclación, que es el cierre de estructuras de cadena abierta y ramificadas favorecida por la presencia de agua en estado supercrítico (a 374 °C), ya que así los enlaces de carbono-carbono de hidrocarburos preexistentes (como los alcanos) se rompen y las moléculas se disocian (Konn et al., 2011; Tassi et al., 2015). Otras reacciones que pueden ocurrir son la deshidratación y la deshidrociclación de alcanos (deshidrogenación y posterior ciclación de compuestos) (Konn et al., 2011; Tassi et al., 2015). Los aromáticos alquilados son indicadores de procesos termogénicos pues si existe materia orgánica preexistente en las rocas de un sistema hidrotermal estas son alteradas y ocurren procesos de combustión y pirólisis que producen alcanos y aromáticos, y conforme el tiempo de exposición a las altas temperaturas aumenta, la alquilación o ramificación de los aromáticos también incrementa (Bouloubassi et al., 2001; Konn et al., 2011). Konn et al. (2009) encontraron bencenos ramificados en la composición de fluidos ácidos del campo hidrotermal de Rainbow y en los fluidos alcalinos del campo Lost City; obtuvieron la mayor variedad de aromáticos en los fluidos alcalinos cuyo origen fue atribuido a fuentes biogénicas de materia orgánica circundante, por ser compuestos ubicuos en los seres vivos y porque el sistema de Lost City presenta temperaturas menores a los 100°C; temperaturas a las cuales, si pueden sobrevivir microorganismos extremófilos. En un experimento de simulación de condiciones hidrotermales Konn et al. (2011) utilizaron materia orgánica proveniente de una ventila hidrotermal profunda de la cuenca de Fiji, como precursor para la formación de compuestos orgánicos hidrotermales y la expusieron, sin catalizadores, a temperaturas de hasta 450°C, a una presión elevada (40MPa) y tiempo de exposición hasta 720 minutos. Concluyeron que las altas temperaturas y cortos o largos periodos de tiempo de exposición favorecen la producción de compuestos aromáticos y poliaromáticos, mientras que una temperatura menor a 450°C con una exposición larga, permite la producción sólo de aromáticos. En un medio con condiciones menos reductoras, la presencia de aromáticos

ramificados producidos por termogénesis puede ser mayor, aunque esto no es definitivo (Konn et al., 2011), tal es el caso del CGLH en donde el vapor condensado de los pozos geotérmicos contiene mayor variedad de aromáticos y poliaromáticos al ser un medio más oxidante (ORP promedio de 127.7 mV) que la composición del agua separada (muestras 16 y 42), la cual tiene un carácter más reductor (ORP promedio de -38.5 mV). En estudios de la fracción gaseosa de fluidos hidrotermales y emanaciones gaseosas en suelos, se han reportado un mayor número de aromáticos. Tal es el caso del estudio realizado por Tassi et al. (2009), en el cual identificaron 12 aromáticos y 3 poliaromáticos de origen termogénico y mixto, en gases del volcán el Chichón; 2 de los aromáticos que reportaron y un poliaromático, el estireno, etilbenceno y naftaleno respectivamente, coinciden con los hallazgos en el CGLH (de los 5 aromáticos presentes en los fluidos). Los aromáticos mencionados y 14 más, así como un poliaromático, se identificaron en emanaciones gaseosas en el campo Solfatara (Tassi et al., 2015) y su origen se determinó como mixto en las muestras de gases del suelo; mientras en los gases de las fumarolas, el origen involucra diferentes procesos catalíticos a profundidad. La diferencia en la variedad de aromáticos identificados en los otros estudios se debe a que en este trabajo se reportan compuestos de menor volatilidad que los analizados por Tassi et al. (2009) y Tassi et al. (2015), puesto que se han analizado muestras de vapor condensado (fase acuosa) y agua separada de los fluidos geotérmicos. Esta diferencia en el tipo de muestra, también denota que se hayan encontrado una gran cantidad de poliaromáticos en los fluidos del CGLH, a diferencia de los estudios mencionados. Kompanichenko et al. (2016) también identificaron un número menor de aromáticos termogénicos (9) al analizar vapor condensado de pozos geotérmicos en el campo de Mutnovskii y la caldera Uzon, por lo que se infiere que los aromáticos así como otros compuestos que generalmente tienen una baja solubilidad en agua, podrían movilizarse principalmente por medio de los gases en estado supercrítico (CH_4 , arriba de -82°C y CO_2 arriba de 31°C) del sistema (Simoneit, 1993). Es posible también que la producción de aromáticos se vea disminuida por la rápida transformación a poliaromáticos al estar expuestos a las altas temperaturas y la presencia de catalizadores minerales en el CGLH. El alto contenido de azufre y H_2S influye en la presencia de aromáticos; cuando existan altas cantidades de estas sustancias los aromáticos dominantes serán los de menor peso molecular y menor grado de alquilación o con menores grupos funcionales, ya que el azufre contribuye en la separación de los sustituyentes altamente reactivos de los aromáticos (Konn et al., 2011). Este proceso ocurre en los fluidos del CGLH ya que la presencia de COrgs con azufre y H_2S es típico del campo geotérmico y se confirma con la presencia de aromáticos con pocas ramificaciones y la baja abundancia de los aromáticos la cual puede estar influenciada por la

interacción con el gas H_2S y el azufre. A pesar de su alta estabilidad, los aromáticos también son degradados, aunque con menor posibilidad respecto a los alcanos. En un sistema hidrotermal los aromáticos también pueden ser degradados por la adición de calor, sin embargo, son tan estables que en el caso de que sus sustituyentes se desprendan de la estructura (por ser muy reactivos), el anillo aromático no es afectado conservando así la aromaticidad del compuesto y por lo tanto su estabilidad. En experimentos de laboratorio han demostrado que a altas presiones (100 Mpa) y temperaturas como los $300^\circ C$, los aromáticos se mantienen sin reaccionar (Konn et al., 2011; Tassi et al., 2015; Kompanichenko et al., 2016). Si llegara a ocurrir la degradación térmica de aromáticos estos podrían ser transformados a poliaromáticos o degradados a alquenos (Welhan, 1988). Por otro lado, las bacterias reductoras de sulfato oxidan a los aromáticos transformándolos a fenoles o a ácidos carboxílicos (Logeshwaran et al., 2018), pero la biodegradación de los compuestos aromáticos y poliaromáticos no es posible en un ambiente con temperaturas mayores a los $200^\circ C$ (Tassi et al., 2015), como en los fluidos del CGLH. Entonces la ocurrencia de aromáticos podría señalar procesos de termogénesis (re-síntesis) por degradación de materia orgánica presente en el sistema de geotérmico de Los Humeros. El estireno y el etilbenceno pueden también provenir de la degradación de los plásticos utilizados durante el muestreo o de actividades antropogénicas. Se infiere que los aromáticos presentes en el CGLH son producidos por termogénesis.

4.8.2 Reacciones, movilidad y fuentes de aromáticos en fluidos no hidrotermales

La presencia de aromáticos en el CGHL es detectada gracias a la interacción de estos compuestos con el agua y los gases geotérmicos (CH_4 y CO_2) en estado supercrítico que se vuelven solventes orgánicos a condiciones hidrotermales debido a que así se incrementa su solubilidad (solubilidad relativa) mejorando la movilización (Simoneit, 1993), desde su origen profundo hasta la superficie. Las aguas naturales contienen fracciones de materia orgánica (como el Carbono Orgánico Particulado, COP; Carbono Orgánico Disuelto, COD) de diferente composición (Gioia et al., 2011) lo que le brinda la capacidad para mejorar la solubilidad relativa de COrgs hidrofóbicos como los aromáticos. Normalmente, la materia orgánica es una mezcla de componentes hidrofílicos e hidrofóbicos que tiene diferentes polaridades, es por eso que los COrgs que interaccionan con aguas naturales pueden quedar relativamente retenidos en ésta, dependiendo de su afinidad a los diferentes componentes. Durante el transporte de los COrgs, algunos se irán empobreciendo o

enriqueciendo hasta el acuífero de destino dependiendo de su afinidad a sedimentos o materiales enriquecidos con materia orgánica. Debido a que los aromáticos comparados con los alcanos tienden a tener una mayor solubilidad relativa (Simoneit, 1993), tomando en cuenta que la solubilidad mejora con el contenido mixto de la materia orgánica en el agua, así como por los gases en estado supercrítico (CH_4 y CO_2), es de esperarse que aromáticos como el benceno, xileno (bencenos con dos grupos metilo) y etilbenceno tengan una mejor movilización o distribución en las áreas influenciadas hidrotermalmente. (Jiménez y Marín, 2005) Estos compuestos se encuentran presentes en los fluidos del CGLH y en las aguas subterráneas que recargan al sistema, esto significa que el agua subterránea probablemente recibe un aporte de aromáticos termogénicos originados en el CGLH. Otro modo de distribución de los compuestos, puede ser por arrastre por corrientes de lluvia hasta su destino, en el agua subterránea, a donde llegarían por percolación a través del suelo. Otra explicación más de la presencia de los aromáticos en las aguas subterráneas, podría ser que, las actividades que se realizan en la superficie del área de los acuíferos pueden afectar directamente la composición de sus aguas, pues son una fuente de sustancias derivadas de productos agrícolas, detergentes, pesticidas, entre otros. Las reacciones que pueden ocurrir en las aguas subterráneas y de los mares son de oxidación de aromáticos y biodegradación por encontrarse en zonas someras con mayor contenido de oxígeno disponible; sin embargo, no se espera la degradación de aromáticos en un medio con temperaturas menores a las de los fluidos geotérmicos por su estabilidad de estos compuestos.

4.8.2.1 Reacciones y fuentes de aromáticos en mares

En el agua del maar Atexcac solo se encuentra presente el aromático estireno, con el 2.1% del contenido de COrgs, la contribución aromática en los mares no es elevada. El maar de Atexcac es una zona de descarga, porque se encuentra a una altitud menor que los sitios muestreados en el acuífero de Libres-Oriental. Por esto se asume que el estireno es un compuesto persistente y parece ser continuamente acarreado por el agua subterránea y aportado finalmente al agua del maar, pues este compuesto es ubicuo en los acuíferos y en los fluidos del CGLH analizados. Su origen puede ser antropogénico. Es posible que el estireno tenga el mismo origen que en el CGLH, por degradación de plásticos in situ o por el material de muestreo. Se infiere que el aromático presente en el maar de Atexcac puede ser de origen antropogénico y no proviene de la actividad del CGLH.

4.8.2.2 Reacciones y fuentes de aromáticos en el acuífero de Perote-Zalayeta

En el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta hay xilenos que son parte del grupo de BTEX, compuestos derivados del petróleo que en el CGLH han sido identificados como aromáticos termogénicos, por lo que es posible que estos provengan del CGLH. También hay otros xilenos como el 1,2,3,4- y 1,2,3,5- Tetrametilbenceno, que no se encuentran en los fluidos geotérmicos, pero podrían ser derivados de los aromáticos termogénicos, pues han sido reportados en ambientes hidrotermales (Tassi et al., 2009; Tassi et al., 2015; Kompanichenko et al., 2016). También pueden ser derivados de las actividades antropogénicas, ya que son componentes de disolventes, gasolina y productos de uso agrícola como insecticidas. El estireno es un compuesto ubicuo en el área de Perote-Zalayeta, el CGLH y Libres-Oriental; este es un derivado del poliestireno, y el etilbenceno es un derivado del estireno; siguiendo este camino de degradación, se podría inferir que en la muestra 60, en Perote, existe un aporte hidrotermal que contribuye con estireno y etilbenceno producido o derivado, pues es el único sitio fuera de la caldera con etilbenceno y un alto contenido relativo de estireno (35.8%); pero también puede estar ocurriendo la biodegradación del estireno antropogénico, por bacterias en el sitio. Otro aromático de origen antropogénico presente es el fenol, un compuesto oxidado utilizado en la producción de biocidas; su ocurrencia también puede suceder por reacción de biodegradación, la hidroxilación, que es una reacción de oxidación donde un aromático recibe al radical hidroxilo (-OH) (Tassi et al., 2015). Se infiere que el origen de los aromáticos en este acuífero puede ser mixto, compuesto por una fuente de aromáticos termogénicos (CGLH) y otra antropogénica.

4.8.2.3 Reacciones y fuentes de aromáticos en el acuífero de Libres-Oriental

En el acuífero de Libres-Oriental también hay compuestos del grupo BTEX que son parte de la composición termogénica de los fluidos del CGLH, como el estireno, xilenos y el 1,2,4-Trimetilbenceno. Este último compuesto, además de ser un componente antropogénico también puede ser indicador de la destrucción de organismos o plantas. El 1,2,3,5-Tetrametilbenceno, reportado en estudios hidrotermales se encuentra presente en este acuífero, así que su origen termal no se descarta. En el acuífero de Libres-Oriental existen problemas de contaminación por el alto impacto de la agricultura y ganadería en la zona. Estas actividades aportan agroquímicos,

detergentes y desechos pudiendo contribuir con parte de los compuestos orgánicos identificados en este trabajo (Jiménez y Marín, 2005). El aporte de agroquímicos también es de esperarse en el acuífero de Perote-Zalayeta por que se realizan las mismas actividades antes mencionadas. El origen de los aromáticos en este acuífero puede ser mixto, compuesto por una fuente termogénica y otra antropogénica. Se infiere que el origen de los aromáticos en el acuífero de Libres-Oriental puede ser mixto, compuesto por una fuente de aromáticos termogénicos (CGLH) y otra antropogénica.

En general, la familia de los aromáticos en los acuíferos tuvo un contenido relativo promedio muy parecido a los fluidos del CGLH (14.8%); 13.58% en Perote-Zalayeta y 9.07% en Libres-Oriental por lo que es posible que el mayor contenido de aromáticos corresponda a la misma fuente y que las pequeñas variaciones en el porcentaje, se deban al impacto por la agricultura y por procesos de dilución en los acuíferos, principalmente en Libres-Oriental. Ya que los aromáticos son relativamente solubles en agua, pueden ser fácilmente transportados por medio de sustancias naturales disueltas y particuladas y también son muy estables, por lo que pueden llegar al acuífero, se infiere que existe un aporte termal en los acuíferos; sin embargo no se descarta un aporte antropogénico, principalmente porque los aromáticos son utilizados en productos agroquímicos y las descargas del agua de riego contribuye a la percolación de compuestos, por lo que el origen de los aromáticos en las aguas subterráneas es mixto.

4.8.3 Reacciones y fuentes de poliaromáticos en el CGLH

Al igual que los aromáticos, los poliaromáticos tienen una alta estabilidad química y su solubilidad se incrementa en el agua cerca del estado supercrítico (Simoneit, 1993). Los poliaromáticos cuentan con una alta resistencia a la biodegradación, por lo que son muy persistentes en el ambiente (Brito et al., 2014). Los poliaromáticos producidos termogénicamente poseen mayor resistencia a la degradación que los derivados de petróleo sin alteración termal (Bouloubassi, 2001). Según Morrison y Boyd (1997), los poliaromáticos no son sintetizados por seres vivos y solo pueden ser el producto de procesos abióticos como las combustiones incompletas. Estas reacciones ocurren cuando la disponibilidad del oxígeno es limitada o nula por lo que la oxidación (combustión) cesa; esta condición ocurre en los sistemas hidrotermales ya que la disponibilidad del oxígeno libre en profundidad es limitada (Tassi et al., 2015). Los procesos de combustión incompleta y pirólisis

pueden producir poliaromáticos antropogénicos, esto ocurre típicamente en zonas con poblados donde se utilizan medios de transporte que funcionen con combustibles y durante esos procesos se producen poliaromáticos con grupos funcionales añadidos de alto peso molecular (>178 m/z) (Bouloubassi et al., 2001). En un sistema hidrotermal como el CGLH, los procesos de combustión y pirólisis pueden ocurrir por la interacción de fluidos termales con fuentes fósiles (termogénesis). Simoneit (1993) dice que los alcanos son el producto de la reducción de materia orgánica y su predominancia en una composición química se debe al inicio de alteración hidrotermal a bajas temperaturas, mientras que los poliaromáticos son productos de oxidación de materia orgánica y su predominancia indica que la alteración hidrotermal comienza a altas temperaturas. Las condiciones reductoras (-250 mV) también pueden favorecer la producción de poliaromáticos Bouloubassi et al. (2001). La presencia de poliaromáticos alquilados y no alquilados indica un origen a altas temperaturas ($>250^{\circ}\text{C}$) (Simoneit et al. 2009), por lo que su presencia como la familia dominante en el CGLH coincide con el hecho de que en el yacimiento se producen fluidos de temperaturas superiores a los 250°C . Los poliaromáticos fenantreno y metilfluorenos son indicadores de un origen a altas temperaturas (McCollom et al., 2015), en el CGLH estos compuestos se encuentran disueltos en los fluidos de las muestras 18 (pozo H-9), 43 (pozo H-45), 44 (Pozo H-50) y 45 (H-39), por lo que al menos en estos sitios las temperaturas de ocurrencia de COrgs superan los 300°C y pueden encontrarse a más de 340°C de acuerdo al punto de ebullición de estos compuestos. Entre los fluidos calientes analizados por Kompanichenko et. al (2016) la predominancia de las familias de los poliaromáticos y aromáticos fue observada en un pozo geotérmico y un manantial caliente (temperaturas de 175 y 95°C respectivamente). También encontraron al naftaleno y fenantreno como los poliaromáticos de mayor abundancia. Bouloubassi et al. (2001) y McCollom et al. (2015) indican que el fenantreno, perileno, fluoreno y fluoranteno son indicadores de pirólisis y termogénesis y estos poliaromáticos termogénicos son parte de la composición de los fluidos del CGLH y apoyan la interpretación de un origen por termogénesis de los poliaromáticos en el campo. El origen termogénico de los poliaromáticos en el yacimiento es posible por la temperatura del sistema y presencia de rocas sedimentarias sobre el basamento de la zona las cuales, podrían aportar materia orgánica. Los procesos de combustión incompleta podrían llevarse a cabo por la exposición a las condiciones oxidantes como las del vapor condensado mientras que, en el agua separada se espera la presencia dominante de alcanos; pero como las condiciones reductoras también favorecerían la producción de poliaromáticos, no se descarta su generación en los sitios con mayor producción de agua. También la transformación de compuestos

aromáticos a poliaromáticos debe estar ocurriendo. Si el origen por procesos termogénicos no fuera el caso, entonces se observaría una abundancia creciente de poliaromáticos alquilados lo cual no ocurre en los fluidos del CGLH. Los poliaromáticos en general son dominantes (contenido relativo de 27.43% en promedio) y presentan en promedio un empobrecimiento de poliaromáticos alquilados y predominancia de poliaromáticos no alquilados, los cuales no son típicos de fuentes como el petróleo, pero si son ubicuos en el material alterado a altas temperaturas. Se infiere que la dominancia de poliaromáticos y de aromáticos en los fluidos del CGLH se debe a la exposición a altas temperaturas de posiblemente materia orgánica y también a la alta estabilidad de estos compuestos para ser degradados o transformados, en comparación con los compuestos alifáticos, cicloalcanos y oxigenados presentes principalmente porque tanto el vapor condensado como el agua separada cuentan con las condiciones de generación de poliaromáticos. Se descarta el aporte antropogénico porque los compuestos poliaromáticos sin grupos funcionales (13) tuvieron mayor abundancia que poliaromáticos de alto peso molecular con grupos funcionales (2). Se infiere que el origen de los poliaromáticos presentes en el CGLH es termogénico y los poliaromáticos ocurren a altas temperaturas.

4.8.4 Reacciones y fuentes de poliaromáticos en fluidos no hidrotermales

Los poliaromáticos no fueron detectados ni en las aguas subterráneas, ni en los mares. La ausencia de poliaromáticos puede deberse a que su solubilidad en agua es muy baja o nula. Aunque se hubiera esperado su presencia, ya que, en las condiciones hidrotermales, las altas temperaturas incrementan su solubilidad y ayudan a que estos sean movilizados de la roca en la que se encuentren. Además, los gases hidrotermales en estado supercrítico que se comportan como solventes orgánicos, solubilizan a los poliaromáticos y los transportan a la superficie y a las zonas de destino a las que los gases se desplacen al suelo o a las aguas de acuíferos. Sin embargo, conforme la temperatura disminuye, la solubilidad relativa de los poliaromáticos disminuirá por lo que quedarán sorbidos en los sedimentos o adheridos a las paredes de las rocas de los acuíferos por su hidrofobicidad y afinidad a la acumulación en estos. El desplazamiento de los compuestos orgánicos también depende en general de la química y permeabilidad del suelo, tamaño de grano de sedimentos y contenido de materia orgánica (Brito et al., 2014), pero este es un tema aparte al objetivo de este trabajo, por lo que no se abundará en ello. La ausencia de poliaromáticos también

puede haber ocurrido por limitaciones propias del método analítico, al poder encontrarse en muy bajas abundancias. Se infiere que la ausencia de poliaromáticos en las muestras de agua subterránea y de mares se debe a que estos compuestos son retenidos en los sedimentos por procesos de sorción debido a su baja solubilidad.

En resumen, tomando en cuenta que las familias de los aromáticos y poliaromáticos fueron las dominantes en los fluidos geotérmicos, se puede considerar que los aromáticos y poliaromáticos alquilados presentes deben ser de un origen termogénico, producto de reacciones catalíticas que involucran materia orgánica remanente en rocas profundas y un periodo prolongado de exposición a altas temperaturas. Las reacciones termogénicas deben estar ocurriendo a profundidad y al menos a 270°C, pudiendo superar los 400°C. Esto se infiere por el hecho de que los poliaromáticos son parte de la composición de los fluidos y entre estos se encuentra el pireno, un poliaromático pesado disuelto en el vapor condensado gracias a la interacción con agua y gases en estado crítico para transportarlo. El hecho de que los poliaromáticos no se encuentren en las aguas de los acuíferos, no es suficiente para descartar un aporte hidrotermal (aunque su presencia realmente no es deseable, por su elevada toxicidad). Harían falta estudios de suelo para comprobar su posible desplazamiento y acumulación, ya que estos compuestos tienen más afinidad a los sedimentos, así como también sería recomendable el uso de estándares de referencia. Por su alta solubilidad relativa y estabilidad, y por lo tanto fácil distribución, la familia de los aromáticos es de interés para una investigación con mayor detalle para la búsqueda de trazadores orgánicos de actividad hidrotermal (geoindicadores).

4.9 Alcanos

Los alcanos forman parte de una agrupación general llamada Hidrocarburos (HCs) en la cual también se encuentran las familias de los compuestos aromáticos y poliaromáticos que no incluyen heteroátomos en sus moléculas. Generalmente los HCs tienen una alta estabilidad química y propiedades hidrofóbicas por lo que pueden permanecer acumulados por largos tiempos geológicos y a su vez poseen una alta capacidad para ser distribuidos en el ambiente (Bouloubassi et al. 2001). Poturay (2017) reconoció a los alcanos como una familia de marcadores geoquímicos que se pueden mantener estables químicamente durante procesos de sedimentación y diagénesis, y por un largo periodo de tiempo geológico (Shulga et al., 2010). Como se ha explicado en el capítulo 1, los

compuestos orgánicos pueden tener un origen biogénico, abiogénico, por termogénesis o mixto. Dentro del origen abiogénico no hidrotermal se encuentra el aporte de compuestos por actividades antropogénicas. La presencia de una o varias familias puede utilizarse para realizar una aproximación al posible tipo de fuente que aporta los compuestos orgánicos al sitio de estudio o a los procesos que pueden influir en la composición de los fluidos. Las descargas domésticas, industriales, de desechos o por tratamiento de aguas residuales en los ríos o corrientes de agua, así como la quema al aire libre introducen al ambiente compuestos orgánicos de origen antropogénico. Otras fuentes antropogénicas son los productos generados por el uso de vehículos, las actividades de transporte de combustibles y los derrames accidentales (Bouloubassi et al., 2001). Entre las fuentes biogénicas que producen alcanos están las bacterias, plantas y algas (Shulga et al., 2010; Kompanichenko et al., 2016). Los alcanos heptadecano (C_{17}), nonadecano (C_{19}), eicosano (C_{20}) y tetracosano (C_{24}) son marcadores de actividad biogénica. El heptacosano (C_{27}), nonacosano (C_{29}), hentriacontano (C_{31}), tritiracontano (C_{33}) son indicadores de fuentes biogénicas terrestres, en específico, los alcanos con alto peso molecular con número de átomos impar son característicos de la cera de plantas (Bouloubassi et al., 2001): el tricosano (C_{23}), pentacosano (C_{25}), C_{27} , y C_{31} son característicos de las plantas terrestres (Waples, 1985). El heptadecano (C_{17}) o el docosano (C_{22}) son biomarcadores de restos de lípidos de algas marinas o plantas terrestres. Se puede utilizar el $C_{máx}$ (alcano con el máximo valor en contenido de los alcanos en una muestra) en la distribución molecular para conocer la fuente de los alcanos (Waples, 1985). La actividad de bacterias se caracteriza por la presencia de un $C_{máx}$ en el alcano hexadecano (C_{16}), ya que este compuesto es típico en la composición de las bacterias (Kompanichenko et al., 2016).

