La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONAHCYT (Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE © 2024. Todos los derechos reservados

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

Geoquímica e isotopía de las aguas del acuífero de Celaya, Guanajuato (México): descifrando el origen del termalismo

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

Presenta:

Aliuska Peña Reyna

Ensenada, Baja California, México 2024 Tesis defendida por Aliuska Peña Reyna

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Claudio Inguaggiato Director de tesis

Dr. Diego Ruiz Aguilar

Dr. Loic Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer

Dr. Gilles Pierre Rene Levresse

Dr. Armando Trasviña Castro



Dr. Diego Ruiz Aguilar Coordinador del Posgrado en Ciencias de la Tierra

> **Dra. Ana Denise Re Araujo** Directora de Estudios de Posgrado

Copyright © 2024, Todos los Derechos Reservados, CICESE Prohibida su reproducción parcial o total sin la autorización por escrito del CICESE Resumen de la tesis que presenta **Aliuska Peña Reyna** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Ciencias de la Tierra con orientación en Geociencias Ambientales

Geoquímica e isotopía de las aguas del acuífero de Celaya, Guanajuato (México): descifrando el origen del termalismo

Resumen aprobado por:

Dr. Claudio Inguaggiato Director de tesis

La geoquímica e isotopía de los fluidos termales permiten determinar su origen y realizar estudios enfocados en la exploración de sistemas geotérmicos. Las investigaciones recientes de las aguas termales en la zona de Celaya hasta Querétaro reportan temperaturas en las aguas de hasta ~90°C, pero aún no se ha profundizado el origen del termalismo en las cercanías de Celaya. Para abordar esta problemática se caracterizó geoquímica e isotópicamente las aguas del acuífero de Celaya (AC) en Guanajuato (México). Las aguas analizadas en el AC son principalmente bicarbonatadas sódica y se agruparon en función de la temperatura en: Grupo 1 con T<20.1°C, Grupo 2 con 20.1<T(°C)>40 y Grupo 3 con T>40°C. La temperatura más alta de equilibrio del fluido (170°C) en profundidad se estimó con el geotermómetro de cuarzo en la muestra PLA. Las aguas termales del AC se caracterizan por altas concentraciones de CO₂ y He disuelto, superiores a las del agua saturada en aire. El aporte de He mantélico se encuentra entre 2.8 y 27%. Los resultados de CO₂ y He de este estudio se compararon con datos publicados de Celaya y Querétaro. Las mayores proporciones relativas de CO₂ se encuentran en los gases burbujeantes de Los Geysers, el pozo geotérmico de Celaya (PCEL) y la muestra PLA. Los mayores aportes de He mantélico en la zona de Celaya y Querétaro se encuentra en las muestras SR2(26%), PLA (27%), PCEL (31.4%) de Celaya, así como SAL (34%) y EL (39%) de Querétaro. El modelo del magma aging se simuló a partir de la concentración de U y Th y las edades de las rocas en el AC. Se estimaron relaciones R/R_a de 0.12 y 0.19 para las andesitas y los basaltos del AC, respectivamente. Los valores de R/R_a estimados son inferiores a los analizados en las aguas del AC (0.61-1.99R_a); indicando que existe aporte de He mantélico o que ocurrió un magmatismo más reciente que las rocas datadas en el AC. Las relaciones R/Ra disminuye desde Los Azufres hasta Celaya y Querétaro, permitiendo sugerir que la desgasificación magmática enriquecida en ³He migra a través de sistemas de fallas regionales.