Dado que en un sistema hidrotermal como el de Los Humeros, la temperatura supera la temperatura máxima a la que un organismo puede sobrevivir, esto es, a alrededor de 120°C (Kompanichenko et al., 2016) no se espera la presencia de compuestos producidos por actividad biológica. Sin embargo, la composición de la materia orgánica la cual está compuesta por restos de organismos que ya no tienen vida puede sufrir procesos de termogénesis. En caso de que se encuentre presente, la materia orgánica puede estar alojada en las capas de rocas. Durante la termogénesis, la materia orgánica contenida en una capa geológica sufre una alteración termal y los enlaces de moléculas orgánicas se rompen y se transforman en moléculas más pequeñas quedando las más resistentes al efecto de la temperatura. Por ejemplo, en el caso de los ácidos grasos y alcoholes estos pueden terminar transformándose en alcanos por medio de reacciones de termogénesis (Waples, 1985). El

proceso de termogénesis en el CGLH podría estar favorecido por la presencia de rocas sedimentarias que descansan sobre el basamento de la región ya que estas rocas pueden contener remanentes de materia orgánica. Por otro lado, en caso de tratarse de abiogénesis, las rocas sedimentarias pueden donar carbono para la producción de COrgs, en conjunto con la disponibilidad de agua, las altas presiones y temperaturas. En el caso de las fuentes abiogénicas los hidrocarburos abiogénicos producidos por la reacción de Fischer-Tropsch, generalmente tienen una firma clara en su distribución molecular; esta es la distribución Anderson–Schulz–Flory (distribución ASF). La distribución ASF está representada por un máximo contenido en los alcanos de menor peso molecular y un empobrecimiento consecutivo en el contenido de los alcanos de mayor peso molecular, observándose una pendiente suave conforme incrementa el número de átomos de carbono en los alcanos (Poturay y Kompanichenko, 2019). Esto no puede observarse en las muestras. Los COrgs abiogénicos también pueden ocurrir a partir de la interacción de fluidos hidrotermales con rocas carbonatadas (Kutcherov y Kolesnikov, 2013). (Kutcherov y Kolesnikov, 2013) mencionan que los hidrocarburos abiogénicos pueden generarse en zonas de alta temperatura y presión mientras existan donadores de carbono, de hidrógeno y catalizadores que aceleren las reacciones, como el hierro (Fe). Las rocas carbonatadas, el carbono y el CO₂ son ejemplos de donadores de carbono. También la existencia de minerales con el grupo hidroxilo contribuyen a la producción de COrgs abiogénicos. En los Humeros se cumplen las condiciones necesarias para la producción de COrgs abiogénicos; el CO₂, la calcita son donadores de carbono, el agua puede contribuir con hidrógeno y en el yacimiento existe el catalizador de hierro. Una vez producidos, o durante su producción los compuestos pueden sufrir transformaciones en su estructura. Estas reacciones implican el reacomodo de los elementos en la estructura de los compuestos orgánicos, cambios en los grupos funcionales, pérdida de grupos funcionales o adición de otros. A pesar de ser compuestos muy estables químicamente los alcanos de bajo peso molecular son propensos a las reacciones de transformación como la degradación bacteriana si estos son expuestos, ya que los microorganismos prefieren consumir las moléculas pequeñas. En un ambiente con la presencia de agua o hidrógeno los alcanos pueden ser el producto de una reacción entre el agua y ácidos grasos (hidrólisis lipídica) (Shulga et al., 2010) o por la adición del hidrógeno (reducción) a las moléculas de ácidos grasos de cadena larga y alcoholes (hidrogenación) donde se producen alcanos con número de alcanos par; los alquenos, son altamente reactivos y también pueden ser reducidos a alcanos (Waples, 1985). También la degradación de un compuesto orgánico por la pérdida del grupo funcional carboxilo (-COOH) por la exposición a altas temperaturas

(descarboxilación) puede terminar en la producción de alcanos y la liberación de CO_2 , en esta reacción de transformación el alcano producto de la descarboxilación tendrá un número de átomos de carbono menos que el del ácido carboxílico predecesor (Kompanichenko et al., 2016). En nuestro trabajo no encontramos ácidos carboxílicos probablemente porque pudieron haber sido reducidos a alcanos al exponerse a las altas temperaturas que se presentan en el sistema geotérmico de Los Hornos ($>300^\circ\text{C}$); o porque estos se encuentran a concentraciones más bajas de lo que la metodología desarrollada puede ser capaz de detectar (ver en subtema discusión metodología). En el caso de que los ácidos carboxílicos presentes en los fluidos del CGLH hayan degradado, se infiere que originalmente pertenecían a la fracción de C_9 - C_{19} . Entre los ácidos carboxílicos precursores de los alcanos presentes en las muestras, el ácido nonadecanoico (C_{19}) ha sido reportado en los fluidos de los sistemas hidrotermales de Lost City y Rainbow y del campo geotérmico de Dachnyi en Mutnovskii (Konn et al., 2009; Kompanichenko et al., 2016).

En este trabajo se utilizaron diferentes criterios para inferir la posible fuente dominante de alcanos en el CGLH, así como en las aguas subterráneas y aguas de mares analizadas: la distribución molecular de los alcanos; el alcano con el mayor contenido ($\text{C}_{\text{máx}}$); la predominancia de los alcanos con número de carbonos par o impar; y el índice de preferencia del carbono. Observando la distribución molecular de los alcanos se pueden identificar “firmas” con un número determinado de átomos de carbono que indican las fuentes de aporte de alcanos. Con el $\text{C}_{\text{máx}}$ se puede determinar que fuente es la de mayor aporte, en caso de que el origen de los alcanos sea mixto ya que los compuestos con el contenido máximo ($\text{C}_{\text{máx}}$) sugieren el dominio de una determinada fuente de COrgs, por ejemplo, las bacterias o plantas (Poturay, 2019). En general, en los fluidos analizados en este trabajo se encuentran disueltos alcanos principalmente de bajo peso molecular ($<\text{C}_{22}$, Poturay, 2019) y con un número de átomos de carbono par con 10 hasta 22 carbonos, y de la fracción de alto peso molecular el tetracosano con 24 carbonos (C_{24}) es el único identificado (ver tabla 8, sección 3.2). Los alcanos de bajo peso molecular y con número de átomos de carbono par son los más ubicuos en las aguas subterráneas y aguas de mares de la región, principalmente el decano (C_{10}) al tener el mayor número de frecuencia de identificación y contenido relativo en las muestras. En el caso de los alcanos impares, el tridecano (C_{13}) es el único presente en los fluidos de la región. Estos hallazgos coinciden con estudios en zonas con actividad hidrotermal como los de Konn et al. (2009), Tassi et al. (2009), Poturay (2017) quienes han reportado la presencia de alcanos con número de carbono par e impar incluyendo la fracción C_{10} a C_{24} en fluidos de sistemas hidrotermales ubicados

en la dorsal mesoatlántica (Rainbow y Lost City), en fumarolas del volcán el Chichón en México, y en aguas de pozos geotérmicos del campo Annenskii en Khabarovsk, respectivamente. Otros estudios además han reportado una mayor variedad de alcanos de alto peso molecular que el que se reporta en este estudio, tal es el caso de los estudios de Kompanichenko et al. (2016) y Poturay y Kompanichenko (2019), en donde se presentaron alcanos C_{23} - C_{28} de la fracción de alto peso molecular y C_{10} - C_{22} de la de bajo peso molecular siendo esta última fracción la de mayor número de alcanos identificados en los fluidos de pozos geotérmicos del campo de Mutnovskii, en la península de Kamchatka. También en el estudio de Ogihara e Ishiwatari (1998) se identificaron alcanos C_{13} - C_{22} y C_{23} - C_{32} de las fracciones de bajo y alto peso molecular respectivamente, también con un mayor número de alcanos pares identificados al analizar nódulos de fosforita de una zona alterada hidrotermalmente. En muestras de depósitos minerales hidrotermales en los campos de Rainbow, Lost City y Broken Spur (en dorsal mesoatlántica) se lograron identificar alcanos con un número superior de átomos de carbono de hasta 35 carbonos ($C_{35}H_{72}$, pentatriacontano) (Shulga et al., 2010).

A continuación, se discuten los resultados del análisis de COrgs en los fluidos muestreados utilizando el método de distribución molecular de alcanos y el IPC.

4.9.1 Distribución molecular de alcanos en CGLH

En el CGLH existe un empobrecimiento de alcanos puesto que los fluidos geotérmicos del CGLH contienen disueltos alcanos de bajo peso molecular ($<C_{22}$) y con número de átomos de carbono par. Solo el tridecano (C_{13}) es el alcano con un número de átomos de carbono impar que forma parte de la composición orgánica de los fluidos. El decano (C_{10}) es el alcano con mayor abundancia y frecuencia en las muestras. Se presentaron alcanos volátiles y semivolátiles de la fracción par C_{10} a C_{18} y únicamente el tridecano C_{13} como alcano impar. El vapor condensado de los pozos geotérmicos del CGLH parece solo estar compuesto por un bajo contenido relativo de decano (C_{10}) como se observa en las muestras 18 y 40 (pozo H-9 y H-31 respectivamente) que tienen un contenido relativo entre 3.4 y 1.4% respectivamente (Figura 66, muestras 18 Y 40, anexo 7). Esta distribución molecular unimodal con un solo alcano par de bajo peso molecular presente, es un indicador del origen abiogénico o termogénico de los alcanos en el sistema geotérmico de Los Humeros; ya que, el

decano es un alcano con átomos de carbono par (C_{10}) señalado como atípico de seres vivos según Poturay y Kompanichenko (2019), y al ser de bajo peso molecular así como el “predominante” en la composición de los alcanos, también apoya la idea de un origen no relacionado con actividad biogénica (Kompanichenko et al., 2016). La similitud en la composición de las muestras puede deberse a que se encuentran geográficamente cercanas. En el caso de las muestras de los pozos geotérmicos H-49 y H-7 (muestras 16 y 42 respectivamente), estas tienen una composición más variada, pero a pesar de encontrarse geográficamente cercanas, estas muestras tuvieron una composición parcialmente diferente entre sí. Considerando las firmas de alcanos identificadas como fuentes abiogénicas o biogénicas se puede observar una distribución molecular bimodal en los alcanos de ambas muestras debido a que se presentan alcanos indicadores de dos fuentes diferentes con un contenido relativo máximo ($C_{m\acute{a}x}$) (Figura 66, muestras 16 y 42, anexo 7): el decano C_{10} y el octadecano (C_{18}) en la muestra 16; el C_{10} y el tridecano (C_{13}) en la muestra 42. El C_{10} presente en ambas muestras no corresponde a una fuente biogénica y de mismo modo el dodecano (C_{12}) presente en la muestra 42 en conjunto con el C_{10} indican un aporte abiogénico, pues forma parte de la firma de alcanos (C_{10} , C_{12} y C_{14}) que Poturay y Kompanichenko (2019) reconocen como atípica en la biogénesis. La presencia del C_{13} apoya la idea de un aporte relacionado con la biogénesis ya que los alcanos con un número de átomos de carbono impar son considerados indicadores de actividad biogénica (plantas, bacterias, microorganismos hipertermófilos), y los alcanos pares hexadecano (C_{16}) y octadecano (C_{18}) en conjunto con el C_{13} conforman una firma de la actividad bacteriana (Kompanichenko et al., 2016; Kompanichenko, 2017; Poturay y Kompanichenko, 2019). La posición del C_{18} como un $C_{m\acute{a}x}$ también puede ser indicador de un aporte por microorganismos bentónicos (Huang et al., 2018). Sin embargo, debido a las altas temperaturas del sistema geotérmico de Los Humeros, la actividad bacteriana puede descartarse como fuente de compuestos orgánicos, por lo que el origen de esta familia debe ser por transformación termocatalítica (termogénesis) de la materia orgánica preexistente alojada en las rocas que los conforman. Se podría afirmar que en el CGLH se producen alcanos a partir de procesos de pirólisis y combustión que involucran la transformación de la materia orgánica remanente en rocas del sistema geotérmico de Los Humeros (termogénesis) y por abiogénesis a partir de la interacción de fluidos magmáticos con el agua y las rocas del sistema. El origen abiogénico de compuestos como los alcanos en el CGLH también es apoyado por la presencia de donadores de carbono, como la calcita y el CO_2 , el hierro como catalizador, agua y por las altas temperaturas del reservorio del CGLH, los cuales son

necesarios para que ocurra la abiogénesis (Kutcherov y Kolesnikov, 2013). Se infiere que el origen de los alcanos en el CGLH es mixto, compuesto por alcanos de origen termogénico y abiogénico.

Sin embargo, hace falta más investigación para comprobar tales orígenes puesto que para determinar un origen abiogénico es necesario comprobar que se producen fracciones de alcanos pares e impares sin una predominancia entre estas, pues naturalmente no existe una composición única de alcanos pares o de impares sin la presencia de una u otra (Mccollom et al., 2015). Como no se identificaron alcanos con número de átomos de carbono impar y alto peso molecular se descarta el aporte de plantas o fuentes biogénicas terrestres en el sistema geotérmico de Los Humeros (Waples, 1985; Bouloubassi et al., 2011).

4.9.2 Distribución molecular de alcanos en los maares

En el agua de los maares de Alchichica y Atexcac se encuentran disueltos los alcanos de la fracción par C_{10} a C_{16} incluyendo a los alcanos dodecano (C_{12}) y tetradecano (C_{14}), los cuales son atípicos de seres vivos, a diferencia del agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental que los recarga en la cual el C_{12} y C_{14} no figuran en su composición química. Se puede asumir que estos alcanos pueden ser característicos del agua de los maares. Ambos maares tienen una distribución molecular y contenido relativo similar, con excepción de que en el agua del maar Atexcac (muestra 3) se encuentra disuelto el dodecano (C_{12}) (Figura 66, anexo7). Considerando los alcanos C_{10} a C_{14} como una firma no biogénica en las aguas de los maares, el principal aporte de alcanos puede entonces no ser de origen biogénico ya que alrededor del 30% de la composición orgánica del agua del maar Alchichica y del 25% del agua de Atexcac corresponde a alcanos que no son un producto típico de seres vivos (Poturay y Kompanichenko 2019), siendo el agua del maar de Alchichica dominada únicamente por alcanos no biogénicos mientras que en el agua del maar de Atexcac apenas el 1.7% de su composición corresponde a un alcano biogénico derivado de bacterias. Pero estas aguas están ampliamente expuestas a los aportes biogénicos porque son el hábitat de organismos y microorganismos como algunas especies de salamandras o ajolotes, peces, especies planctónicas, bacterias y cianobacterias, entre otras (CONABIO, 2011), por lo que los alcanos C_{12} y C_{14} disueltos únicamente en las aguas de los maares y el C_{16} pueden ser principalmente el producto de la actividad biogénica de algunas especies mencionadas o de su propia composición o al menos este hecho es

lo que se espera, como en el caso de Poturay y Kompanichenko (2019) quienes determinaron un aporte biogénico con un predominio de alcanos de bajo peso molecular en el agua de un manantial ya que este era el hábitat de especies termófilas y planctónicas. Además, el origen biogénico de los compuestos disueltos en estas aguas es evidente, respaldado por la presencia de las familias de los alcoholes, aldehídos, alquenos y terpenos que son indicadores de actividad biológica (Tassi et al., 2009; Kompanichenko et al., 2016). Considerando al C_{10} como alcano no biogénico, el contenido relativo de los alcanos disueltos en las aguas, indica que el mayor aporte sigue siendo abiogénico o termogénico (C_{10}), con un 23.5% para Alchichica y 19% en Atexcac. Mientras que el biogénico (alcanos C_{12} , C_{14} y C_{16}) es el de menor aporte según los resultados de este estudio, al tener el agua 6.6% de alcanos biogénicos en Alchichica un y un 7.5% en Atexcac. Por lo tanto, el origen de los alcanos es mixto. Debido a que los maares están expuestos a aportes superficiales, tanto meteóricos como por volátiles transportados atmosféricamente y depositados, así como al aporte de los organismos y microorganismos que habitan en los lagos, es complicado establecer en este trabajo si existe un aporte de COrgs de origen termal del CGLH. Sin embargo, en estudios anteriores ya se ha determinado un aporte termal posiblemente de los volcanes “Derrumbadas” hacia el maar de Atexcac (Vilaclara et al., 1993), por lo que no se descarta el origen abiogénico o termogénico para al menos el C_{10} ; sin olvidar que los compuestos orgánicos también pueden ser aportados por actividades antropogénicas (origen abiogénico no hidrotermal), ya que en el lago de Alchichica se realizan actividades recreacionales. Como no se identificaron alcanos con número de átomos de carbono impar y alto peso molecular se descarta el aporte de alcanos derivados de plantas en las aguas de los maares (Waples, 1985). Se infiere que el origen de los alcanos en los maares es mixto, compuesto por alcanos abiogénicos o termogénicos probablemente provenientes del CGLH o por actividades antropogénicas y por alcanos biogénicos.

4.9.3 Distribución molecular de alcanos en el acuífero de Perote-Zalayeta

En general, el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta contiene disueltos alcanos de bajo peso molecular ($<C_{22}$) y con número de átomos de carbono par, y solo en el agua de este acuífero se encuentra disuelto el alcano de alto peso molecular, tetracosano (C_{24}). El tridecano (C_{13}) es el único alcano con un número de átomos de carbono impar que forma parte de la composición orgánica de esta agua subterránea. El decano (C_{10}) es el alcano con mayor abundancia en las

muestras, con excepción de las muestras 47, 48 y 49 (Figura 69, anexo 7) en las cuales el octadecano (C_{18}) es el alcano de mayor abundancia. La distribución molecular de alcanos es bimodal y los $C_{m\acute{a}x}$ C_{10} y C_{18} , arrojan que en el agua subterránea del acuífero existe un aporte de alcanos abiogénicos o termogénicos del 23%, por la presencia de la firma C_{10} a C_{14} (Poturay y Kompanichenko 2019) cuyo origen podría provenir de los alcanos producidos en el CGLH, y un aporte biogénico del 44.8%, de acuerdo a la presencia de alcanos biogénicos C_{13} , y C_{16} al C_{24} (Shulga et al., 2010; Kompanichenko et al., 2016; Kompanichenko, 2017). Algunos sitios de muestreo parecen tener una influencia puntual (muestras 47 a 49; 15, 21 y 22; Figuras 68 y 69, anexo 7) que se demuestra con los $C_{m\acute{a}x}$ y patrones de distribución (muestras 15, 21, 22, 47, 48, 49, Figuras 68 y 69, anexo 7). El alcano C_{18} es el de mayor contenido relativo en las muestras 47 a 49, por lo que el aporte principal en estos sitios es por productos derivados de la actividad bacteriana (Kompanichenko et al., 2016; Kompanichenko, 2017). Además, solo en las muestras 47 y 49 se encuentra la fracción disuelta C_{22} - C_{24} y es posible que esta fracción de los alcanos sea producida por una misma fuente local. Lo anterior puede explicarse por la cercanía entre los sitios muestreados (Figura 32, capítulo 3). La fracción C_{22} - C_{24} puede indicar un importante aporte biogénico en las muestras o un importante proceso de degradación de materia orgánica en esa zona (Shulga et al., 2010). Es posible que las bacterias que influyen en estas muestras tengan relación con la presencia de hidrocarburos, esto es, que sean bacterias que consuman alcanos ya que el C_{24} es indicador de su presencia según Poturay (2017). La presencia del alcano con número de carbono impar, el tridecano (C_{13}) indica la influencia de actividad bacteriana ya que, para considerarse un aporte por plantas, el peso de los alcanos impares debe ser alto, por ejemplo, con 23 a 31 átomos de carbono (Kompanichenko et al., 2016). El tridecano solo se encuentra disuelto en las muestras 15, 21 y 22 y su distribución molecular arroja un patrón similar entre ellas, en diferente proporción de contenido relativo, por lo que se considera parte de un proceso puntual. Es más probable que su aporte sea por bacterias que por plantas, ya que su peso molecular es bajo. A pesar de que el $C_{m\acute{a}x}$ en las muestras más frecuente fue en general el decano, la comparación de la suma del contenido relativo del aporte abiogénico o termogénico contra el biogénico indica que el agua subterránea de este acuífero está influenciada principalmente por actividades biogénicas de bacterias y degradación de materia orgánica. Como no se identificaron alcanos con número de átomos de carbono impar y alto peso molecular se descarta el aporte de plantas en el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta (Waples, 1985). Por lo que se infiere que el origen de los alcanos es mixto, compuesto por alcanos abiogénicos o termogénicos probablemente provenientes del CGLH y por alcanos biogénicos.

Este trabajo no cuenta con análisis microbiológicos, pero CONABIO (2011) reporta la identificación de varios tipos de bacterias antifúngicas y relacionadas con la agricultura, entre otras por lo que se asume que las actividades antropogénicas como la agricultura, ganadería y pastoreo que se realizan en la zona superficial sobre el área del acuífero, contribuyen a la presencia de microorganismos en el agua subterránea. Además de que la actividad biogénica y de degradación de materia orgánica son dominantes en ambientes poco profundos y con temperaturas menores a 50°C (Tassi et al., 2009) como en el acuífero de Perote-Zalayeta, ubicado a alrededor de 190 m de profundidad.

4.9.4 Distribución molecular de alcanos en el acuífero de Libres-Oriental

En general, en todas las muestras tomadas en la región del acuífero de Libres-Oriental presentan alcanos de bajo peso molecular y un número de átomos de carbono par. Los alcanos presentes se encuentran entre la fracción de C_{10} a C_{20} (eicocosano) y el decano (C_{10}) es el alcano con mayor abundancia y frecuencia en las muestras. El C_{10} es el alcano dominante en la distribución molecular de las muestras de agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental. La muestra 56 y 57 tienen una firma de alcanos similar ya que ambas contienen, aunque ligeramente en diferente proporción a los alcanos C_{10} , C_{16} y C_{18} y esto significa que un mismo proceso local afecta la composición de ambas. Solo en la muestra 36 se identificó al alcano eicosano (C_{20}). Los $C_{máx}$ en estas muestras indican que existen dos fuentes diferentes de alcanos. El agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental presenta una distribución molecular bimodal con un aporte abiogénico o termogénico y uno biogénico, sus $C_{máx}$ corresponden al C_{10} y C_{18} respectivamente, por lo tanto, el origen de los alcanos es mixto. En las aguas de este acuífero se observa la presencia de actividad bacteriana de acuerdo a la firma que indican Poturay y Kompanichenko, 2019 (C_{16} a C_{24}) con la ausencia del tetracosano C_{24} . Shulga et al., 2010 identifican a la firma de C_{16} , C_{18} y C_{20} como característica de microbiota y C_{20} - C_{24} como característica de la degradación de materia orgánica. En el sitio de la muestra 36 que contiene al C_{20} es posible que esté ocurriendo un proceso de descomposición de materia orgánica debido a que la coloración del agua; específicamente en ese sitio tiene una tonalidad amarilla y presenta turbidez. Con el C_{10} como dominante en la composición del agua, se infiere que existe un aporte relacionado con la actividad abiogénica más abundante que el aporte biogénico de acuerdo al segundo $C_{máx}$ (C_{18}) (Kompanichenko et al., 2016; Kompanichenko, 2017), pero realizando la suma del contenido relativo de los alcanos biogénicos (12.2% en promedio) y comparándola con el

contenido relativo del C_{10} como alcano abiogénico o termogénico (8% en promedio) se determina que el principal aporte de alcanos es biogénico. Se infiere que el origen de los alcanos en el acuífero de Libres-Oriental es mixto, compuesto por alcanos abiogénicos o termogénicos probablemente provenientes del CGLH y por alcanos biogénicos.

En este trabajo no se realizaron análisis microbiológicos, sin embargo, CONABIO (2011) reporta la identificación en la zona, de varios tipos de bacterias antifúngicas y microorganismos relacionados con la agricultura, entre, otras; por lo que se asume que las actividades antropogénicas como la agricultura, ganadería y pastoreo que se realizan en la zona superficial sobre el área del acuífero contribuyen a la presencia de bacterias en el agua subterránea, además de que la actividad biogénica y de degradación de materia orgánica son dominantes en ambientes poco profundos y con temperaturas menores a 50°C (Tassi et al., 2009). Este es el caso del acuífero de Libres-Oriental ubicado a alrededor de 190 m de profundidad. Como no se identificaron alcanos con número de átomos de carbono impar y alto peso molecular, se descarta el aporte de alcanos derivados de plantas en el agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental (Waples, 1985).

4.9.5 Índice de preferencia del carbono en el CGLH y en otros sitios hidrotermales

Comparando distribución de alcanos del CGLH con la de otros estudios, Poturay y Kompanichenko (2019) reportaron el contenido relativo de los fluidos de pozos geotérmicos del campo geotérmico de Mutnovskii y del agua producida por un géiser en la caldera de Uzon, obtenido mediante los resultados de la metodología de análisis de tipo SIM; por lo que ellos consideraron la suma total de los compuestos alcanos como el 100% del contenido en la muestra. En este trabajo de tesis no se realizó el análisis tipo SIM, pero para cuestiones de discusión únicamente en este apartado, se utilizó como el 100% a la suma del contenido de alcanos de los fluidos de los pozos geotérmicos del CGLH para el cálculo del contenido relativo como sería en un análisis tipo SIM (Figura 55). Tanto en los fluidos producidos en el CGLH como en los del campo geotérmico de Mutnovskii, el contenido de alcanos de menor peso molecular (C_{10} - C_{14}) es el de mayor proporción con alrededor del 75 y 47%. Esto indica que principalmente los procesos de abiogénesis y termogénesis son los que aportan alcanos debido a las altas temperaturas: 300 - 400°C en el sistema geotérmico de Los Humeros y 95 y 175°C en Mutnovskii. A pesar de coincidir en el contenido de alcanos abiogénicos y los biogénicos

(C₁₆-C₂₄), la firma de la distribución molecular de esta familia en el CGLH es diferente a la de Mutnovskii como se observa en los C_{máx}: C₁₀ y C₁₁ respectivamente y por la presencia de alcanos de alto peso molecular (con hasta 28 carbonos), aunque con un bajo contenido en Mutnovskii. En el caso del géiser en la caldera de Uzon con una temperatura alrededor de los 100 °C, presentó una composición totalmente diferente a la de los fluidos geotérmicos del CGLH y de Mutnovskii. La distribución del contenido relativo en este sitio tuvo valores un poco similares entre alcanos, aun así, hubo un mayor contenido de alcanos en la fracción de alto peso molecular (C₂₃-C₃₀), evidenciando un origen por termogénesis de materia orgánica proveniente de restos de plantas y por la actividad de bacterias y plantas, según reportan los investigadores ya que las rocas de la zona son volcano-sedimentarias y contienen restos de plantas y especies planctónicas. Shulga et al. (2010) también reportan la distribución molecular de los alcanos en sistemas hidrotermales. Ellos solo presentan gráficas del contenido y cromatogramas de los análisis de depósitos minerales provenientes de tres campos hidrotermales marinos (Broken Spur, Lost City y Rainbow); en las gráficas de la distribución molecular y los cromatogramas se observa que la firma para cada sistema es diferente entre sí y diferente también si se compara con la del CGLH (campo geotérmico continental). Los sistemas marinos que evaluaron estuvieron dominados por alcanos de alto peso molecular principalmente, lo cual no ocurrió en la composición de los fluidos del CGLH. Con estos hechos, se determina que al menos los sistemas hidrotermales discutidos en este trabajo tienen una composición orgánica (firma) diferente y esto se debe a que cada sistema está afectado por procesos diferentes y contiene tipos de rocas diferentes. En el caso de los sistemas continentales, la composición y su estudio son aún más complejos por la exposición y contacto de los fluidos hidrotermales con más tipos de rocas como las sedimentarias y contenido de materia orgánica (Welhan, 1988; Shulga et al., 2010), por lo que es importante continuar con una caracterización del sistema geotérmico de Los Humeros para incrementar el conocimiento de la composición orgánica y su origen.

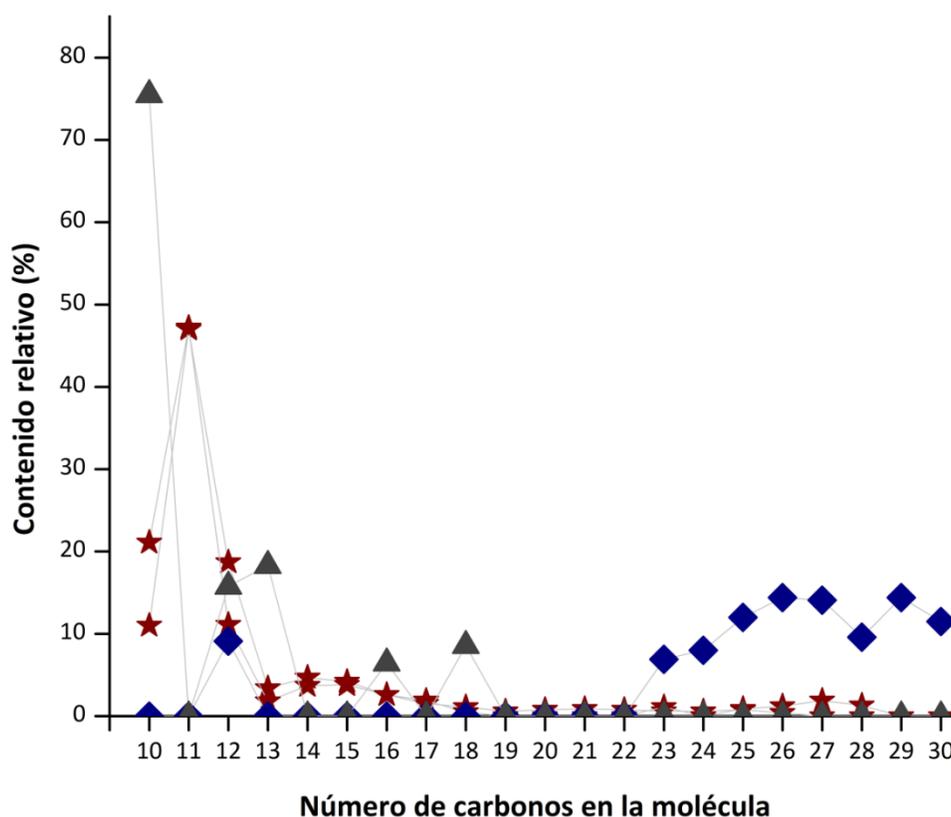


Figura 55. Distribución molecular promedio de alcanos de fluidos geotérmicos del CGLH (triángulos grises); distribución molecular de alcanos de fluidos de pozos geotérmicos del campo geotérmico de Mutnovskii (estrellas guinda; tomado de Poturay y Kompanichenko, 2019); distribución molecular de alcanos de géiser cerca de la caldera de Uzon (rombos azules, tomado de Poturay y Kompanichenko, 2019).

En resumen, la distribución molecular de los alcanos en los fluidos del CGLH, las aguas subterráneas y los maeres demuestra que estos compuestos provienen de diferentes procesos que implican actividades biológicas (principalmente por bacterias) y abiogénicas o termogénicas correspondientes a la resíntesis de materia orgánica extraída de rocas con remanentes en el sistema geotérmico de Los Humeros; o por posible aporte termal en el agua subterránea, sin descartar el posible aporte por actividades antropogénicas.

4.9.6 Índice de preferencia del carbono en el CGLH y en el acuífero de Perote-Zalayeta

En este trabajo no se identificaron suficientes alcanos de alto peso molecular y alcanos con número de carbono impar, aun así, se buscó realizar la aproximación sobre el origen de los alcanos disueltos en el CGLH y en las aguas subterráneas del acuífero de Perote-Zalayeta con los datos disponibles, por lo que solo se presenta la relación del ÍPC de las muestras que tuvieron al C_{13} como fracción impar, estas son, las muestras 15 (ÍPC= 0.144), 21 (ÍPC= 0.104), 22 (ÍPC= 0.100) y 42 (pozo H-7, ÍPC= 1.15). Por la predominancia de alcanos de bajo peso molecular en la muestra 42 (pozo H-7) del CGLH y el ÍPC aproximado a la unidad (muestra 42, ÍPC = 1.15, Figura 56) se infiere que los alcanos disueltos en esta muestra, se producen a partir de procesos abiogénicos debido a la actividad hidrotermal del sistema. También existe un aporte biogénico menor, que contribuye al aumento en el valor del ÍPC; el aporte puede provenir de la actividad de microorganismos en la superficie o al hecho de que el agua de la muestra 42 se tomó de un vertedero expuesto a la atmósfera (weir box), por lo que el origen de los alcanos es mixto con una contribución principal por alcanos abiogénicos. El valor cercano a la unidad indica la producción de alcanos abiogénicos; Poturay y Kompanichenko et al. (2016) han determinado un ÍPC cercano a la unidad como indicador de abiogénesis de los COrgs emanados de un géiser en la caldera Uzon (muestra GU, Figura 56). Shulga et al. (2010) determinaron un origen mixto (abiogénico y biogénico) de los alcanos en muestras de depósitos de carbonatos del campo Lost City (muestra LC, Figura 56). Una disminución puede indicar termogénesis por la predominancia de alcanos pares como lo muestran Ogihara e Ishiwatari (1998) (muestra CK, Figura 56) y Shulga et al. (2010) (muestra RB, Figura 56) quienes determinaron un origen termogénico para los alcanos de muestras de nódulos de fosforita con alteración hidrotermal en la cuenca Kusu y de depósitos de sulfuro en el campo de alta temperatura Rainbow respectivamente. El incremento del valor del ÍPC significa que existe aporte biogénico (Brito et al., 2014). Kompanichenko et al. (2016) atribuyeron un origen biogénico a los COrgs identificados en una muestra de nieve tomada cerca del campo geotérmico de Mutnovskii dado que el ÍPC calculado superó el valor de la unidad (muestra NM, Figura 56). En lugares con mayor impacto antropogénico un valor menor a la unidad indicaría un aporte por actividades antropogénicas tal como se determinó para los COrgs presentes en la materia particulada del aire en la ciudad de Valdivia, Chile (Bravo-Linares et al., 2012; muestra VA, Figura 56). Al presentar valores menores a 1 (~ 0.1 , Figura 56), los ÍPC calculados para las muestras de agua subterránea indican que la predominancia de alcanos con número de carbono par es muy alta y por eso posiblemente existe una fuente

termogénica que aporta alcanos al acuífero de Perote-Zalayeta. El aporte antropogénico no se descarta por las actividades de ganadería, pastoreo, minería y agricultura que se realizan en la zona superficial sobre el acuífero. Estas actividades pueden aportar compuestos relacionados con fertilizantes, pesticidas, por lo que es posible que los alcanos provengan también de diversas fuentes que involucran el aporte abiogénico termal y termogénico ambos relacionados con el CGLH o abiogénico por actividades antropogénicas locales; con los resultados del ÍPC se descarta el aporte por actividades biogénicas. Los resultados de los ÍPC de las muestras indican que la composición de los fluidos muestreados en este estudio representa la ocurrencia de dos procesos en la producción de alcanos. Se infiere que en el CGLH se producen alcanos por procesos abiogénicos que ocurren en el yacimiento, y que las aguas de Perote tienen una fuente de alcanos que puede ser abiogénica y proveniente del CGLH por su bajo ÍPC, o antropogénica por la cercanía con los poblados y actividades que se realizan alrededor. La interpretación de los resultados no se debe considerar definitiva, ya que no se contó con la fracción completa de alcanos para lograr una caracterización exacta de las fuentes de los alcanos en el CGLH y en Perote-Zalayeta. Los valores y explicación de la construcción de la Figura 56 se encuentran en el Anexo 5.

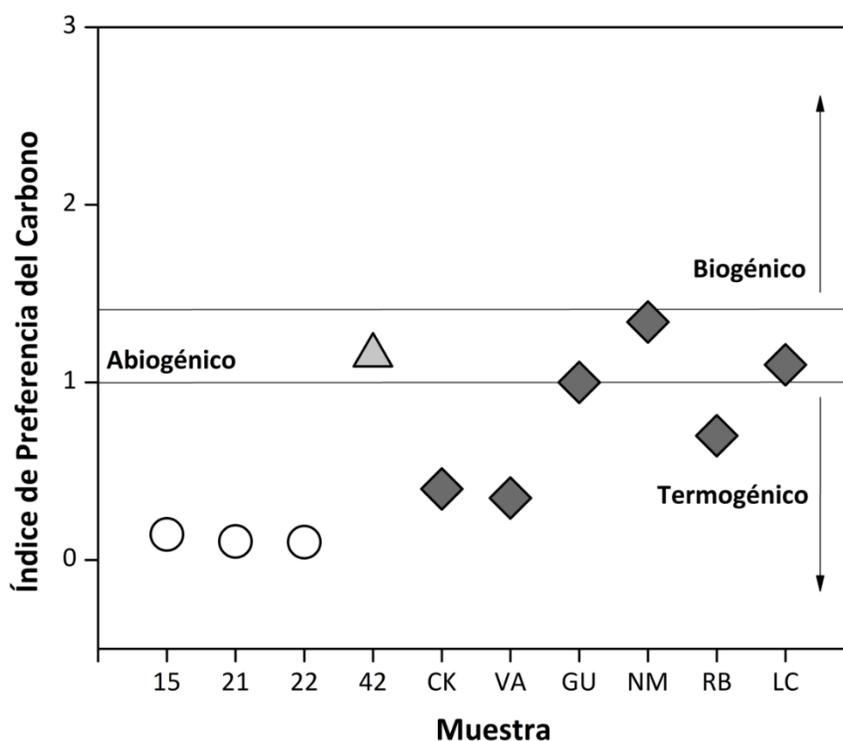


Figura 56. ÍPC de familia de alcanos de las muestras 15, 21, 22 y 42. El triángulo gris representa al pozo geotérmico; los círculos blancos representan pozos de agua subterránea y los rombos negros representan las referencias citadas en el texto.

Por su naturaleza, tanto el CGLH como los demás sistemas geotérmicos continentales, son complicados de interpretar en cuanto a su composición química orgánica ya que pueden estar conformados por rocas sedimentarias y a su vez recibir aporte de la lluvia o agua meteórica y agua subterránea de acuíferos que pueden contener productos de la interacción del agua y la roca sedimentaria. Así mismo esta agua de recarga puede contener compuestos con origen de actividades antropogénicas y biogénicas y estas aguas al recargar el sistema contribuirían con su propia firma, la cual se modificaría una vez entrando al sistema terminando en una composición diferente dependiendo del contenido de los aportes. Muchos procesos pueden ocurrir durante la recarga del sistema y por eso es importante caracterizar los fluidos que interactúan con el sistema e identificar conexiones para así aproximarse a conocer la dinámica orgánica del sistema.

4.10 Compuestos orgánicos en aguas subterráneas: trazadores de la actividad hidrotermal en el sistema geotérmico de Los Humeros

4.10.1 Compuestos orgánicos trazadores

El comportamiento estadísticamente similar de las abundancias del compuesto 1-Tridecanol entre las aguas subterráneas y de los maeres puede explicarse por el aporte superficial que proviene de la zona somera de la caldera de Los Humeros donde se ubica el sitio de la muestra 46 del acuífero de Libres-Oriental. En esta zona ocurren procesos que implican la producción de compuestos oxidados. Debido a que el pozo del sitio 46 se encuentra perforado a una profundidad somera (190 m el promedio) el contacto con oxígeno atmosférico es mayor. Es posible que las altas abundancias del 1-Tridecanol en el acuífero de Perote-Zalayeta (muestras 1, 6 y 60) y en el acuífero de Libres-Oriental (muestras 37 y 38) esté influenciado por la descarga de las corrientes de agua que provienen de la superficie de la caldera de Los Humeros que se infiltran en los derrames basálticos o en el suelo del área superficial de los acuíferos. El mayor contenido de COrgs con oxígeno ocurre en el acuífero de Libres-Oriental (Figura 35). La relación estadística entre el contenido del 1-Tridecanol en el agua del acuífero de Libres-Oriental y en el agua de los maeres puede deberse a que el agua subterránea aflora en los maeres y el compuesto logra mantenerse estable durante su trayecto a través del agua y del suelo. Sin embargo, el aporte de este alcohol debe ser reciente debido a que en condiciones reductoras (como las aguas de los maeres y de Libres-Oriental) son más propensos a ser transformados a alquenos y alcanos por reacciones de deshidratación. Dado que en los maeres las familias de los alquenos y alcanos son las de mayor contenido relativo (en promedio), se infiere que el 1-Tridecanol es de aporte reciente en las aguas de los maeres y del acuífero de Libres-Oriental debido a que se encuentra presente en la atmósfera y a que no se espera que se mantenga estable en condiciones reductoras. El aporte superficial es apoyado por el hecho de que algunos sitios que contienen las abundancias más altas de alcoholes son los que se encuentran en general, a mayor altitud (muestras 1, 37, 46, 60, Figuras 35 y 22). Las actividades antropogénicas en las diferentes zonas también deben influir en el contenido de este compuesto. Los COrgs con oxígeno son producidos en las zonas someras por actividad bacteriana o cuando los fluidos profundos tienen contacto con la atmósfera. Con base en esto se puede considerar que los compuestos oxidados Nonanal y 1-Tridecanol podrían estar presentes en la atmósfera de la región, por esto es que presentan un comportamiento similar en su contenido en las muestras de los diferentes tipos de fluidos. En general, la abundancia (baja a media, Figura 54) del Nonanal y su

variabilidad son estadísticamente similares entre los fluidos del CGLH y las aguas subterráneas y de los mares. El Nonanal es un aldehído volátil por lo que su transporte atmosférico a través de la materia particulada en el aire y su posterior disolución en el agua (como en las corrientes de agua y en los mares) o en el suelo de los acuíferos es posible. Esta aseveración es necesaria comprobarse con estudios atmosféricos, pero es un indicio que puede explicar esta semejanza. La conexión entre los diferentes fluidos puede deberse a la adición del compuesto durante el muestreo ya que el Nonanal es uno de los componentes que pueden ser añadidos si se encuentran en altas concentraciones en el aire o por la presencia humana (Alvarez-Rivera et., al 2018). Los aldehídos se oxidan con facilidad, por lo que se descarta que el Nonanal pueda ser un compuesto trazador que se mantenga estable durante la recarga del CGLH o durante la descarga del CGLH hacia las aguas subterráneas y de los mares ; se esperarían compuestos más oxidados (cetonas). De igual modo el contenido del aromático estireno puede estar relacionado entre las muestras de los acuíferos por la lixiviación de componentes de plástico durante el muestreo. Sin embargo, tal como se mencionó anteriormente, este compuesto se ha detectado previamente en muestras provenientes de sitios hidrotermales.

La semejanza en el comportamiento del contenido del Decano y Dodecano entre los fluidos del CGLH y las aguas de los mares y el agua subterránea de Perote-Zalayeta sugiere que el CGLH es la fuente de los alcanos abiogénicos. El Decano y Dodecano son volátiles por lo que su presencia en el vapor o en emanaciones gaseosas hacia la atmosfera también es posible. Dado que no existe una comunicación entre el CGLH y el agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental que involucre a los alcanos Decano y Dodecano se infiere que la comunicación entre el CGLH y los mares ocurre de manera superficial, a través de las emanaciones geotérmicas gaseosas hacia la atmósfera. Dada la cercanía a la zona de confluencia (Comisión Federal de Electricidad, 2014) de los acuíferos (recarga a CGLH) que tienen los mares no se descarta que exista una influencia termal por parte del CGLH en los mares. En general el Decano se presenta en mayor abundancia hacia el centro del acuífero mientras que en los límites del noreste del acuífero de Perote-Zalayeta (sitios 47 y 49) se presentan las menores abundancias (Figura 53). En el agua subterránea de Perote-Zalayeta el contenido relativo del decano de menor a mayor se presenta aquí mismo: 60 (3.63%) < 47 (5.56%) < 49 (9.10%) < 12 (11.93%) < 6 (12.67%) < 10 (12.90%) < 1 (13.86%) < 11 (19.62%) < 13 (19.86%) < 15 (19.94) < 20 (21.01%) < 21 (21.73%) < 22 (23.08%). De acuerdo a la dirección del flujo del acuífero (Comisión Federal de Electricidad, 2014) el contenido relativo del decano en las muestras parece incrementar

conforme el agua migra hacia la zona de confluencia. El flujo comienza (considerando las muestras de este estudio) desde los sitios 60, 47 y 49 y sigue su dirección descendente hacia el oeste y centro del acuífero para posteriormente llegar a la zona de confluencia con el acuífero de Libres-Oriental. La interacción entre el CGLH y el agua subterránea de Perote-Zalayeta puede ocurrir por la infiltración de fluidos geotérmicos disueltos en corrientes de agua superficial o de manera subterránea a través de las fallas y fracturas que pueden existir debajo de los derrames basálticos. En el caso del Dodecano, los sitios con menor abundancia se encuentran en el centro del acuífero de Perote-Zalayeta y los de mayor abundancia están cercanos a los derrames basálticos (muestra 1 y 6). La conexión entre los fluidos del CGLH y las aguas subterráneas y de los maeres debe ocurrir de misma manera que con el Decano, siendo principalmente atmosférico su desplazamiento ya que no se encontró una relación estadística entre el contenido de Dodecano presente en el agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental y el CGLH, pero sí entre el agua mixta de los maeres y el agua subterránea de Perote-Zalayeta. Es importante tomar en cuenta que estos alcanos atípicos de seres vivos pueden ser aportados por actividades antropogénicas. Los sitios muestreados se encuentran cerca de poblados, además existe un depósito de desechos y un conducto de fluidos cerca de las muestras 20, 21 y 15 (Figura ACP) y estos podrían ser fuentes externas (tipo antropogénicas) de COrgs que provocarían variaciones en las abundancias y por lo tanto en el contenido relativo de los compuestos. Los sitios cercanos a los poblados son propensos a tener aportes de las actividades urbanas además de las agrícolas que en general se realizan en la zona. En este trabajo se ha evaluado la utilidad de los compuestos orgánicos como trazadores de la actividad hidrotermal del CGLH. Se sugiere a la familia de los alcanos, en especial al Decano y Dodecano como COrgs trazadores de la actividad hidrotermal del CGLH con el respaldo de los resultados de los estadísticos aplicados (pruebas de hipótesis). Para confirmar esas afirmaciones y nuevas hipótesis, es necesario llevar a cabo un estudio que implique el uso de estándares de referencia para la cuantificación del contenido de COrgs en las muestras y el análisis de isótopos de carbono-13 (^{13}C) de los alcanos abiogénicos.

4.10.2 Conexión entre el CGLH y las aguas subterráneas

Como se mencionó en el apartado de metodología, se utilizaron resultados de análisis de COrgs, elementos mayores (Tabla 20, anexo 4) y menores (Tabla 22, anexo 6), así como parámetros

fisicoquímicos (Tabla 7) para la realización del ACP. Esto se aplicó como complemento para discusión de este trabajo con el objetivo de evaluar si existen sitios que tengan una interacción con la actividad geotérmica del CGLH. Esto se logró agrupando los sitios con mayor variabilidad (los símbolos más alejados del centro, Figura 57) de los resultados del ACP. En la Figura 57 se presentan 5 agrupaciones de muestras: Grupo a, muestras 2, 3 y 57; Grupo b, muestras 6 y 13; Grupo c, muestras 16 (pozo H-49), 18 (pozo H-9), 40 (pozo H-31), 42 (pozo H-7), y 60; Grupo d, muestras 41 (pozo H-20), 43 (pozo H-45), 44 (pozo H-50) y 46; Muestras homogéneas, el último grupo se conforma por el resto de las muestras analizadas en este estudio, las cuales que no tienen grandes varianzas; muestras 1, 10, 11, 12, 15, 21, 22, 37, 38, 47, 48, 49, 56.

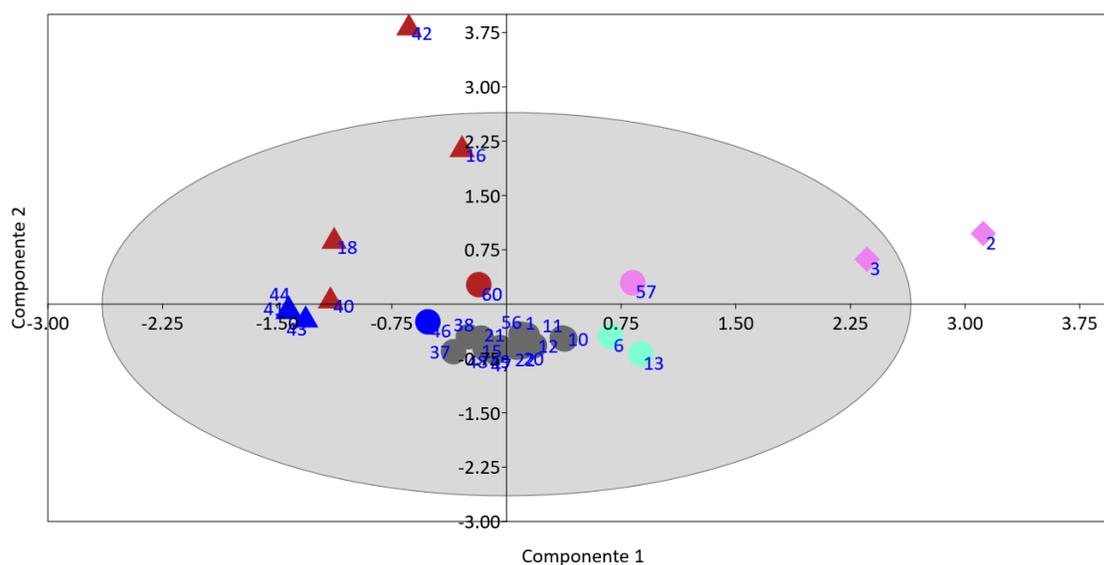


Figura 57. Resultados de Análisis de Componentes Principales (ACP). Triángulos representan las muestras de pozos geotérmicos. Círculos representan muestras de pozos de agua subterránea. Diamantes representan las muestras de los mares. Color violeta = grupo a; color verde = grupo b; color rojo = grupo c; color azul = grupo d; color gris = muestras homogéneas.

En general, las muestras de cada agrupación se encuentran geográficamente cercanas (Figura 58). Los procesos de evaporación y concentración que incrementan la salinidad (por lo tanto, la CE) de las aguas y los suelos (Alcocer et al., 1998) son los que más influyen en las aguas de los sitios del grupo "a". En este grupo las muestras presentan las mayores CE (5960 a 13040 $\mu\text{S}/\text{cm}$) respecto al

resto de las muestras de este estudio. Dado que la temporada de muestreo fue en lluvias ligeras, la salinidad del sitio 57 pudo incrementar al infiltrarse remanentes de sales en los suelos al agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental. Las especies químicas con el valor promedio (Tablas 13 y 14) más alto respecto a los promedios de los diferentes tipos de muestra (fuente) se consideraron parte de la firma geotérmica del CGLH. Estas especies fueron: boro, arsénico, aluminio, litio, molibdeno, cesio, hierro, antimonio, selenio, germanio, mercurio y cromo. Se infiere que los sitios pueden tener una interacción con los fluidos del CGLH ya que cuentan con alto contenido (arriba del promedio de su fuente) de boro, sulfatos, litio y molibdeno aunado a la presencia del alcano Decano. Pero también es posible que tengan una fuente antropogénica en común dado que contienen al aromático estireno y se encuentran cerca de bancos de extracción de material, minas y poblados (a una distancia entre 1 y 5 km aproximadamente) (Figura 58). En las muestras de la agrupación "b" la alta varianza en los datos puede estar relacionada con actividad hidrotermal y el flujo del agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta. El sitio 13 en general presenta más contenido de cloruro, bicarbonato, sodio, potasio, magnesio y boro que el sitio 6. Dado que el incremento en cloruro, bicarbonato, sodio, potasio, magnesio y boro se observa del sitio 6 al 13 se infiere que el sitio 6 influye en el contenido del sitio 13 y esto se debe a que el flujo del agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta sigue una dirección desde el sitio 6 hacia el sitio 13; la dirección de flujo coincide con la que Comisión Federal de Electricidad (2014) señala para el acuífero de Perote-Zalayeta. El contenido de Decano y Dodecano es mayor en el sitio 6. Es posible que el sitio 6 tenga una comunicación con el CGLH que aporte mayor contenido de alcanos o/y que exista un aporte adicional de compuestos por actividades biológicas o antropogénicas. Solo en los grupos "c" y "d" las varianzas son similares entre la composición fisicoquímica de pozos geotérmicos del CGLH y pozos de agua subterránea. La muestra 60 de agua subterránea tiene una variabilidad en sus datos similar a las muestras del CGLH (grupo "c"). El sitio de la muestra 60 se ubica cerca de los derrames basálticos (Figura 58) de la caldera de Los Humeros (a 5 km aproximadamente). La muestra 60 tiene una temperatura (22.6 °C) arriba del promedio de la zona y el mayor número de COrgs en común (10 COrgs) con la composición química orgánica del CGLH lo que sugiere que existe una comunicación entre el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta y el yacimiento. La presencia de alcanos y aromáticos sugiere la existencia de una comunicación entre el CGLH y el sitio 60. Además, tiene un alto contenido (valores arriba del promedio del acuífero de Perote-Zalayeta) de cromo, aluminio, germanio, selenio y potasio los cuales también se presentan en altas cantidades en el CGLH. Su alto contenido en boro y mercurio también son indicadores de que puede existir una

interacción hidrotermal ya que el CGLH produce alto contenido de boro (Gutiérrez-Negrín e Izquierdo-Montalvo, 2010). En el grupo “d” la variación de los datos puede estar en función procesos someros o superficiales o la interacción de los fluidos geotérmicos con un acuífero rico en oxígeno, tal es el caso del acuífero de Libres-Oriental (70.62% en contenido relativo de COrgs con oxígeno) y el sitio 46 el cual contiene alcoholes por arriba del promedio. Los pozos geotérmicos en general presentan el mayor contenido de COrgs con oxígeno y una baja CE (162.3 a 373.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). El sitio 46 tiene la mayor altitud y una profundidad somera. Al igual que en los fluidos del CGLH el contenido de cromo, hierro, germanio, selenio y mercurio fue alto (mayor al promedio del acuífero Libres-Oriental) en el sitio 46. En el área de la caldera de Los Humeros se encuentran dos poblados (Los Humeros y Atecax) y se realizan actividades de agricultura. El alto contenido de zinc puede indicar un impacto por actividad antropogénica como la agricultura (González-Acevedo et al., 2018) al igual que la presencia del alcohol 2-Butoxietanol en el sitio 46 ya que los fluidos geotérmicos no presentan zinc, sin embargo, el 2-Butoxietanol si se presenta en los fluidos geotérmicos. Se infiere que además de la interacción entre los fluidos del CGLH y el sitio 46 la variabilidad de los datos se debe a procesos someros que también afectan a los fluidos geotérmicos, como la infiltración de agua meteórica y la mezcla con productos antropogénicos.

En resumen, las aguas subterráneas y de los mares son matrices complejas que contienen COrgs de diferentes fuentes. El origen de los compuestos es mixto, esto significa que tanto las abundancias como los contenidos relativos en cada muestra tienen diferentes valores debido a que pueden tener la influencia de la actividad geotérmica del CGLH, de actividad biológica y antropogénica que afectan directamente los valores en cada sitio creando diferencias complejas de interpretar. La comparación del contenido relativo y abundancias se presenta con la intención de proporcionar una primera idea de que familias de compuestos son las más abundantes en contenido y cuales podrían ser de interés en la exploración geotérmica. Con base en la información disponible sobre la producción de COrgs en sistemas hidrotermales, se infiere que los COrgs podrían proporcionar información sobre el estado del yacimiento, por ejemplo, si la temperatura del yacimiento es alta (alto contenido de COrgs con azufre, aromáticos y poliaromáticos) o si existe aporte de fluidos superficiales (contenido de COrgs con oxígeno) o una influencia hidrotermal en el agua subterránea (alcanos).

Tabla 13. Promedio de elementos mayores (aniones y cationes) por tipo de muestra (fuente).

Fuente	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Ca ⁺² (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)
CGLH \bar{X}	28.82	183626.14	585.86	1.80	BLD	76.291	81.27	1.65	17.83	2.55
PASPZ \bar{X}	79.525625	2513.92	22.53	1.47	6.74375	11.69625	91.81	40.03	15.16	36.08
PASLO \bar{X}	911.675	16658.43	38.02	0.64	24.718	196.596	602.12	39.70	45.63	127.84
Maares \bar{X}	3610.215	62280.08	24.75	0.18	BLD	767.615	2298.22	16.86	168.86	495.31

\bar{X} , promedio; CGLH, Campo Geotérmico de Los Humeros (pozos geotérmicos); PASLO, Pozos de agua subterránea del acuífero Libres-Oriental; PASPZ, Pozos de agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta; BLD, por debajo de límite de detección; HCO₃⁻, bicarbonato; Cl⁻, cloruro; F⁻, fluoruro; PO₄⁻³, fosfato; NO₃⁻, nitrato; SO₄⁻², sulfato; Na⁺, sodio; Ca⁺², calcio; K⁺, potasio; Mg⁺², magnesio.

Tabla 14. Promedio de elementos menores por tipo de muestra (fuente).

Fuente	Li ⁺ (μ g/L)	B ³⁺ (μ g/L)	Al ³⁺ (μ g/L)	Cr ³⁺ (μ g/L)	Fe ²⁺ (μ g/L)	Zn ²⁺ (μ g/L)	Ge ⁴⁺ (μ g/L)	As ³⁺ (μ g/L)	Mo ²⁺ (μ g/L)	Se ⁶⁺ (μ g/L)	Cs ⁺ (μ g/L)	Sb ³⁺ (μ g/L)	Hg ⁺ (μ g/L)
CGLH \bar{X}	255.55	183626.14	585.86	1.80	51.89	NI	9.42	2232.36	125.14	19.48	96.58	21.00	4.79
PASPZ \bar{X}	170.97	2513.92	22.53	1.47	7.51	6.17	0.38	3.66	3.25	0.67	0.40	0.16	3.05
PASLO \bar{X}	967.06	16658.43	38.02	0.64	2.93	258.67	0.28	1.77	38.65	1.08	4.31	0.32	4.19
Maares \bar{X}	2990.01	62280.08	24.75	0.18	8.45	6.18	0.62	8.89	5.15	0.81	10.31	0.57	2.86

\bar{X} , Promedio; CGLH, Campo Geotérmico de Los Humeros (pozos geotérmicos); PASLO, Pozos de agua subterránea del acuífero Libres-Oriental; PASPZ, Pozos de agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta; cationes: Li⁺, litio; B³⁺, boro; Al³⁺, Aluminio; Cr³⁺, cromo; Fe²⁺, hierro; Zn²⁺, zinc; Ge⁴⁺, germanio; As³⁺, arsénico; Mo²⁺, molibdeno; Se⁶⁺, selenio; Cs⁺, cesio; Sb³⁺, antimonio; Hg⁺, mercurio.

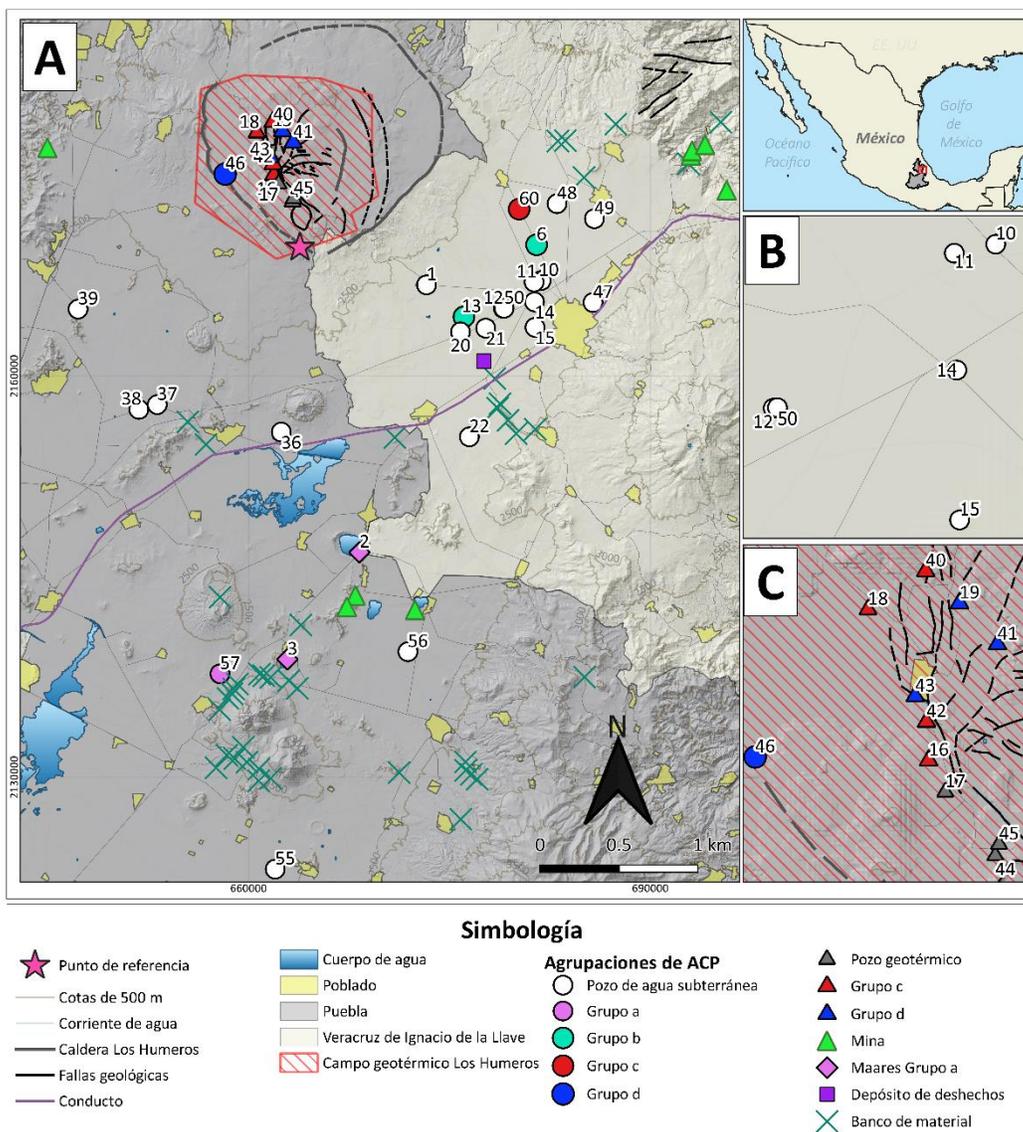


Figura 58. Ubicación de muestras con mayor varianza agrupadas con el Análisis de Componentes Principales.

4.10.3 Complemento: observaciones ambientales

En el transcurso de esta investigación se ha observado que existen COrgs cuya presencia puede no ser favorable para el medio ambiente y los organismos con los que interactúen. Estos compuestos generalmente son aportados por actividades antropogénicas. Los cuerpos de agua someros generalmente son los más afectados por la presencia de contaminantes (Jiménez y Marín, 2005). En las actividades agrícolas entre el 20 y 40% de volumen del agua utilizada en el riego puede infiltrarse a un acuífero dependiendo de las propiedades del suelo, las condiciones climáticas y la profundidad del nivel estático

del acuífero (Comisión Nacional del Agua, 2015b). La Comisión Nacional del Agua (2015b) considera que solo el 10% del agua utilizada en el riego agrícola se infiltra al acuífero de Perote-Zalayeta (nivel de profundidad del agua de 50 m). En general, el suelo del área de estudio que incluye al acuífero de Perote-Zalayeta permite la infiltración del agua superficial al acuífero (al igual que al de Libres-Oriental). Por lo tanto, es posible que al menos el 10% del contenido de algunas especies químicas identificadas en el agua subterránea del acuífero de Perote-Zalayeta tenga relación con un aporte antropogénico. La fuente de COrgs antropogénicos proviene del uso de agroquímicos, así como disolventes y combustibles en la superficie. Los aportes también pueden ocurrir por fugas en las redes de distribución de agua potable y alcantarillado (Comisión Nacional del Agua, 2015b), la actividad de ganadería, minería, de los poblados y por la presencia de sitios de disposición de desechos (Figura 58) o por los desechos industriales. Aunque los COrgs se presenten en cantidades menores a 1 mg/L, esto es a niveles de ppbs (microgramo/Litro) algunos pueden causar efectos fisiológicos serios (McCallion et al., 1989). Los COrgs con halógenos (familia presente en acuífero de Perote-Zalayeta) son compuestos hidrofóbicos que tienen afinidad en las fases orgánicas (como las que componen a los organismos) y tendencia a bioacumularse y biomagnificarse en estas, hecho por el cual son comúnmente utilizados en la producción de pesticidas (Schwarzenbach et al., 2003; Gribble, 2005). Hidrocarburos con número de carbonos entre C_4 y C_{28} son algunos de los componentes de combustibles fósiles (gasolina, diesel, queroseno entre otros) (Jiménez y Marín, 2005; Logeshwaran et al., 2018). El grupo de hidrocarburos BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno, Xileno; presentes en el CGLH y los acuíferos) forma parte de estos combustibles (Jiménez y Marín, 2005). Algunos COrgs clasificados como tóxicos también pueden ser aportados a los acuíferos del área de estudio por causas naturales como por emisiones a la atmósfera por incendios o emisiones geotérmicas que terminan condensadas en los suelos de la superficie de las zonas superficiales de los acuíferos o en las aguas superficiales (corrientes de agua, manantiales) por la interacción de los fluidos hidrotermales con el agua subterránea. Tassi et al. (2015) mencionan que los COrgs volátiles típicamente reconocidos en fluidos volcánicos y geotérmicos pueden ejercer una carga ambiental considerable. Según Logeshwaran et al. (2018), los alcanos de cadena corta (principalmente menores a C_{10}) son más persistentes en el ambiente y por lo tanto más tóxicos. Los alcanos de cadena corta y también los COrgs con halógenos son gases de efecto invernadero (Tassi et al., 2015). Los aromáticos (como los BTEX y el furano 9-Xanteno presentes en el CGLH) y los poliaromáticos (presentes en el CGLH) son compuestos carcinógenos y mutagénicos que pueden afectar potencialmente el sistema inmunológico, excretorio (riñones) (Tassi et al., 2015; Logeshwaran et al., 2018). La toxicidad de los poliaromáticos incrementa con el aumento en el número de anillos aromáticos (Logeshwaran et al., 2018). Los poliaromáticos más tóxicos identificados en los fluidos del CGLH son los compuestos pesados Pireno y Perileno (tienen 4 y 5 anillos aromáticos respectivamente) los cuales son producidos naturalmente en el yacimiento por procesos de combustión y acarreados a la

superficie por los fluidos hidrotermales a altas temperaturas. La prolongada presencia de COrgs clasificados como tóxicos, aunque sea en concentraciones bajas causará importantes daños a los organismos (Logeshwaran et al., 2018). Se sugiere de manera atenta determinar el origen y persistencia de los COrgs aportados por actividades antropogénicas dado que algunos pozos de agua son de uso doméstico, así como evaluar la influencia y tiempo de degradación de los COrgs producidos por las emisiones o los fluidos hidrotermales en el CGLH que involucren la interacción con organismos.

Capítulo 5. Conclusiones

Para este trabajo de investigación se colectaron 24 muestras de aguas subterráneas de sitios aledaños al CGLH, 2 muestras de aguas de maares y 10 muestras de fluidos producidos por pozos geotérmicos del CGLH para su análisis por GC-MS. Se determinaron 67 COrgs volátiles y semivolátiles pertenecientes a 13 familias aplicando la metodología analítica de SPE-GC-MS en el análisis de compuestos orgánicos de las muestras colectadas de pozos geotérmicos (vapor condensado y agua separada) del CGLH, de aguas subterráneas de los acuíferos de Perote-Zalayeta y Libres-Oriental, y de aguas mixtas de los maares de Alchichica y Atexcac.

Se concluye que la metodología de SPE-GC-MS aplicada en este trabajo es apta para el análisis de aguas subterráneas y aguas de maares y fluidos hidrotermales de campos geotérmicos productores de fluidos supercalientes.

Se ha realizado la primera exploración y determinación geoquímica orgánica de los fluidos condensados y de agua separada del campo geotérmico mexicano de Los Humeros (CGLH) así como también se ha incrementado el conocimiento sobre la composición geoquímica orgánica de sistemas hidrotermales continentales.

Los hallazgos de este trabajo coinciden con otros sistemas hidrotermales, sin embargo, la composición de cada sistema hidrotermal parece ser única. Por lo cual es importante evaluar cada sistema hidrotermal para conocer su dinámica.

Los fluidos geotérmicos y las aguas subterráneas y de los maares tienen una composición orgánica de origen mixto. En el CGHL se producen COrgs los cuales pueden ser transportados por los fluidos hidrotermales hacia zonas aledañas al CGLH y depositados en el suelo o liberados en corrientes de agua superficiales o en aguas subterráneas. Se sospecha que miembros de las familias de alcanos y aromáticos, principalmente, pueden funcionar como trazadores (por lo tanto, como herramienta geoquímica) de la actividad geotérmica del CGLH. Sin embargo, en este estudio solo se han realizado algunas afirmaciones que requieren ser comprobadas.

En el CGLH se producen poliaromáticos. Por su baja solubilidad en agua y su tendencia hacia la fase orgánica de suelos, se infiere que estos compuestos podrían ser indicadores de actividad hidrotermal a alta temperatura, en caso de incluirse como matriz a analizar a los suelos.

En el CGLH se producen alcanos a partir de procesos abiogénicos y termogénicos por la interacción de fluidos hidrotermales con rocas del yacimiento. El origen abiogénico se ha confirmado con la Distribución Molecular de alcanos y el Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC). En el CGLH no se producen alcanos de origen biogénico dada la ausencia de alcanos con número de átomos de carbono impar y alto peso molecular. Se puede afirmar que las familias de los COrgs con azufre, poliaromáticos, aromáticos y alcanos son nativas del CGLH y su origen es termogénico y abiogénico.

Puede existir transporte de los alcanos decano y dodecano entre los fluidos del CGLH con el agua del acuífero de Perote-Zalayeta. La Distribución Molecular de alcanos y el Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC) indican que el acuífero de Perote-Zalayeta está influenciado principalmente por actividad bacteriana, pero también presenta un componente hidrotermal y antropogénico.

Los COrgs con cloro pueden ser trazadores de actividad antropogénica en la región del acuífero de Perote-Zalayeta.

El principal aporte del agua subterránea del acuífero de Libres-Oriental de acuerdo a la Distribución Molecular de los alcanos, es biogénico. El agua subterránea de Libres-Oriental parece no tener una comunicación con el CGLH.

Se infiere que un alto contenido de COrgs con azufre, aromáticos y poliaromáticos podría ser indicio de altas temperaturas en el yacimiento. Se infiere que, si existe aporte de fluidos superficiales, el contenido de COrgs con oxígeno también sería elevado. Una influencia hidrotermal en el agua subterránea estaría indicada por la presencia de alcanos con preferencia de número de átomos carbonos pares.

5.1 Recomendaciones

En trabajos futuros, se sugiere realizar la extracción en fase sólida (SPE) de los COrgs durante la campaña de muestreo, con la finalidad de acortar el tiempo de exposición a procesos de empobrecimiento de los COrgs más volátiles. Esto a su vez, será más práctico para el transporte de muestras al laboratorio, ya que únicamente se transportarán los cartuchos con los COrgs adsorbidos.

Se sugiere analizar la composición química orgánica de pozos geotérmicos de reinyección para identificar si los COrgs inyectados pueden mantenerse estables en el yacimiento o conocer cuáles son los compuestos de degradación añadidos.

Dado que cada sistema hidrotermal es único en su composición química, el análisis de tipo non-target se recomienda para el descubrimiento de COrgs en los sistemas hidrotermales y en fluidos de composición orgánica desconocida. La adquisición de más librerías espectrales incrementaría el parámetro de confianza en la identificación de COrgs por lo tanto ampliaría el contenido de compuestos identificados con parámetro de confianza mayor 85%.

Se recomienda utilizar estándares de referencia para la identificación y cuantificación de los COrgs descubiertos en esta investigación, para conseguir mayor certeza en los resultados y estimaciones estadísticas calculadas de manera pionera en este trabajo.

También se recomienda aplicar un análisis de tipo target en modo SIM para una identificación más selectiva y confiable de los alcanos. Esto permitiría la identificación de la fracción completa de los alcanos presentes en una muestra, dado que con el análisis de tipo non-target utilizado en este trabajo, algunos compuestos pudieron haber sido enmascarados por otros o por impurezas. Con los nuevos resultados servirían para ajustar e incrementar la confianza en las interpretaciones del Índice de Preferencia del Carbono (ÍPC) y la Distribución molecular de los alcanos.

El análisis de isótopos de carbono-13 (^{13}C) de los COrgs presentes en los fluidos puede ser una herramienta para determinar con más seguridad el origen de los COrgs.

Para conocer las reacciones que producen COrgs y las transformaciones que pueden modificar la composición química orgánica del yacimiento, es necesario llevar a cabo experimentos en laboratorio para la simulación de las condiciones del CGLH y evaluación de los procesos de ocurrencia de COrgs en los fluidos utilizando materia orgánica y agua (de recarga y del yacimiento) nativas del sitio.

La evaluación de la presencia de poliaromáticos en muestras de suelo en el CGLH podría confirmar si estos compuestos pueden ser trazadores de actividad hidrotermal por parte de fluidos muy calientes.

Se sugiere realizar un análisis de biota en los fluidos de agua separada del CGLH con la finalidad de descartar aportes biogénicos superficiales por la ocurrencia de organismos en las aguas expuestas en

superficie, que sean capaces de vivir en condiciones extremas; por ejemplo, los organismos hipertermófilos.

Los COrgs con cloro pueden ser utilizados como indicadores fuentes antropogénicas en zonas con actividades agrícolas, ganaderas o urbanas.

Se sugiere de manera atenta realizar una evaluación ambiental que involucre la identificación de las fuentes de COrgs que pueden ser perjudiciales al medio ambiente y salud de organismos. También se sugiere evaluar los posibles impactos que pueden producir ciertos COrgs presentes en las emisiones o fluidos hidrotermales del CGLH que puedan considerarse como contaminantes ambientales. La identificación de los COrgs por análisis de tipo non-target es una opción que ampliaría la cantidad de información que se puede obtener de una muestra con una composición orgánica desconocida, y mejoraría con el uso del analizador de tiempo de vuelo (QTOF).

Literatura citada

- Agilent Technologies, Inc. 2010. *Agilent 7890A Cromatógrafo de gases: Guía de funcionamiento*. Agilent Technologies, Inc.
- Agilent Technologies, Inc. 2002. *Fundamentals of Gas Chromatography: Manual*. Agilent Technologies, Inc.
- Alvarez-Rivera, G., Llompart, M., Loes, M., y García-Jares, C. 2018. Preservatives in cosmetics: Regulatory aspects and analytical methods. In *Analysis of cosmetic products* (pp. 175-224). Elsevier.
- Alcocer, J., Lugo, A., Sánchez, M.R., Chávez, M., y Escobar, E. 1998. Threats to the saline lakes of the Oriental basin, Mexico, by human activities. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 26(3), 1383-1386.
- Amend, J.P., Amend, C.A. y Valenza, M. 1998. Determination of volatile fatty acids in the hot springs of Vulcano, Aeolian Islands, Italy. *Org. Geochem*, 28, 699-705.
- American Public Health Association, American Water Works Association (APHA), Water Pollution Control Federation, y Water Environment Federation. 2017. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. American Public Health Association.
- Ahn, J.W., Pandey, S.K., y Kim, K. H. 2011. Comparison of GC-MS calibration properties of volatile organic compounds and relative quantification without calibration standards. *Journal of chromatographic science*, 49(1), 19-28.
- Andersen, C. 2002. Understanding carbonate equilibria by measuring alkalinity in experimental and natural systems. *Journal of Geoscience Education*. 50. 389-403.
- Arellano, V.M., García, A., Barragán, R.M., Izquierdo, G., Aragón, A., Nieva, D. 2003. An updated conceptual model of the Los Humeros geothermal reservoir (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 124, 67-88.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J. Ö., Giroud, N., Gunnarsson, I., y Stefánsson, A. 2006. Sampling and analysis of geothermal fluids. *Geofluids*, 6(3), 203-216.
- Barragán, R.R.M, Arellano, G.V.M., Flores, A.M.C., Tovar, A.R. 2008. Cambios químicos en fluidos de pozos del campo geotérmico de Los Humeros: Evidencia de recarga profunda. *Geotermia*, 21, 11-20.
- Bravo-Linares, C., Ovando-Fuentealba, L., Mudge, S.M., Cerpa, J., y Loyola-Sepulveda, R. 2012. Source allocation of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate-phase (PM10) in the city of Valdivia, Chile. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 32(3), 390-407.
- Brito, F., Martínez, G., y Romero, D. 2014. Distribución de los hidrocarburos alifáticos en los sedimentos superficiales de El Morro De Puerto Santo, Estado Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 53(2).
- Boreddy, S.K., Haque, M.M., Kawamura, K., Fu, P., y Kim, Y. 2018. Homologous series of n-alkanes (C19-C35), fatty acids (C12-C32) and n-alcohols (C8-C30) in atmospheric aerosols from central

- Alaska: Molecular distributions, seasonality and source indices. *Atmospheric Environment*, 184, 87-97.
- Bouloubassi, I., Fillaux, J., y Saliot, A. 2001. Hydrocarbons in surface sediments from the Changjiang (Yangtze river) estuary, East China Sea. *Marine pollution bulletin*, 42(12), 1335-1346.
- Brito, F., Martínez, G., y Romero, D. 2014. Distribución de los hidrocarburos alifáticos en los sedimentos superficiales de El Morro De Puerto Santo, Estado Sucre, Venezuela. *Boletín del Instituto Oceanográfico de Venezuela*, 53(2).
- Bu, Q., Wang, D., Liu, X., y Wang, Z. 2014. A high throughout semi-quantification method for screening organic contaminants in river sediments. *Journal of environmental management*, 143, 135-139.
- Campos-Enriquez, J.O., Garduno-Monroy, V.H. 1987. The shallow structure of Los Humeros and Las Derrumbadas geothermal fields, Mexico. *Geothermics*, 16, 539-554.
- Can-Chulim, Á., Ortega-Escobar, H.M., García-Calderón, N.E., Reyes-Ortigoza, A.L., González-Hernández, V., y Flores-Román, D. 2011. Origen y calidad del agua subterránea en la cuenca Oriental de México. *Terra Latinoamericana*, 29(2), 189-200.
- Carballeira, M.N., Reyes, M., Sostre, A., Huang, H., Verhagen, F.J.M.M. y Adams W.W.M. 1997. Unusual Fatty Acid Compositions of the Hyperthermophilic Archaeon *Pyrococcus furiosus* and the Bacterium *Thermotoga maritima*. *Journal of Bacteriology*, 179, 2766-2768.
- Carrasco-Núñez, G., López-Martínez, M., Hernández, J., Vargas, V. 2017. Subsurface stratigraphy and its correlation with the surficial geology at Los Humeros geothermal field, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Geothermics* 67, 1-17.
- Carrasco-Núñez, G., Bernal, J.P., Dávila, P., Jicha, B., Giordano, G., Hernández, J. 2018. Reappraisal of Los Humeros volcanic complex by new U/Th zircon and $40\text{Ar}/39\text{Ar}$ dating: implications for greater geothermal potential. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 19, 132-149.
- Carpinteiro, B. I. 2012. Nuevos desarrollos analíticos para la determinación de compuestos orgánicos en matrices medioambientales y alimentarias (tesis doctoral). Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, España.
- Cedillo, R.F. 2000. Hydrogeologic model of the geothermal reservoirs from Los Humeros, Puebla, México. *Proceedings World Geothermal Congress 2000*, mayo-junio 2000, 1639-1644.
- Cervera Vidal, M. I. 2015. Investigación de contaminantes orgánicos volátiles y semivolátiles en aguas y vegetales mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (triple cuadrupolo y tiempo de vuelo) (Tesis doctoral, Universitat Jaume I).
- Chang, R. 2010. *Química* (10a edición), México: McGRAW-HILL, 995 p.
- Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO). 2011. La Biodiversidad en Puebla: Estudio de Estado. Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad, Gobierno del Estado de Puebla, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, 440 pp. México.

- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero de Libres-Oriental (2102), Estado de Puebla. Diario Oficial de la Federación. 2015a. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/103300/DR_2102.pdf
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero de Perote-Zalayeta (3004), Estado de Veracruz. Diario Oficial de la Federación. 2015b. Recuperado de: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/273077/DR_3004_PEROTE_ZALAYETA_VERACRUZ.pdf
- Diario Oficial de la Federación (DOF). 1993. Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993, Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados. México: Secretaría de Salud.
- Diario Oficial de la Federación (DOF). 1994. Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. México: Secretaría de Salud.
- Eigenbrode, J.L., Summons, R.E., Steele, A., Freissinet, C., Millan, M., Navarro-González, R., Sutter, B., McAdam, A.C., Franz, H.B., Glavin, D.P., Archer, P.D., Mahaffy, P.R., Conrad, P.G., Hurowitz J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Ming D.W., Sumner, D.Y., Szopa, C., Malespin, C., Buch, A., y Coll, P. 2018. Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars. *Science*, 360(6393), 1096-1101.
- Ferriz, H. 1985. Zonamiento composicional y mineralógico en los productos eruptivos del centro volcánico de Los Humeros, Puebla, México. *Geof. Int.*, 24 (1), 97-157.
- Ferriz, H. y Mahood, A.G. 1984. Eruption Rates and Compositional Trends at Los Humeros Volcanic Center, Puebla, Mexico. *Journal of Geophysical Research*, 89, 8511-8524.
- Fritz, J. S., y Macka, M. 2000. Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 137-166.
- Foustoukos, D. I., y Seyfried, W. E. (2004). Hydrocarbons in hydrothermal vent fluids: the role of chromium-bearing catalysts. *Science*, 304(5673), 1002-1005.
- Gary, C. 2009. *Química analítica* (6ta. ed.). México: McGraw-Hill.
- Giggenbach, W.F. 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765.
- Gioia, R., Dachs, J., Nizzetto, L., Berrojalbiz, N., Galbán, C., Del Vento, S., ... y Jones, K. C. 2011. Sources, transport and fate of organic pollutants in the oceanic environment. In *Persistent Pollution—Past, Present and Future* (pp. 111-139). Springer, Berlin, Heidelberg.
- González-Acevedo, Z.I., García-Zarate, M.A., Núñez-Zarco, E.A., y Anda-Martín, B.I. 2018. Heavy metal sources and anthropogenic enrichment in the environment around the Cerro Prieto Geothermal Field, Mexico. *Geothermics*, 72, 170-181.

- González-Partida, E., Tello-Hinojosa, E. y Verma, P.M. 2001. Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería Hidráulica en México*, 16 (2), 185-194.
- Gribble, G.W. 2005. Halogenuros orgánicos. *Investigación y ciencia*, (346), 78-84.
- Gutiérrez-Negrín, L.C., e Izquierdo-Montalvo, G. 2010. Review and update of the main features of the Los Humeros geothermal field, Mexico. *Proceedings World Geothermal Congress 2010, Bali, Indonesia*, abril 2010, 1-7.
- Gutiérrez-Negrín, L.C, Izquierdo-Montalvo, G., y Aragón-Aguilar, A. 2010. Review and update of the main features of the Los Humeros geothermal field, Mexico. *Geothermal Resources Council Transactions*, 34, 771-778.
- Hammer, Ø. 2020. PAST: Paleontological Statistics software package for education and data analysis (4.03). Windows 10. University of Oslo.
- Hassani, Y. 2015. *Method Development for Concentration Measurements of SVOCs and Analysis of Ambient Samples* (tesis de maestría). York University, Toronto, Ontario.
- Hernández, R. N. 2018. Análisis de esteroides en agua residual mediante extracción en fase sólida (SPE) y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS) (tesis de maestría). Universidad Autónoma de México, Ciudad de México.
- Hirner, A.V., Feldmann, J., Krupp, E., Gruemping, R., Goguel, R., y Cullen, W.R. 1998. Metal (loid) organic compounds in geothermal gases and waters. *Organic Geochemistry*, 29, 1765-1778.
- Holm, N. G., y Charlou, J. L. 2001. Initial indications of abiotic formation of hydrocarbons in the Rainbow ultramafic hydrothermal system, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 191(1-2), 1-8.
- Hong, J., Tezel, U., Tas, D. O., y Pavlostathis, S. G. 2013. Influence of quaternary ammonium compounds on the microbial reductive dechlorination of pentachloroaniline. *Water research*, 47(17), 6780-6789.
- Huang, X., Chen, S., Wang, X., Zhang, S., Chen, F., y Pu, X. 2018. The distribution and composition of hydrocarbons in sediments of the South Mid-Atlantic Ridge. *Acta Oceanologica Sinica*, 37(1), 89-96.
- Instituto Nacional de Investigaciones Forestales y Agropecuarias (INIFAP) - Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad (CONABIO). 2001. 'Edafología'. Escalas 1: 250000 y 1:1000000. México. Recuperado de: <http://www.conabio.gob.mx/informacion/gis/?vns=eda251mgw>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014a. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B15 Teziutlán. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825266738>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014b. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B16 Altotonga. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825268985>

- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014c. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B26 Perote. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269067>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014d. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B34 Huamantla. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269098>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014e. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B36 Xico. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269111>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014f. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B44 Tepatlaxco. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269159>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014g. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B45 San Salvador el Seco. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269166>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2014h. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B46 Coscomatepec. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269173>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2015a. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B24 Mexcaltepec. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269043>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2015b. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B25 Xonacatlán. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269050>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2015c. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B35 Guadalupe Victoria. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825269104>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). 2015d. Conjunto de datos vectoriales de información topográfica E14B14 Zacatlán. Escala 1:50 000 serie III. Recuperado de: <https://www.inegi.org.mx/app/biblioteca/ficha.html?upc=702825277543>
- Izquierdo, G.M, Gutiérrez-Negrín, L.C.A., Aragón, A. 2009. Considerations on the origin of acid fluids in Los Humeros geothermal field, Pue., Mexico. GRC Transactions, 33, 59–62.
- Izquierdo, G.M., Aragón, A.A., y Díaz, M.D. 2011. Evidence of Deep Acid Fluids in the Los Humeros Geothermal System, Mexico. GRC Transactions, 35, 625-629.
- Jenkins, D., y Snoeyink, V.L. 2002. Química del agua. México: Limusa, 495 p.
- Jiménez B. y Marín L. 2005. El agua en México vista desde la academia. México: Academia Mexicana de Ciencias. Edición digital 2005, pp. 404.

- Kim, H.Y., Kim, T.S., y Kim, B.H. 1990. Degradation of organic sulfur compounds and the reduction of dibenzothiophene to biphenyl and hydrogen sulfide by *Desulfovibrio desulfuricans* M6. *Biotechnology Letters*, 12(10), 761-764.
- Kitson, F. G., Larsen, B. S., y McEwen, C. N. 1996. *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. EUA: Academic Press.
- Kompanichenko, V.N, Poturaya, V.A., y Karpov, G.A. 2016. Organic Compounds in Thermal Water: the Mutnovskii Area and the Uzon Caldera. *Journal of Volcanology and Seismology*, 10 (5), 305–319.
- Kompanichenko, V.N. 2017. Organic Matter in the Hydrothermal Systems of Kamchatka Peninsula and Nearby Area. In *Thermodynamic Inversion* (pp. 249-271). Springer, Cham.
- Konn, C., Charlou, J.L., Donval, J.P., Holm, N.G., Dehairs, F., y Bouillon, S. 2009. Hydrocarbons and oxidized organic compounds in hydrothermal fluids from Rainbow and Lost City ultramafic-hosted vents. *Chemical Geology*, 258, 299–314.
- Konn, C., Testemale, D., Querellou, J., Holm, N.G., y Charlou, J.L. 2011. New insight into the contributions of thermogenic processes and biogenic sources to the generation of organic compounds in hydrothermal fluids. *Geobiology*, 9(1), 79-93.
- Kutcherov, V., y Kolesnikov, A. (Eds.). 2013. *Hydrocarbon*. BoD–Books on Demand.
- Lang S.Q., Butterfield D.A., Schulte M., Kelley D.S. Y Lilley M.D. 2010. Elevated concentrations of formate, acetate and dissolved organic carbon found at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 941–952
- Lang, Q.S., Früh-Green L.G., Bernasconi, M.S., Lilley, D.M., Proskurowski, G., Méhay, S., Butterfield, D. A. 2012. Microbial utilization of abiogenic carbon and hydrogen in a serpentinite-hosted system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 92, 82-99.
- Leal-Acosta, M.L., y Prol-Ledesma, R.M. 2016. Caracterización geoquímica de las manifestaciones termales intermareales de Bahía Concepción en la Península de Baja California. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 68(3), 395-407.
- Logeshwaran, P., Megharaj, M., Chadalavada, S., Bowman, M., y Naidu, R. 2018. Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environmental technology & innovation*, 10, 175-193.
- McCallion, J., Kemmer, F. N., y Nalco chemical company. 1989. *Manual del agua: Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. México: McGraw-Hill.
- McCollom, M.T., Seewald, S.F. y German, R.C. 2015. Investigation of extractable organic compounds in deep-sea hydrothermal vent fluids along the Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica, Acta* 156, 122-144.

- México, Comisión Federal de Electricidad. 2014. Estudio Geohidrológico en el Campo Geotérmico de Los Humeros, Puebla. Comisión Federal de Electricidad (En revisión).
- México, Comisión Nacional Forestal (CONAFOR). 2016. Estudio de Cuenca de Abasto Forestal Valle y Cofre de Perote 2016. Comisión Nacional Forestal.
- Mitova, M.I., Cluse, C., Goujon-Ginglinger, C.G., Kleinhans, S., Rotach, M., y Tharin, M. 2020. Human chemical signature: Investigation on the influence of human presence and selected activities on concentrations of airborne constituents. *Environmental Pollution*, 257, 113518.
- Montgomery, D.C. 2004. Diseño y análisis de experimentos. Limusa Wiley, México, D.F., 681 p.
- Morrison, R.T., y Boyd, R.N. 1987. Organic chemistry, E.U.A: Allyn and Bacon, 1434 p.
- Nalla, R., Pinge, R., Narwaria, M., y Chaudhury, B. 2018. Priority based functional group identification of organic molecules using machine learning. *Proceedings of the Association for Computing Machinery India Joint International Conference on Data Science and Management of Data. ACM, 2018, 201-209.*
- Norini, G., Groppelli, G., Sulpizio, R., Carrasco-Núñez, G., Dávila-Harris, P., Pellicoli, C., Zucca, F. y 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, 221-237.
- Nicholson, K. 1993. *Geothermal Fluids: Chemistry and Exploration Techniques*. Berlin–Heidelberg: Springer–Verlag, 253 p.
- Ochoa-Martínez, C.A. 2017. Valle de Perote. Aspectos bioclimáticos y socioeconómicos. México: IETEC-Arana Editores, 163 p.
- Ogihara, S., e Ishiwatari, R. 1998. Unusual distribution of hydrocarbons in a hydrothermally altered phosphorite nodule from Kusu Basin, northern Kyushu, Japan. *Organic geochemistry*, 29(1-3), 155-161.
- OriginLab Corporation. 2010. Origin (8.5). Windows 10. Northampton, MA, USA: OriginLab Corporation.
- Osman, K. T. 2013. *Soils: principles, properties and management*. Springer Science + Business Media.
- Peiffer, L., Carrasco-Núñez, G., Mazot, A., Villanueva-Estrada, R.E., Inguaggiato, C., Romero, R.B, y Rojas, J.H. 2018. Soil degassing at the Los Humeros geothermal field (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 356, 163-174.
- Pindado, O., Pérez, R.M., García, S. 2013. Estudio Anual de la Composición Orgánica del PM2.5 en Chapinería, Informe técnico, Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas, 117 p.
- Pla, L.E. 1986. *Análisis multivariado: método de componentes principales*. OEA, Washington, DC (EUA). Secretaría General. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico.
- Poturay, V.A. 2017. Organic matter in ground-and surface waters in the area of the Annenskii geothermal field, Russian Far East. *Geochemistry International*, 55(4), 393-400.

- Poturay, V. A., y Kompanichenko, V. N. 2019. Composition and distribution of saturated hydrocarbons in the thermal waters and vapor–water mixture of the Mutnovskii geothermal field and Uzon caldera, Kamchatka. *Geochemistry International*, 57(1), 74-82.
- Portugal, E., Verma, M.P., Barragán, R.M., y Mañón, A. 1994. Geoquímica isotópica de ^{13}C , D, y ^{18}O de fluidos del sistema geotérmico Los Humeros Puebla (México). *Geofísica Internacional*, 33(4), 607-618.
- Portugal, E., Izquierdo, G., Barragán, R.M., y 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.
- Proskurowski, G., Lilley, M.D., Seewald, S.J., Früh-Green L.G., Olson, J.E., Lupton, E.J., Sylva, P.S. y Kelley, S.D. 2008. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City Hydrothermal Field. *Science* 319, 604–607.
- Price, M. 2007. *AGUA SUBTERRÁNEA* (1a. ed.). México: Limusa/Noriega, 330 p.
- Romo-Jones, J.M., Gutiérrez-Negrín, L.C., Flores-Armenta, M., del Valle, J.L., García, A. 2018. 2017 Annual Report. IEA Geothermal, pp. 66–72.
- Ruiz-Gutiérrez, V., y Pérez-Camino, M. D. C. 2000. Update on solid-phase extraction for the analysis of lipid classes and related compounds. *Journal of Chromatography A*, 885(1-2), 321-341.
- Ruiz-Hernández, V., Roca, M. J., Egea-Cortines, M., y Weiss, J. 2018. A comparison of semi-quantitative methods suitable for establishing volatile profiles. *Plant methods*, 14(1), 67.
- QGIS Equipo de Desarrollo 2019. QGIS Geographic Information System. Proyecto de Fundación Geoespacial de código abierto. URL <http://qgis.org>
- Schreiber, U., Mayer, C., Schmitz, O.J., Rosendahl, P., Bronja, A., Greule, M., Keppler, F., Mulder, I., Sattler, T., y Schöler, F.H. 2017. Organic compounds in fluid inclusions of Archean quartz-Analogues of prebiotic chemistry on early Earth. *PLoS ONE*, 12(6), 1-9.
- Schwarzenbach, R.P., Imboden D.M., y Gschwend, P.M. 2003. *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons, pp. 1313.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)- Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas (CONANP). 2015. Programa de Manejo Parque Nacional Cofre de Perote o Nauhcampatépetl, México.
- Shulga, N.A., Peresykin, V.I., y Revelskii, I.A. 2010. Composition research of n-alkanes in the samples of hydrothermal deposits of the Mid-Atlantic Ridge by means of gas chromatography-mass spectrometry. *Oceanology*, 50(4), 479-487.
- Simoneit, B. R. 1993. Aqueous high-temperature and high-pressure organic geochemistry of hydrothermal vent systems. *Geochimica et cosmochimica acta*, 57(14), 3231-3243.
- Simoneit, R.T.B., Deamer, W.D., Kompanichenko, V. 2009. Characterization of hydrothermally generated oil from the Uzon caldera, Kamchatka. *Applied Geochemistry*, 24, 303-309.

- Sigma-Aldrich, S. 1998. Guide to Solid Phase Extraction-Boletín 910. St. Louis, USA. Sigma-Aldrich.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., y Crouch, R. S. 2015. *Fundamentos de química analítica* (9na. ed.). México, D.F: Cengage Learning.
- Stashenko, E., y Martínez, J.R. 2010. GC-MS: Más de un Analizador de Masas, ¿para qué?. *Scientia Chromatographica*, 2(4), 33-59.
- Stahl, P.D., y Parkin, T.B. 1996. Microbial production of volatile organic compounds in soil microcosms. *Soil Science Society of America Journal*, 60(3), 821-828.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Giolito, C., Duarte, E., Fernandez, E., y Magro, G. 2005. The hydrothermal-volcanic system of Rincon de la Vieja volcano (Costa Rica): a combined (inorganic and organic) geochemical approach to understanding the origin of the fluid discharges and its possible application to volcanic surveillance. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 148(3-4), 315-333.
- Tassi, F., Vaselli, O., Capaccioni, B., Montegrossi, G., Barahona, F., y Caprai, A. 2007. Scrubbing process and chemical equilibria controlling the composition of light hydrocarbons in natural gas discharges: an example from the geothermal fields of El Salvador. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(5).
- Tassi, F., Capaccioni, B., Capecchiacci, F., y Vaselli, O. 2009. Non-methane volatile organic compounds (VOCs) at El Chichon volcano (Chiapas, Mexico): geochemical features, origin and behavior. *Geofísica internacional*, 48(1), 85-95.
- Tassi, F., Montegrossi, G., Capecchiacci, F., y Vaselli, O. 2010. Origin and distribution of thiophenes and furans in gas discharges from active volcanoes and geothermal systems. *International journal of molecular sciences*, 11, 1434-1457.
- Tassi, F., Venturi, S., Cabassi, J., Capecchiacci, F., Nisi, B., y Vaselli, O. 2015. Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): Geogenic source (s) vs. biogeochemical processes. *Applied Geochemistry*, 56, 37-49.
- Thermo Fisher Scientific Inc. 2015. *Thermo Scientific Orion Star serie A320: Manual de usuario*. Thermo Fisher Scientific Inc.
- Truesdell, H.A. 1991. Origins of Acid Fluids in Geothermal Reservoirs. *Geothermal Resources Council Transactions*, 15, 289-296.
- Valls, P. J. 2004. Extracción en fase sólida (SPE) para tratamiento de muestras de alimentos para análisis por cromatografía. 10.13140/RG.2.2.16345.52325.
- Verma, S.P. 2005. *Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geotermometría)*. Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 186 p.
- Verma, M.P., Verma, S.P., y Sanvicente, H. 1990. Temperature field simulation with stratification model of magma chamber under Los Hornos caldera, Puebla, Mexico. *Geothermics*, 19(2), 187-197.

- Verma, S.P. 1983. Magma genesis and chamber processes at Los Humeros caldera, Mexico—Nd and Sr isotope data. *Nature*, 302(5903), 52-55.
- Vilaclara, G., Chávez, M., Lugo, A., González, H., y Gaytán, M. 1993. Comparative description of crater-lakes basic chemistry in Puebla State, Mexico. *Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie: Verhandlungen*, 25(1), 435-440.
- Waples, D.W. 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*. Springer Netherlands.
- Welhan, J.A. 1988. Origins of methane in hydrothermal systems. *Chemical Geology*, 71, 183-198.
- Yáñez, G.C., García, S.D., y Casique V.J. 1979. Geothermic exploration in the Los Humeros-Derrumbadas area. *Geothermal Resources Council. Trans.*, 3, 801-803.
- Yáñez, G.C. 1980. Informe geológico del proyecto geotérmico Los Humeros – Derrumbadas, Estados de Puebla y Veracruz, Informe interno, Comisión Federal de Electricidad, 56 p.
- Zubrick, J. W. 2012. *The Organic Chem Lab Survival Manual: A Student's Guide to Techniques* (9na. ed.). EUA: John Wiley & Sons.

Anexo 1

Imágenes de los cromatogramas procesados de corriente total iónica (CTI) de las 36 muestras analizadas y blancos de calidad.

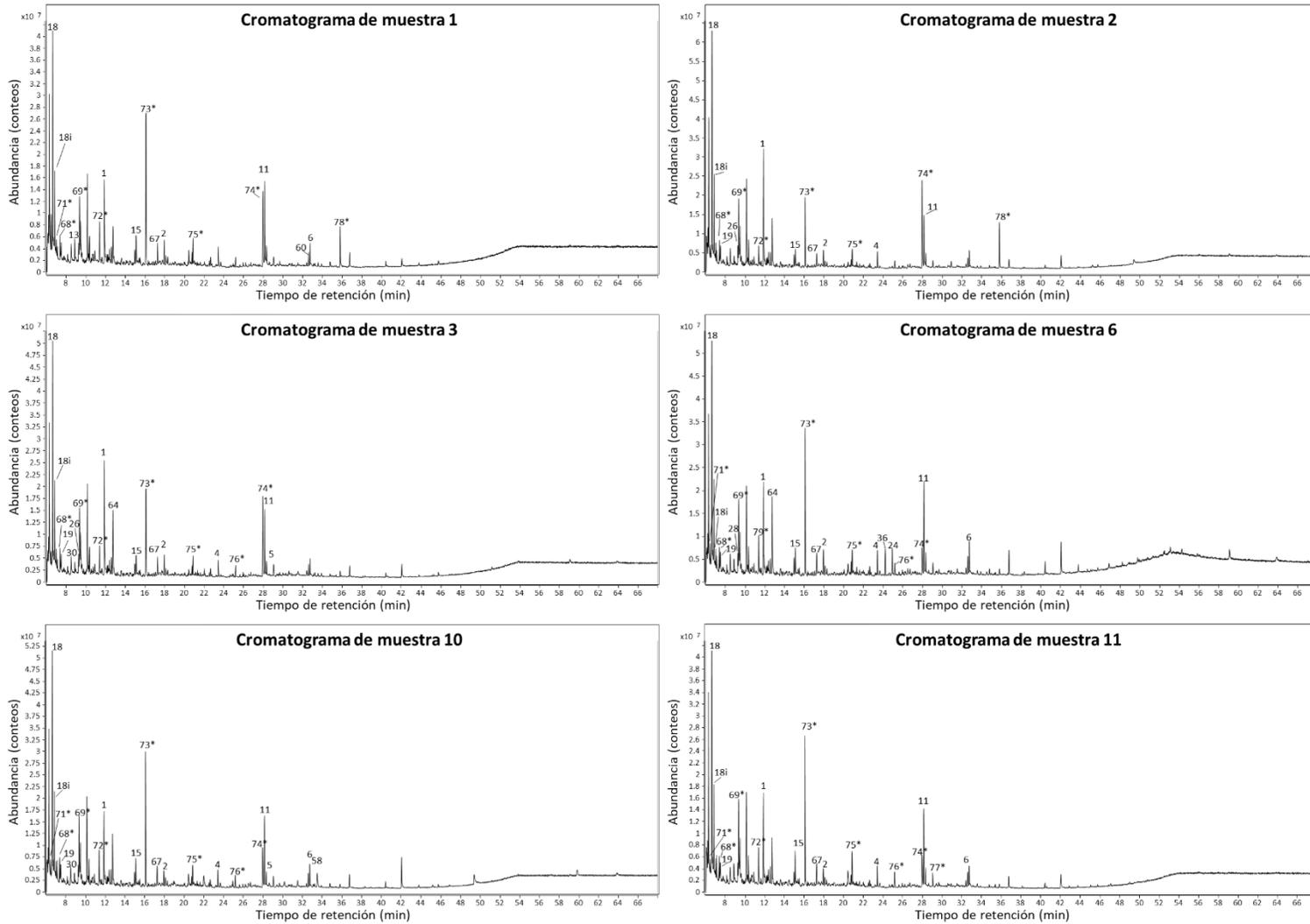


Figura 59. Cromatogramas de muestras 1 a 11.

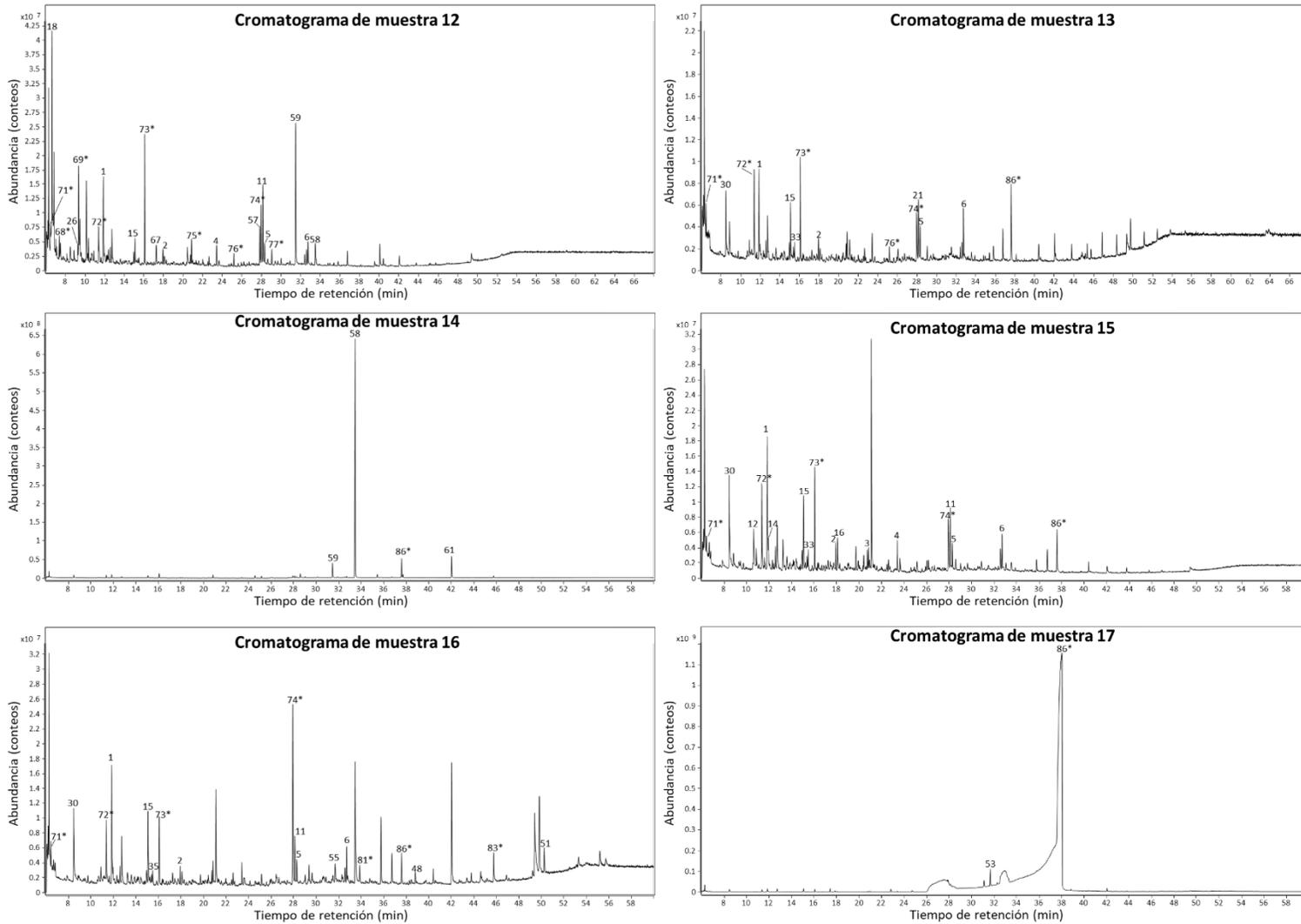


Figura 60. Cromatogramas de muestras 12 a 17.

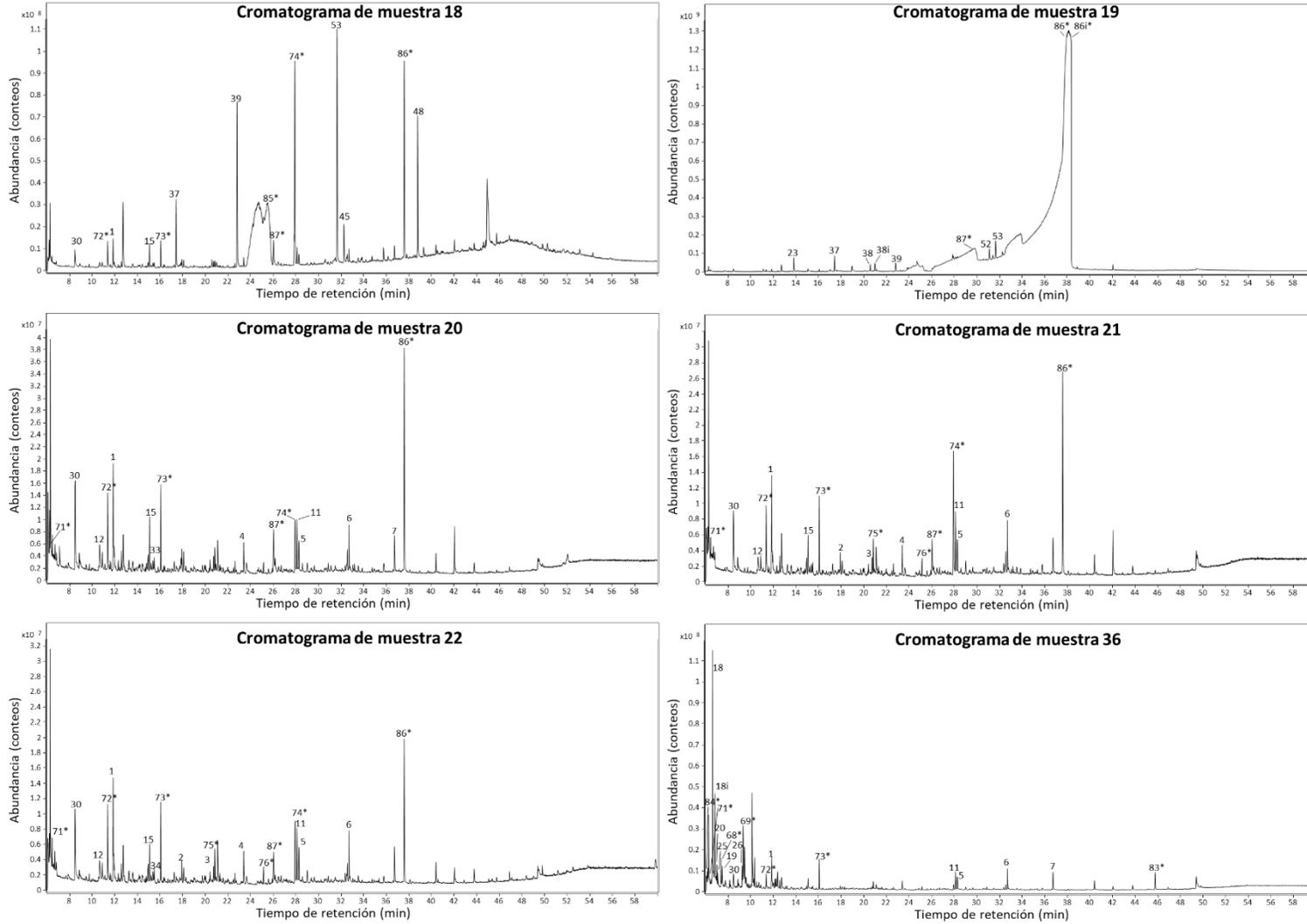


Figura 61. Cromatogramas de muestras 18 a 36.

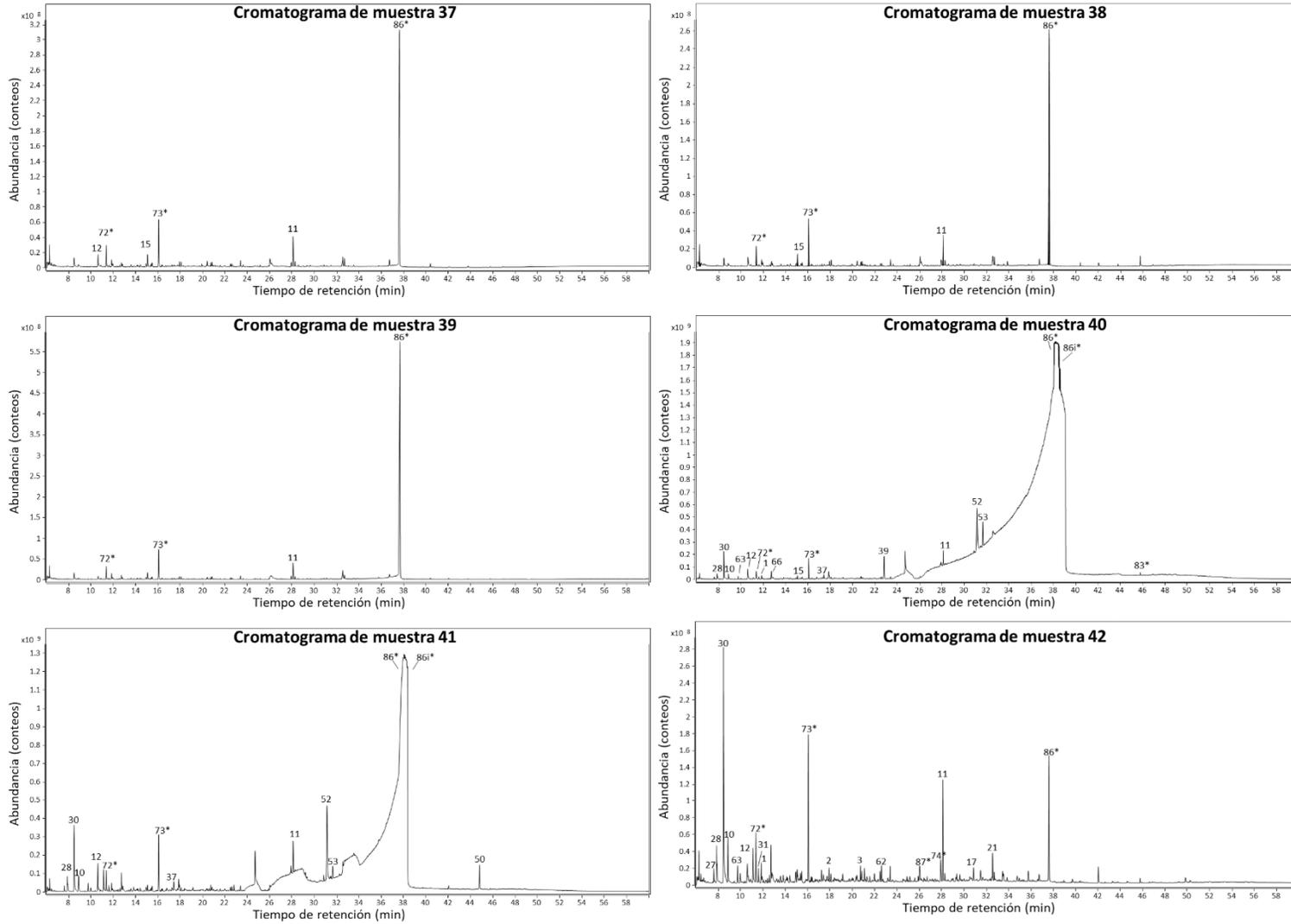


Figura 62. Cromatogramas de muestras 37 a 42.

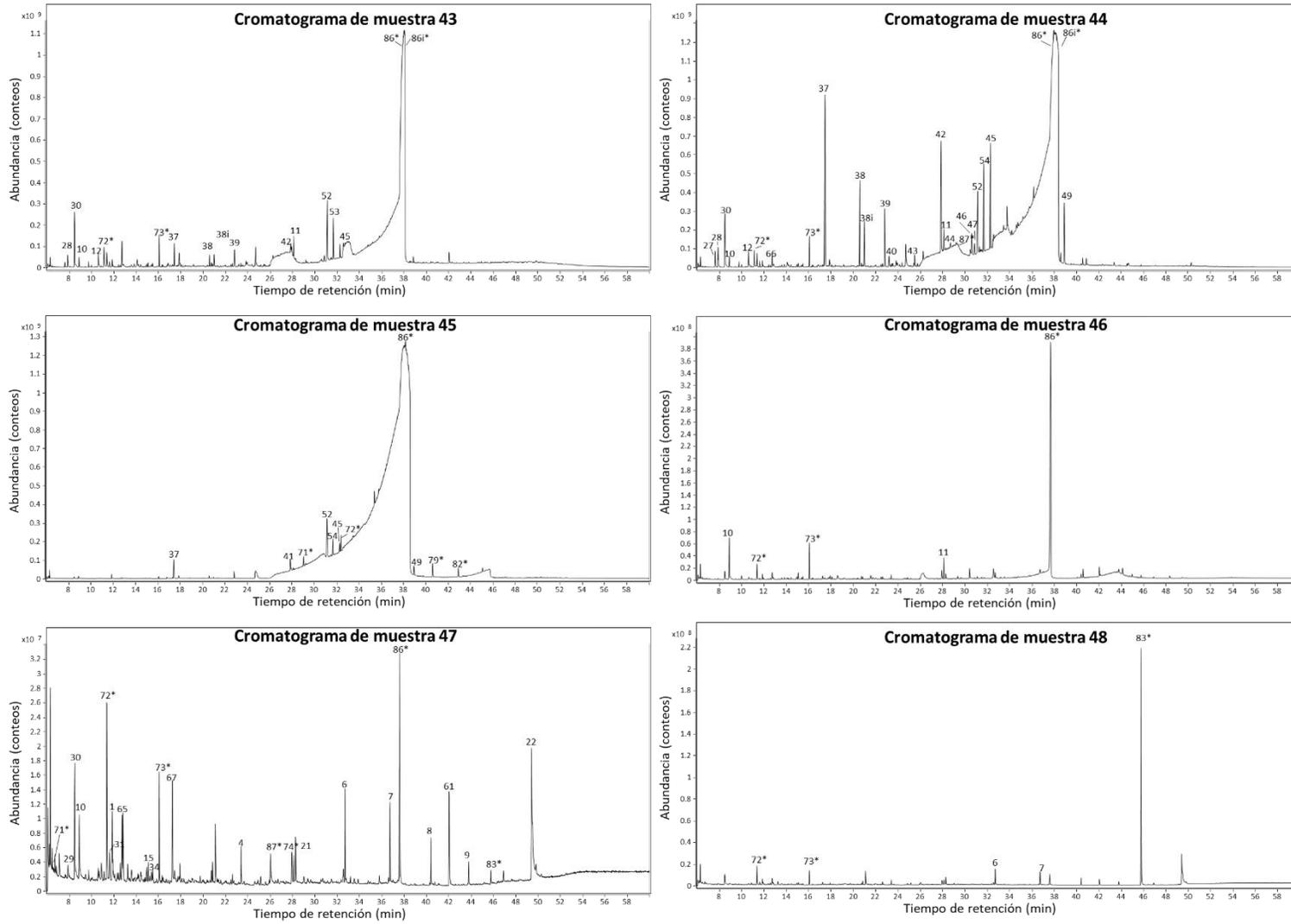


Figura 63. Cromatogramas de muestras 43 a 48.

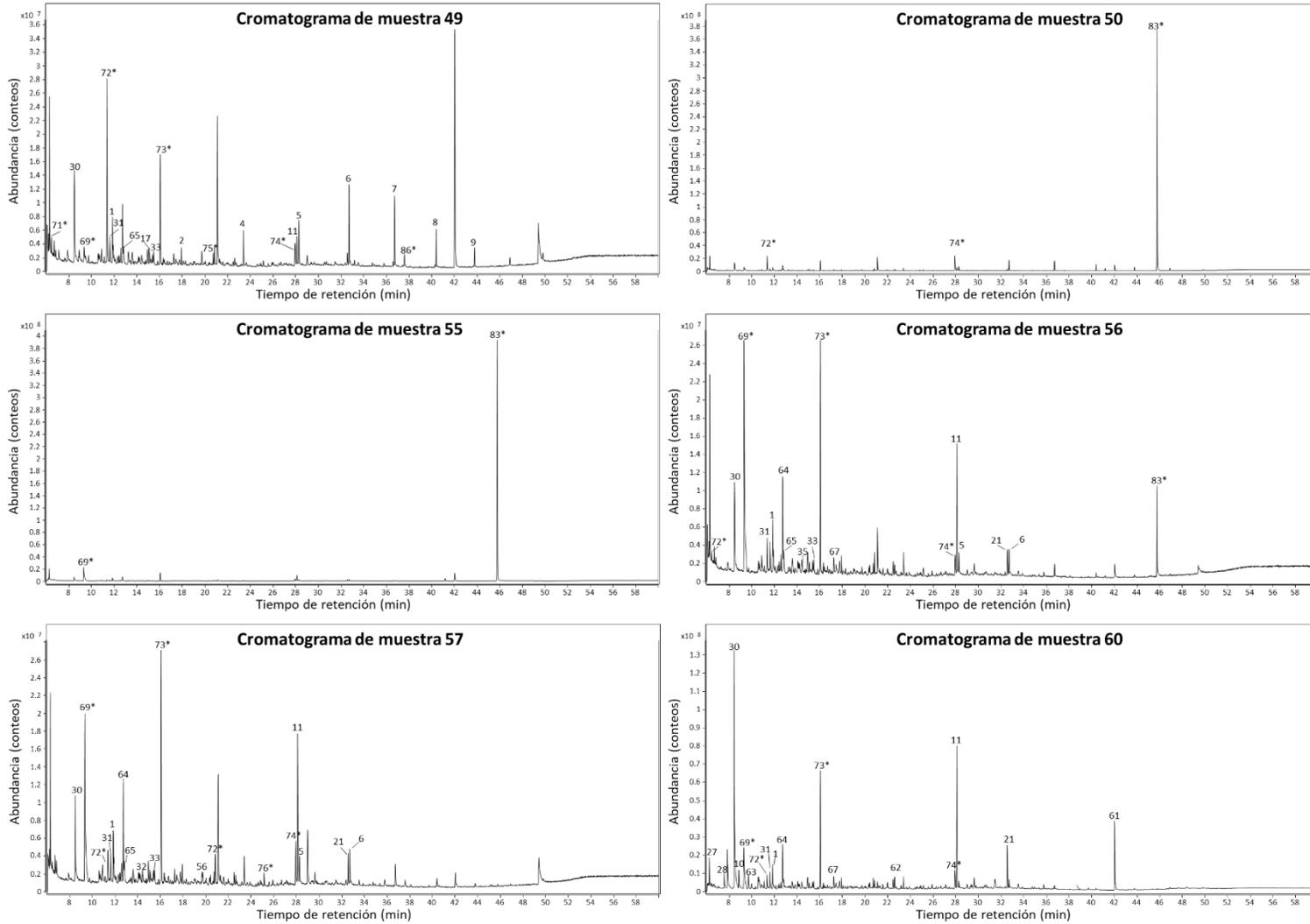


Figura 64. Cromatogramas de muestras 49 a 60.

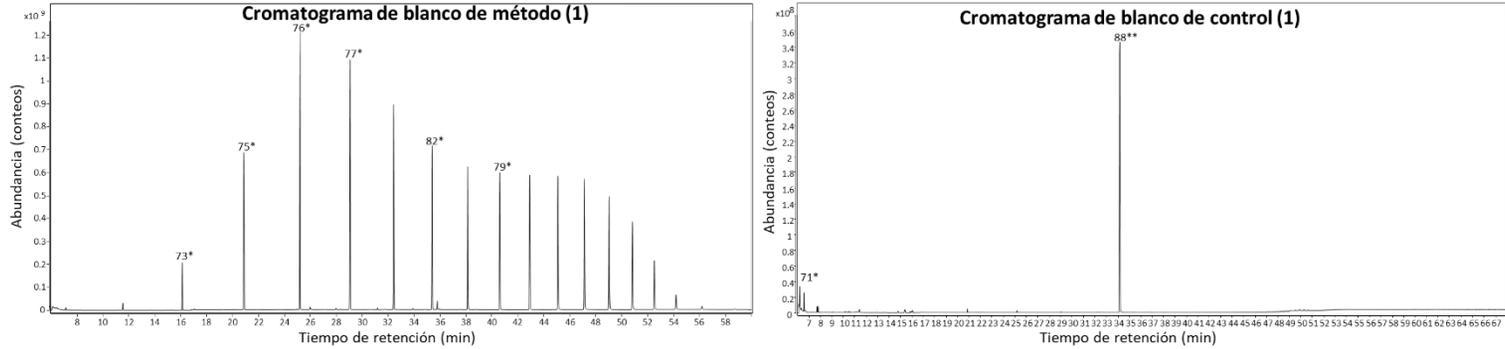


Figura 65. Cromatogramas de muestras de tipo blanco de método (izquierda) y blanco de control (derecha).

Anexo 2

Compuestos químicos identificados en muestras de tipo blanco de método, blanco de control, y muestras tomadas durante el periodo de noviembre-diciembre del 2018, que fueron considerados como compuestos de tipo interferencia (impureza). Y compuesto estándar ($C_{19}-d_{40}$) utilizado en los blancos de control.

Tabla 15. Resultados de la identificación de compuestos químicos de tipo interferencia, en muestras y blancos. Y estándar usado en el blanco de control.

Pico*	TR (\bar{X})	Compuesto químico	N° CAS	Masa (g/mol)	Fórmula molecular	Muestras
68*	7.37	1,1,1,2-Tetracloroetano	630-20-6	165.891	$C_2H_2Cl_4$	1-12,36
69*	9.33	1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	165.891	$C_2H_2Cl_4$	BM,1-12,36,49,55-60
70*	5.26	3-Metoxi-pentano	36839-67-5	102.104	$C_6H_{14}O$	BM
71*	6.46	Hexametil-ciclotrisiloxano	541-05-9	222.056	$C_6H_{18}O_3Si_3$	BC,1,6,10-13,15,16,20-22,36,47,49,56
72*	11.37	Octametil-ciclotetrasiloxano	556-67-2	296.075	$C_8H_{24}O_4Si_4$	1-16,18,20-22,36-44,46,47-50,56-60
73*	16.06	Decametil-ciclopentasiloxano	541-02-6	370.094	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	BM,2-6,15,16,18-20-22,36-44,46-49,56-60
74*	27.95	Dietilftalato	84-66-2	222.089	$C_{12}H_{14}O_4$	1-13,15,16,18,20-22,42,47,49,50,56-60
75*	20.85	Dodecametil-ciclohexasiloxano	540-97-6	444.113	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$	BM,1-12,21,22,49,57
76*	25.17	Tetradecametil-cicloheptasiloxano	107-50-6	518.132	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$	BM,3-13,21,22,57
77*	29.04	Hexadecametil-ciclooctasiloxano	556-68-3	592.15	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$	BM,11,12,45
78*	35.77	Dibutilftalato	84-74-2	278.152	$C_{16}H_{22}O_4$	1,2
79*	35.67	Octadecametil-ciclononasiloxano	556-71-8	666.169	$C_{18}H_{54}O_9Si_9$	BM,45
80*	35.77	Ácido ftálico hex-3-il butil éster	1000356-95-5	306.183	$C_{18}H_{26}O_4$	16
81*	33.87	Ácido ftálico ciclohexil isohexil éster	1000315-34-0	304.167	$C_{18}H_{24}O_4$	16
82*	39.13	Eicosametil-ciclodecasiloano	18772-36-6	740.188	$C_{20}H_{60}O_{10}Si_{10}$	BM,45

Tabla 15. Continuación.

Pico*	TR (\bar{X})	Compuesto químico	N° CAS	Masa (g/mol)	Fórmula molecular	Muestras
83*	45.76	Ácido ftálico di (2-propilpentil) éster	1000377-93-5	390.277	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	16,36,40,47,48,50-56
84*	6.14	Tetracloroetileno	127-18-4	163.875	C ₂ Cl ₄	36
85*	25.55	Trióxido de arsénico	12505-67-8	395.656	As ₄ O ₆	18
86*	37.83	Octaazufre	10544-50-0	255.777	S ₈	13-22,37-47,49
87*	26.94	Hexatiano	13798-23-7	191.832	S ₆	18-22,42,44,47
88*	34.18	Nonadecano-d40	39756-36-0	308.564	C ₁₉ H ₄₀	BC
89*	6.09	3-Hexanol	623-37-0	102.104	C ₆ H ₁₄ O	BC
90*	6.18	2-Hexanol	626-93-7	102.104	C ₆ H ₁₄ O	BC
91*	6.18	4-Metil-2-pentanol	108-11-2	102.104	C ₆ H ₁₄ O	BC

Símbolos y abreviaciones: Pico* representa el número asignado a cada compuesto orgánico identificado (Tabla 8). TR, Tiempo de retención; \bar{X} , Promedio; BM, Blancos de Método; BC, Blancos de Control; CAS, es un número de identificación único para cada sustancia química, designado por la división Chemical Abstracts Service (CAS), de la Sociedad Química Americana (ACS).

Anexo 3

Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018. En la tabla 16 se presentan los resultados de las muestras de 10 pozos geotérmicos, y en las tablas 17, 18 y 19 los resultados de las 24 muestras de agua subterránea y 2 muestras de agua de maares. El valor de cada área, corresponde al área bajo la curva de un pico cromatográfico identificado en el cromatograma de una muestra, y representa el conteo de iones (abundancia) que realiza el instrumento detector del espectrómetro de masas (EM). En este trabajo, las áreas fueron utilizadas como el contenido por compuesto.

Tabla 16. Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de fluidos de 10 pozos geotérmicos (muestras 16-19, y 40-45), del CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018.

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de pozos geotérmicos (áreas**)									
			16	17	18	19	40	41	42	43	44	45
Alca	1	C ₁₀ H ₂₂	42732841	NI	32983391	NI	69705587	NI	51875327	NI	NI	NI
	2	C ₁₂ H ₂₆	5610832	NI	NI	NI	NI	NI	30360529	NI	NI	NI
	3	C ₁₃ H ₂₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI	47396184	NI	NI	NI
	4	C ₁₄ H ₃₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	5	C ₁₆ H ₃₄	8904026	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	6	C ₁₈ H ₃₈	11820467	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	7	C ₂₀ H ₄₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	8	C ₂₁ H ₄₄	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	9	C ₂₄ H ₅₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Alco	10	C ₆ H ₁₄ O ₂	NI	NI	NI	NI	130338831	203183879	137295502	119751427	157307069	NI
	11	C ₁₃ H ₂₈ O	17414120	NI	NI	NI	293301481	389203035	293299385	218335732	478820824	NI

Tabla 16. Continuación.

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de pozos geotérmicos (áreas**)										
			16	17	18	19	40	41	42	43	44	45	
COHal	56	CHI ₃	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	57	C ₆ HCl ₄ NO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	58	C ₆ H ₂ Cl ₅ N	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	59	C ₆ Cl ₅ NO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	60	C ₁₇ H ₃₃ ClO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	61	C ₂₀ H ₃₉ ClO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Éster	62	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	NI	NI	NI	NI	NI	NI	48987552	NI	NI	NI	NI
Terp	63	C ₁₀ H ₁₆	NI	NI	NI	NI	58081968	NI	48887607	NI	NI	NI	NI
	64	C ₁₀ H ₁₆	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	65	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	NI	NI	NI	186859262	NI	NI	NI	164841627	NI	NI
	66	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	67	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI

Símbolos y abreviaciones: NI, No Identificado; Alca, Alcanos; Alco, Alcoholes; Alde, Aldehídos; Alqu, Alquenos; Amid, Amidas; Ceto, Cetonas; Cicalc, Cicloalcanos; COAr, Compuestos orgánicos aromáticos; COPar Compuestos orgánicos poliaromáticos, COS, Compuestos orgánicos con azufre; COHal, Compuestos orgánicos con halógenos; Éster, Ésteres; Terp, Terpenos. *Pico representa el número asignado a cada compuesto orgánico identificado (Tabla 8). **Las áreas representan el conteo de iones (abundancia) obtenido por el detector del EM. Ej.: 1.033E+09 = 1033428328.

Tabla 17. Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de agua subterránea (muestras 1, y 6-15) y de mareas (muestras 2 y 3), de sitios circundantes al CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018.

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de pozos de agua subterránea y mareas (áreas**)									
			1	2	3	6	10	11	12	13	14	15
Alca	1	C ₁₀ H ₂₂	37102884	82852937	69652645	56457675	44549203	45223994	41217915	21005091	NI	50284872
	2	C ₁₂ H ₂₆	9649201	10985925	10480712	12622129	8116191	6181960	5857185	4978955	NI	8484213
	3	C ₁₃ H ₂₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	6663995
	4	C ₁₄ H ₃₀	NI	12220041	10323046	15090971	10436288	10611048	9872840	NI	NI	11066220
	5	C ₁₆ H ₃₄	NI	NI	6023748	NI	7975143	NI	7634658	7988922	NI	7596255
	6	C ₁₈ H ₃₈	12228506	NI	NI	19625633	14143186	10490557	12548369	13485654	NI	14854817
	7	C ₂₀ H ₄₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	8	C ₂₁ H ₄₄	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	9	C ₂₄ H ₅₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Alco	10	C ₆ H ₁₄ O ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	11	C ₁₃ H ₂₈ O	40104545	34170115	30321158	49393353	35375511	31238608	30716831	NI	NI	18742882
Alde	12	C ₇ H ₆ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	26839754
	13	C ₇ H ₁₄ O	12141809	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	14	C ₈ H ₁₆ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	15155836
	15	C ₉ H ₁₈ O	12829304	12573240	15334903	20949616	18860348	9721306	14411260	16815165	NI	26397219
	16	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	14095816
	17	C ₁₅ H ₃₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Alqu	18	C ₉ H ₁₈	82654203	115858118	85899027	101210136	106291542	71037044	96789567	NI	NI	NI
	19	C ₉ H ₁₈	NI	16950683	11561364	11248909	13500334	8495947	NI	NI	NI	NI
	20	C ₁₁ H ₂₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	21	C ₁₉ H ₃₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	14879869	NI	NI

Tabla 17. Continuación.

			Muestras de pozos de agua subterránea y maares (áreas**)									
Familia	Pico*	Fórmula	1	2	3	6	10	11	12	13	14	15
Terp	66	C ₁₀ H ₂₀ O	9369352	10556440	11248962	13019262	13749738	10216575	8625070	NI	NI	NI
	67	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI

Símbolos y abreviaciones: NI, No Identificado; Alca, Alcanos; Alco, Alcoholes; Alde, Aldehídos; Alqu, Alquenos; Amid, Amidas; Ceto, Cetonas; Cicalc, Cicloalcanos; COAr, Compuestos orgánicos aromáticos; COPar Compuestos orgánicos poliaromáticos, COS, Compuestos orgánicos con azufre; COHal, Compuestos orgánicos con halógenos; Éster, Ésteres; Terp, Terpenos. *Pico representa el número asignado a cada compuesto orgánico identificado (Tabla 8). **Las áreas representan el conteo de iones (abundancia) obtenido por el detector del EM. Ej. 2.06E+09 = 2059528396.

Tabla 18. Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de agua subterránea (muestras 20-39 y 46-48), de sitios circundantes al CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018.

			Muestras de agua subterránea (áreas**)									
Familia	Pico*	Fórmula	20	21	22	36	37	38	39	46	47	48
Alca	1	C ₁₀ H ₂₂	47412093	33852657	37861068	41719124	NI	NI	NI	NI	27067444	NI
	2	C ₁₂ H ₂₆	NI	8651333	6325753	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	3	C ₁₃ H ₂₈	NI	4354410	4217334	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	4	C ₁₄ H ₃₀	13881452	10610601	11732366	NI	NI	NI	NI	NI	13662827	NI
	5	C ₁₆ H ₃₄	12014474	12470803	10595609	16602134	NI	NI	NI	NI	17900756	NI
	6	C ₁₈ H ₃₈	20931949	17390667	17374475	25092543	NI	NI	NI	NI	32641218	36735545
	7	C ₂₀ H ₄₂	15982622	NI	NI	21548879	NI	NI	NI	NI	26970878	33032071
	8	C ₂₁ H ₄₄	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	18191976	NI
	9	C ₂₄ H ₅₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	8356516	NI
Alco	10	C ₆ H ₁₄ O ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	176154060	31154729	NI
	11	C ₁₃ H ₂₈ O	20862714	22283966	15982322	21827395	94091777	79720076	97858520	79972900	NI	NI

Tabla 18. Continuación.

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de agua subterránea (áreas**)										
			20	21	22	36	37	38	39	46	47	48	
COHal	56	CH ₃	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	57	C ₆ HCl ₄ NO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	58	C ₆ H ₂ Cl ₅ N	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	59	C ₆ Cl ₅ NO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	60	C ₁₇ H ₃₃ ClO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	61	C ₂₀ H ₃₉ ClO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	34853815	NI
Éster	62	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Terp	63	C ₁₀ H ₁₆	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	64	C ₁₀ H ₁₆	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	65	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	66	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	40823928	NI
	67	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	26518035	NI

Símbolos y abreviaciones: NI, No Identificado; Alca, Alcanos; Alco, Alcoholes; Alde, Aldehídos; Alqu, Alquenos; Amid, Amidas; Ceto, Cetonas; Cicalc, Cicloalcanos; COAr, Compuestos orgánicos aromáticos; COPar Compuestos orgánicos poliaromáticos, COS, Compuestos orgánicos con azufre; COHal, Compuestos orgánicos con halógenos; Éster, Ésteres; Terp, Terpenos. *Pico representa el número asignado a cada compuesto orgánico identificado (Tabla 8). **Las áreas representan el conteo de iones (abundancia) obtenido por el detector del EM.

Tabla 19. Resultados de la identificación de los compuestos orgánicos en las muestras de agua subterránea (muestras 49-60), de sitios circundantes al CGLH, tomadas durante el periodo de noviembre – diciembre del 2018.

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de agua subterránea (áreas**)					
			49	50	55	56	57	60
Alca	1	C ₁₀ H ₂₂	20199942	NI	NI	18715301	12153515	39402562
	2	C ₁₂ H ₂₆	5503275	NI	NI	NI	NI	NI
	3	C ₁₃ H ₂₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	4	C ₁₄ H ₃₀	14700135	NI	NI	NI	NI	NI
	5	C ₁₆ H ₃₄	17859054	NI	NI	6383518	6950147	NI
	6	C ₁₈ H ₃₈	31910383	NI	NI	9707817	12466652	NI
	7	C ₂₀ H ₄₂	26995019	NI	NI	NI	NI	NI
	8	C ₂₁ H ₄₄	14932265	NI	NI	NI	NI	NI
	9	C ₂₄ H ₅₀	7616965	NI	NI	NI	NI	NI
Alco	10	C ₆ H ₁₄ O ₂	NI	NI	NI	NI	NI	37222168
	11	C ₁₃ H ₂₈ O	11190905	NI	NI	34696486	40613990	189132189
Alde	12	C ₇ H ₆ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	13	C ₇ H ₁₄ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	14	C ₈ H ₁₆ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	15	C ₉ H ₁₈ O	7995912	NI	NI	NI	NI	NI
	16	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	17	C ₁₅ H ₃₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Alqu	18	C ₉ H ₁₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	19	C ₉ H ₁₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	20	C ₁₁ H ₂₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	21	C ₁₉ H ₃₈	NI	NI	NI	7407693	9412455	55680653

Tabla 19. Continuación

			Muestras de agua subterránea (áreas**)					
Familia	Pico*	Fórmula	49	50	55	56	57	60
Amid	22	C ₂₂ H ₄₃ NO	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Ceto	23	C ₈ H ₈ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	24	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
Cicalc	25	C ₉ H ₁₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	26	C ₁₀ H ₂₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
COAr	27	C ₈ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	25573237
	28	C ₈ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	99005370
	29	C ₈ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	30	C ₈ H ₈	38979031	NI	NI	31572537	31713422	389194338
	31	C ₉ H ₁₂	10171809	NI	NI	9593525	8590785	25753475
	32	C ₁₀ H ₁₄	NI	NI	NI	NI	6287391	NI
	33	C ₁₀ H ₁₄	5209622	NI	NI	5219646	4524564	NI
	34	C ₁₀ H ₁₄	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	35	C ₁₀ H ₁₄	NI	NI	NI	7752418	NI	NI
	36	C ₁₄ H ₂₂ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
COPar	37	C ₁₀ H ₈	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	38	C ₁₁ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	39	C ₁₂ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	40	C ₁₂ H ₁₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	41	C ₁₃ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	42	C ₁₃ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI

Tabla 19. Continuación

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de agua subterránea (áreas**)					
			49	50	55	56	57	60
COPar	43	C ₁₃ H ₁₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	44	C ₁₃ H ₁₀ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	45	C ₁₄ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	46	C ₁₄ H ₁₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	47	C ₁₄ H ₁₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	48	C ₁₆ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	49	C ₁₆ H ₁₀	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	50	C ₁₈ H ₁₈ O ₅	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	51	C ₂₀ H ₁₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
COS	52	CH ₂ S ₆	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	53	C ₁₂ H ₈ S	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	54	C ₁₂ H ₈ S	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	55	C ₁₂ H ₈ S	NI	NI	NI	NI	NI	NI
COHal	56	CHI ₃	NI	NI	NI	NI	3471204	NI
	57	C ₆ HCl ₄ NO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	58	C ₆ H ₂ Cl ₅ N	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	59	C ₆ Cl ₅ NO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	60	C ₁₇ H ₃₃ ClO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	61	C ₂₀ H ₃₉ ClO ₂	NI	NI	NI	NI	NI	104954364
Éster	62	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	NI	NI	NI	NI	NI	18459761
Terp	63	C ₁₀ H ₁₆	NI	NI	NI	NI	NI	18229687
	64	C ₁₀ H ₁₆	NI	NI	NI	29777088	31486900	65638214

Tabla 19. Continuación

Familia	Pico*	Fórmula	Muestras de agua subterránea (áreas**)					
			49	50	55	56	57	60
Terp	65	C ₁₀ H ₁₈ O	NI	NI	NI	NI	NI	NI
	66	C ₁₀ H ₂₀ O	NI	NI	NI	5829027	NI	16962222
	67	C ₁₀ H ₁₈ O	8685944	NI	NI	9405358	8342328	NI

Símbolos y abreviaciones: NI, No Identificado; Alca, Alcanos; Alco, Alcoholes; Alde, Aldehídos; Alqu, Alquenos; Amid, Amidas; Ceto, Cetonas; Cicalc, Cicloalcanos; COAr, Compuestos orgánicos aromáticos; COPar Compuestos orgánicos poliaromáticos, COS, Compuestos orgánicos con azufre; COHal, Compuestos orgánicos con halógenos; Éster, Ésteres; Terp, Terpenos. *Pico representa el número asignado a cada compuesto orgánico identificado (Tabla 8). **Las áreas representan el conteo de iones (abundancia) obtenido por el detector del EM.

Anexo 4

Tabla 20. Resultados de análisis de aniones y cationes de muestras analizadas y balance de cargas.

N° de muestra	Fuente	Nombre de la fuente	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Ca ⁺² (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)	Balance de cargas
1	PAS	Frijol Colorado	75.5	0.6	BLD	441.3	5.0	21.5	105.0	43.9	14.6	30.6	-1.4
2	Maar	Atexcac	3339.3	BLD	BLD	1234.2	BLD	1244.4	2482.4	13.5	230.1	405.1	2.6
3	Maar	Alchichica	3881.1	BLD	BLD	0.0	BLD	290.9	2114.1	20.2	107.6	585.5	10.9
6	PAS	La Victoria	53.0	0.5	BLD	483.5	BLD	15.8	114.3	39.2	17.8	29.7	0.3
10	PAS	R. El Salvador	64.4	0.8	BLD	415.4	22.0	16.3	103.6	35.3	17.2	28.1	-1.9
11	PAS	R. La Reina de Campo	75.5	0.8	BLD	512.7	21.2	21.0	123.5	36.4	20.2	31.6	-4.8
12	PAS	R. San José	77.9	BLD	BLD	402.4	BLD	5.3	62.3	46.5	12.2	34.6	-4.2
13	PAS	R. Guadalupe	434.1	BLD	BLD	1564.2	46.9	12.5	391.2	93.6	52.5	184.1	-0.9
14	PAS	Pz-48	30.6	BLD	BLD	220.7	BLD	13.9	45.7	26.6	8.5	17.6	2.2
15	PAS	R. el Paraíso	18.1	BLD	BLD	129.8	BLD	BLD	17.5	13.1	4.3	8.5	-8.6
16	PG	H-49	147.0	4.6	BLD	0.0	BLD	100.4	208.1	2.9	49.0	BLD	-
17	PG	H-56	BLD	BLD	BLD	155.8	BLD	10.6	5.1	1.4	0.9	1.3	-
18	PG	H-9	24.1	2.5	BLD	217.4	BLD	16.6	77.9	1.0	19.0	0.2	-9.1
19	PG	H-44	BLD	BLD	BLD	116.8	BLD	15.9	10.7	0.4	2.2	0.2	-
20	PAS	Jardín Dorado	167.6	BLD	BLD	752.9	BLD	9.4	189.4	72.9	26.0	73.8	3.8
21	PAS	VPH-1	63.9	BLD	BLD	376.4	BLD	BLD	62.1	56.5	9.1	29.4	1.2
22	PAS	Tenextepec	24.3	0.8	BLD	155.8	12.7	21.4	36.2	37.9	7.5	9.4	6.0
36	PAS	Pizarro	194.2	1.5	12.32	372.4	12.4	93.4	339.3	20.4	43.3	15.7	12.3

Tabla 20. Continuación.

N° de muestra	Fuente	Nombre de la fuente	Cl ⁻ (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ⁻³ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ⁻² (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Ca ⁺² (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ⁺² (mg/L)	Balace de cargas
37	PAS	R. San Roque	28.8	0.6	BLD	337.5	19.8	19.0	60.3	49.1	7.4	25.0	1.6
38	PAS	San Roque	14.6	1.0	BLD	188.2	9.6	13.0	44.5	24.2	4.0	11.0	2.2
39	PAS	Pochintoc	39.9	BLD	BLD	149.3	160.5	31.7	35.2	71.5	3.9	9.9	-6.3
40	PG	H-31	BLD	BLD	BLD	116.8	BLD	12.9	25.9	2.9	21.1	14.9	16.3
41	PG	H-20	BLD	BLD	BLD	155.8	BLD	13.3	2.7	0.3	0.4	BLD	-
42	PG	H-07	117.1	5.1	BLD	63.8	BLD	545.3	479.0	7.2	78.1	BLD	-
43	PG	H-45	BLD	BLD	BLD	77.9	BLD	12.5	2.6	0.4	0.4	0.1	-
44	PG	H-50	BLD	BLD	BLD	129.8	BLD	26.2	0.7	0.2	0.4	1.2	-
45	PG	H-39	BLD	0.7	BLD	207.7	BLD	9.4	BLD	BLD	6.8	7.8	-
46	PAS	Maztaloja	BLD	1.0	BLD	188.2	BLD	12.4	29.0	28.3	4.8	10.1	3.3
47	PAS	Zona Militar	5.1	0.5	BLD	103.8	BLD	6.1	14.9	13.0	5.2	7.0	0.1
48	PAS	R. Casa Blanca	58.1	0.6	BLD	376.4	BLD	14.4	79.6	38.9	13.7	30.3	0.7
49	PAS	R. San José	22.2	BLD	BLD	188.2	BLD	10.9	27.8	25.3	6.1	14.0	-2.0
50	PAS	R. Valle verde	60.0	BLD	BLD	370.0	BLD	9.6	54.4	57.6	8.5	30.0	-0.2
55	PAS	Granjas Carroll	9.1	0.8	BLD	220.7	13.4	8.7	33.7	39.2	3.6	11.4	1.6
56	PAS	Granjas Carroll	37.5	BLD	BLD	272.6	31.5	21.3	37.2	46.1	3.0	29.0	-0.8
57	PAS	Granjas Carroll	1572.3	BLD	BLD	519.2	BLD	231.3	845.5	84.5	48.6	175.6	-0.9
60	PAS	R. San Francisco	42.0	BLD	BLD	207.7	BLD	9.1	41.7	4.0	19.2	18.6	-8.5

Símbolos y abreviaciones: No° de muestra, indica el nombre de la muestra (no es un número consecutivo); PAS, Pozos de agua subterránea; PG, Pozos geotérmicos; R., Rancho; BLD, por debajo de límite de detección; HCO₃⁻, bicarbonato; Cl⁻, cloruro; F⁻, fluoruro; PO₄⁻³, fosfato; NO₃⁻, nitrato; SO₄⁻², sulfato; Na⁺, sodio; Ca⁺², calcio; K⁺, potasio; Mg⁺², magnesio.

Anexo 5

Con base a una recopilación de valores de ÍPC reportados en zonas hidrotermales y en una zona urbana (Tabla 21) se construyó una gráfica para representar una aproximación del origen de los alcanos de este estudio. Los valores para los límites del origen biogénico se tomaron de los que reportan Brito et al., 2014(ÍPC de sedimentos); Bouloubassi et al., 2001 (ÍPC de sedimentos); Kompanichenko et al., 2016 (ÍPC en nieve de Mutnovskii) : ÍPC de 1.4 y 2.7; valores arriba de 2.7 serían aportados por plantas superiores. Con base en Ogihara e Ishiwatari (1998) se consideró que los valores menores a la unidad pueden indicar termogénesis en una zona con actividad hidrotermal o aporte antropogénico en una zona urbana de acuerdo a Bravo-Linares et al. (2012). Las muestras señaladas como rombos indican las referencias utilizadas para la discusión del ÍPC de alcanos. Algunas utilizadas para la construcción de la gráfica.

Tabla 21. Valores de ÍPC utilizados en discusión de alcanos y construcción de gráfica de ÍPC

Muestra	Zona de estudio	Fuente de alcanos	ÍPC	Origen	Referencia
-	Morro de Puerto Santo, Venezuela	Sedimentos costeros	1.41-2.4	B	Brito et al. (2014)
-	Río Yangtze	Sedimentos en río	1.41	B	Bouloubassi et al. (2001)
	Campo hidrotermal continental				
NM	Mutnovskii	Nieve	1.4	B	Kompanichenko et al. (2016)
LC	Campo hidrotermal marino Lost City	Depósito hidrotermal Lost City	1.1	M: A y B	Shulga et al. (2010)
GU	Caldera Uzon	Géiser hidrotermal	1.09	A	Kompanichenko et al. (2016)
RB	Campo hidrotermal marino Rainbow	Depósito hidrotermal Rainbow	0.7	T	Shulga et al. (2010)
CK	Cuenca Kusu	Nódulos de fosforita	0.4	T	Ogihara e Ishiwatari (1998)
VA	Ciudad Valdivia, Chile	Materia particulada en el aire	0.35	Ant	Bravo-Linares et al. (2012)

Abreviaciones: B, Biogénico; M, Mixto; A, Abiogénico; T, Termogénico; Ant, Antropogénico.

Anexo 6

Tabla 22. Elementos menores (trazas) en unidades de $\mu\text{g/L}$ (ppbs).

N° de muestra	Li ⁺ ($\mu\text{g/L}$)	B ³⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Al ³⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Cr ³⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Fe ²⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Zn ²⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Ge ⁴⁺ ($\mu\text{g/L}$)	As ³⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Mo ²⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Se ⁶⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Cs ⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Sb ³⁺ ($\mu\text{g/L}$)	Hg ⁺ ($\mu\text{g/L}$)
1	194.10	2201.51	30.39	NI	NI	NI	1.79	3.93	4.37	0.49	0.61	0.22	2.33
2	2653.60	41346.63	27.20	0.36	14.16	5.15	0.48	10.74	6.16	0.63	1.12	0.46	3.01
3	3326.43	83213.53	22.29	NI	2.74	7.21	0.76	7.05	4.15	0.99	19.52	0.69	2.72
6	208.58	2405.12	25.54	2.02	17.25	NI	0.41	0.43	6.04	NI	0.41	0.16	2.09
10	207.53	2261.72	18.09	1.64	8.62	39.51	0.35	1.27	5.08	0.73	0.09	0.15	2.13
11	259.55	2491.04	17.32	0.51	NI	0.36	1.18	5.02	6.38	0.96	0.34	0.15	3.12
12	138.15	1208.02	16.43	1.78	NI	NI	0.18	1.07	1.62	NI	0.10	0.02	3.03
13	783.97	7935.39	11.32	0.18	4.69	NI	0.20	2.03	5.57	0.69	1.50	NI	2.91
14	74.72	756.08	11.33	0.95	3.54	3.93	0.38	1.02	1.52	0.56	0.12	NI	2.95
15	19.25	177.29	14.60	0.95	NI	0.37	0.13	0.61	1.45	0.74	0.36	0.01	2.93
16	980.94	347415.26	2765.20	1.39	NI	NI	59.91	2420.65	610.34	0.82	420.10	62.94	4.36
17	15.44	32806.68	69.67	NI	1.63	NI	1.03	6.77	1.02	3.22	14.53	1.01	5.33
18	576.58	760902.19	1058.16	3.14	79.50	NI	3.63	17328.25	79.00	64.79	34.37	127.08	4.44
19	24.80	52387.27	87.79	2.12	37.89	NI	0.81	113.28	0.80	5.22	8.75	0.73	3.13
20	298.04	10646.75	9.42	1.16	52.54	NI	0.15	43.32	4.02	1.40	0.55	0.35	6.91
21	83.89	233.14	8.55	0.31	NI	0.34	0.03	NI	0.60	NI	0.25	NI	2.62
22	41.13	NI	12.32	NI	21.29	NI	0.04	NI	5.17	0.99	0.03	0.07	2.72
36	420.47	2487.62	14.85	0.63	NI	NI	0.03	NI	15.26	0.55	0.02	1.06	2.92
37	62.11	359.43	11.34	2.55	5.56	6.87	0.06	NI	0.96	1.15	0.23	NI	2.85

Tabla 22. Continuación.

N° de muestra	Li ⁺ (µg/L)	B ³⁺ (µg/L)	Al ³⁺ (µg/L)	Cr ³⁺ (µg/L)	Fe ²⁺ (µg/L)	Zn ²⁺ (µg/L)	Ge ⁴⁺ (µg/L)	As ³⁺ (µg/L)	Mo ²⁺ (µg/L)	Se ⁶⁺ (µg/L)	Cs ⁺ (µg/L)	Sb ³⁺ (µg/L)	Hg ⁺ (µg/L)
38	19.22	NI	16.85	1.35	NI	4.56	0.07	NI	1.65	0.47	0.06	0.12	2.95
39	16.22	NI	14.81	0.33	NI	NI	0.05	NI	1.04	1.12	0.20	0.18	2.83
40	NI	15764.99	66.66	1.04	108.33	NI	0.15	NI	NI	5.99	0.56	NI	4.28
41	NI	14213.07	46.65	1.10	34.99	NI	0.13	NI	NI	6.85	0.23	NI	3.93
42	942.38	412248.25	1551.60	0.16	68.98	NI	26.43	1687.50	560.30	1.15	481.35	11.68	10.51
43	0.03	36645.98	46.33	6.28	72.99	NI	0.09	NI	0.00	1.98	0.89	0.35	5.38
44	2.89	73986.50	37.03	0.35	20.38	NI	0.03	NI	NI	7.97	0.09	NI	3.35
45	12.42	89891.16	129.51	2.38	94.30	NI	2.04	767.22	NI	96.89	5.01	6.23	3.21
46	48.69	3414.15	27.50	1.14	6.88	2538.98	0.70	NI	2.67	1.47	0.26	0.10	5.37
47	11.65	2063.37	24.77	1.77	NI	16.59	0.08	NI	1.24	1.62	0.34	0.81	3.04
48	133.47	2949.17	29.16	2.24	6.59	23.65	0.32	NI	3.69	0.74	0.69	0.37	3.16
49	32.25	1644.90	32.59	2.79	4.04	8.93	0.19	NI	1.53	0.85	0.51	0.24	2.92
50	88.92	2136.51	28.40	2.43	1.20	5.15	0.16	NI	0.91	0.04	0.26	0.14	3.06
55	31.79	NI	80.00	NI	NI	NI	0.12	NI	5.42	0.92	0.04	NI	5.01
56	53.06	45.96	81.77	NI	NI	5.40E-04	0.14	NI	3.50	1.29	0.04	NI	5.34
57	3039.00	35717.02	83.63	NI	NI	23.97	0.48	NI	345.75	2.30	21.63	0.66	8.98
60	160.28	1112.64	70.18	4.76	0.54	NI	0.55	NI	2.85	1.00	0.33	NI	2.94

El nombre de la estación, tipo de muestra se encuentran en Tabla 8. Abreviaciones de cationes: No° de muestra, indica el nombre de la muestra (no es un número consecutivo); Li⁺, litio; B³⁺, boro; Al³⁺, Aluminio; Cr³⁺, cromo; Fe²⁺, hierro; Zn²⁺, zinc; Ge⁴⁺, germanio; As³⁺, arsénico; Mo²⁺, molibdeno; Se⁶⁺, selenio; Cs⁺, cesio; Sb³⁺, antimonio; Hg⁺, mercurio.

Anexo 7

Distribución molecular de alcanos de las muestras colectadas y analizadas para este trabajo.

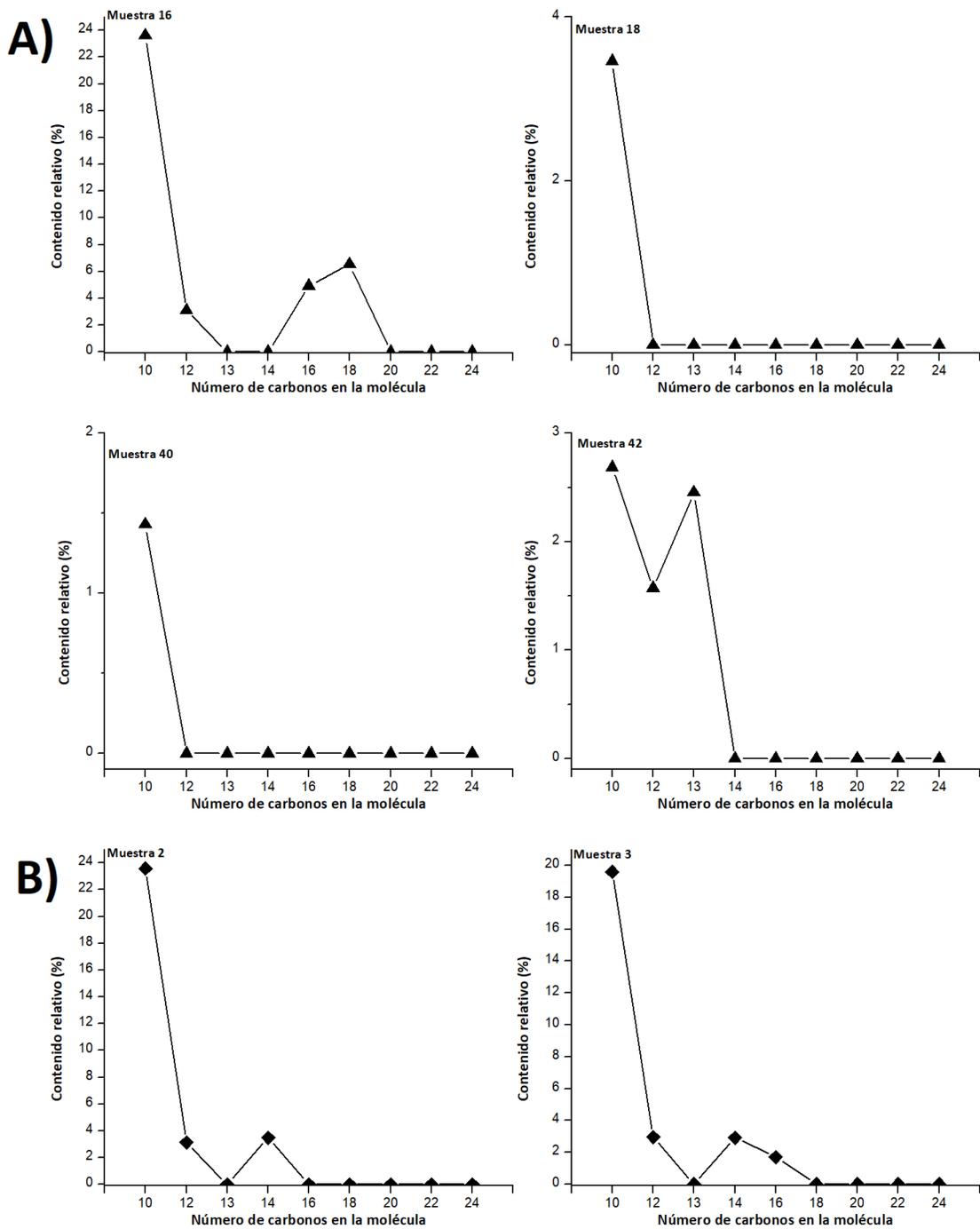


Figura 66. Distribución molecular de alcanos. A) Muestras del CGLH. B) Muestras de maares. C) Muestras del acuífero de Libres Oriental. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta.

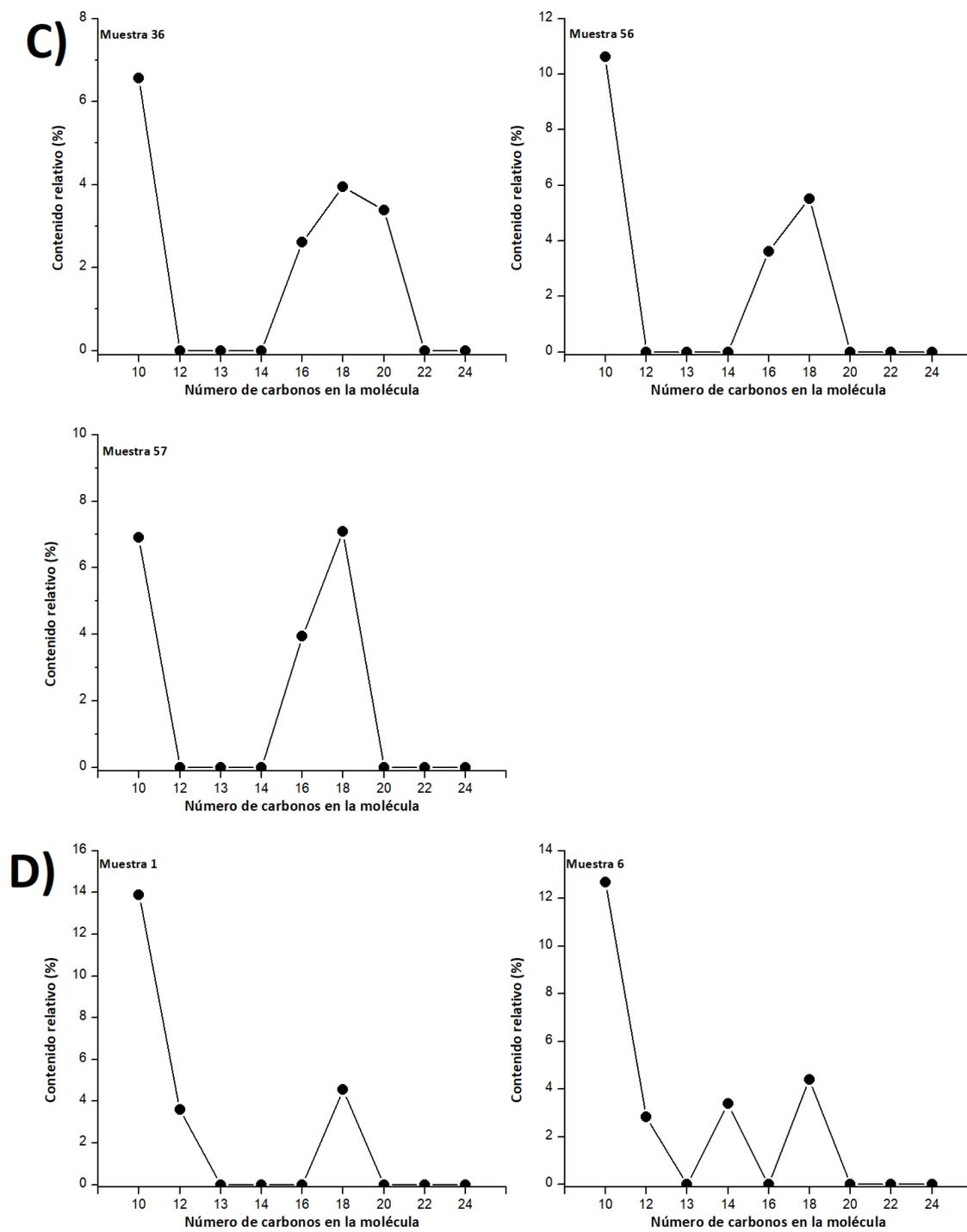


Figura 67. Distribución molecular de alcanos. C) Muestras del acuífero de Libres Oriental. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta.

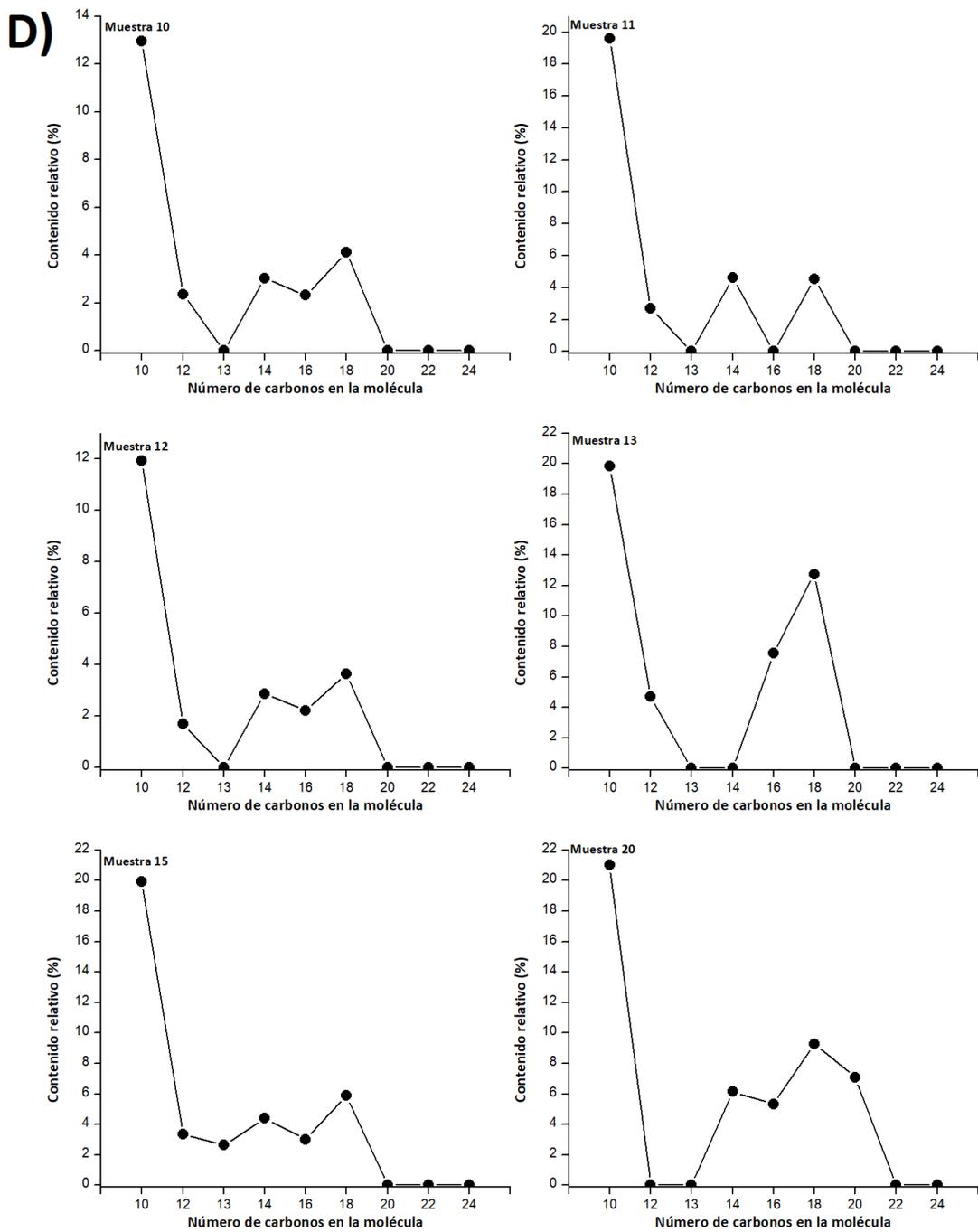


Figura 68. Distribución molecular de alcanos. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta.

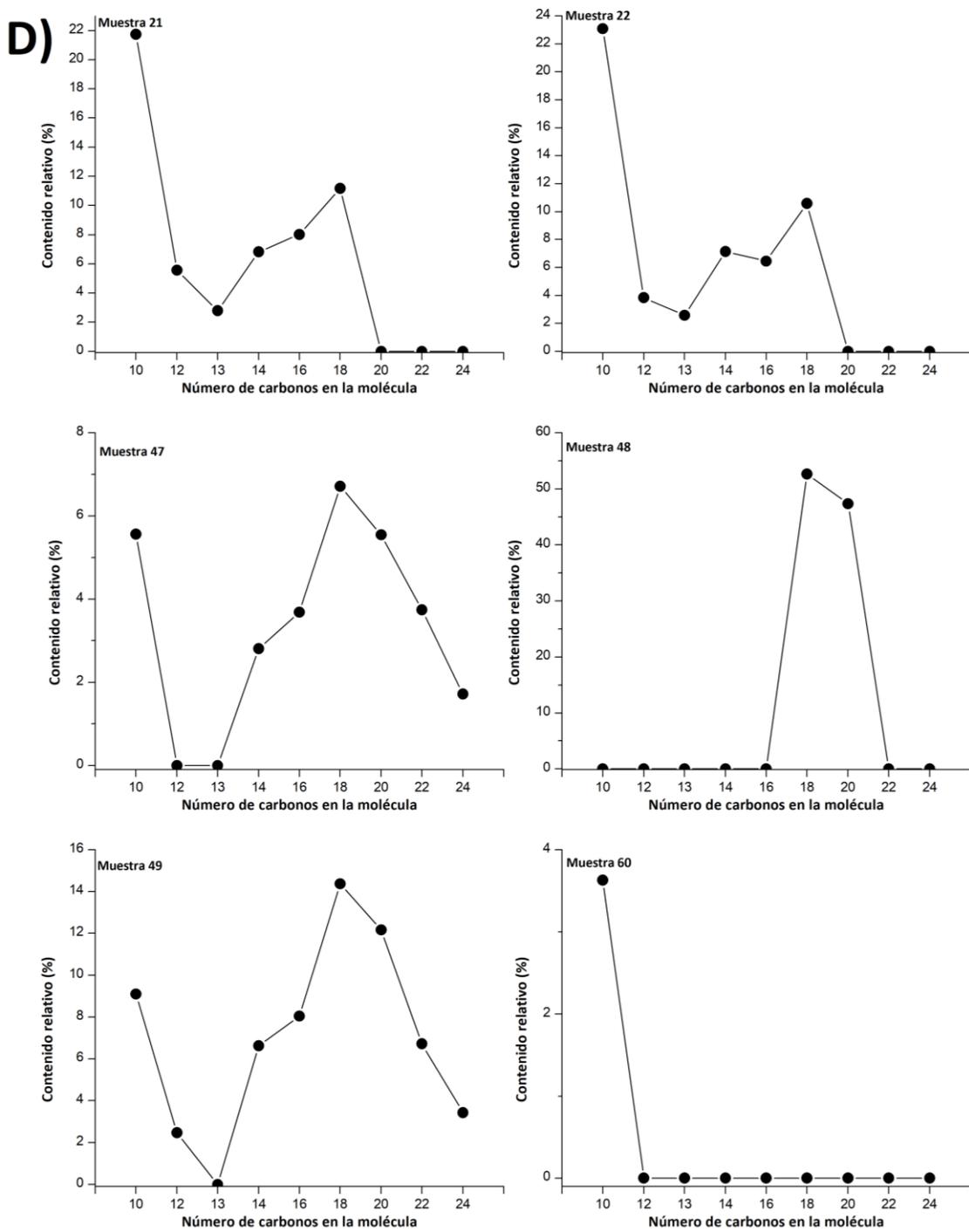


Figura 69. Distribución molecular de alcanos. D) Muestras del acuífero de Perote-Zalayeta.