Palabras clave: agua termal, geotermometría, gases disueltos, isótopos de helio, envejecimiento del magma

Abstract of the thesis presented **by Aliuska Peña Reyna** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Earth Sciences with orientation in Environmental Geosciences

Geochemical and isotopic characterization of the waters of the Celaya aquifer, Guanajuato (Mexico): deciphering the origin of thermalism

Abstract approved by:

PhD. Claudio Inguaggiato Thesis Director

Geochemistry and isotopic study of thermal fluids allow to explore geothermal systems and determine the origin of fluids. Recent studies on thermal waters in Celaya and Querétaro areas report water temperatures up to ~90°C, but the origin of the thermalism needs to be investigated more in depth in Celaya. In this thesis, the waters of the Celaya aquifer (AC) in Guanajuato (Mexico) were characterized geochemically and isotopically. The waters analyzed in the AC are mainly sodium bicarbonate and were grouped based on temperature: Group 1 with T<20.1°C, Group 2 with 20.1<T(°C)>40, and Group 3 with T>40°C. The highest equilibrium temperature of the fluid (170°C) at depth was estimated with the quartz geothermometer in the PLA sample. The AC hot springs are characterized by high concentrations of dissolved CO₂ and He, higher than those of air-saturated water. The contribution of mantle He is between 2.8 and 27%. The CO₂ and He results of this study were compared with published data from Celaya and Querétaro. The highest relative proportions of CO_2 are found in the bubbling gases from Los Geysers, the Celaya geothermal well (PCEL), and the PLA sample. The highest contributions of mantle He in the Celaya and Querétaro area are found in samples SR2 (26%), PLA (27%), PCEL (31.4%) from Celaya, as well as SAL (34%) and EL (39%) from Querétaro. The "magma aging" model is simulated using the concentration of U and Th and the ages of the rocks in Celaya; R/Ra ratios of 0.12 and 0.19 were calculated considering the andesites and basalts in AC, respectively. Both values are lower than the ratios analyzed in the AC waters (0.61 - 1.99R_a), indicating that mantle He is still contributing or that a more recent magmatism occurred than the rocks dated in the Celaya area. The R/Ra ratio decreases from Los Azufres to Celaya and Querétaro, allowing to suggest that the magmatic degassing enriched in ³He migrates through regional fault systems.

Dedicatoria

A la memoria de mis amados padres, Agustín y Nidia

A mi princesa Jade Inés y mi querido esposo Alen

A mi hermosa familia

Agradecimientos

Al gobierno de México, quien a través de Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de maestría con el No. de becario 616553.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y especialmente al Posgrado en Ciencias de la Tierra.

Al proyecto número 309804 "Exploración geotérmica en algunas zonas de Guanajuato y Michoacán para atender la Demanda 2: Uso de agua geotérmica" de la Convocatoria 2019 del Fondo Sectorial de Investigación y Desarrollo sobre el Agua CONAGUA-CONAHCYT, por los recursos financieros para adquirir los datos de campo y realizar los análisis de laboratorio.

Al "Istituto Nazionale di Geochimica e Vulcanologia de Palermo" (INGV-PA), Italia, así como al Sistema de Laboratorios Especializados de Ciencias de la Tierra (SLE-CT) y todos los especialistas involucrados en la realización de los análisis químicos e isotópicos de este estudio.

A Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Celaya, Guanajuato (JUMAPA) por su apoyo y colaboración para brindarnos el acceso a los pozos muestreados.

A mi director de tesis el Dr. Claudio Inguaggiato, por aceptarme como su alumna, por su guía, constancia, preocupación y tiempo dedicado a este trabajo de tesis, así como su paciencia y apoyo en cada momento.

A los miembros de mi comité, Dr. Gilles Pierre René Levresse, Dr. Loic Marie Jean Claude Jose Ghislain Peiffer, Dr. Diego Ruiz Aguilar, Dr. Armando Trasviña Castro, gracias por sus valiosas observaciones para mejorar este trabajo.

A los profesores del Posgrado en Ciencias de la Tierra por los conocimientos compartidos en todo momento. Muchas gracias por sus cursos y sus valiosas enseñanzas.

A mi hermosa hija Jade Inés y mi querido esposo Alen, por su apoyo incondicional desde el primer momento, por su paciencia y entendimiento, los amo.

A mi querida familia, por su apoyo aún en la distancia, siempre están presentes para mí.

A mis amigos de siempre Leomaris, Yosvanis, Yalina, Yaniel y Dayle por su apoyo y preocupación en cada momento. Especialmente a Ivan por toda su enseñanza, apoyo y colaboración durante nuestro paso por el posgrado.

A mi segunda familia (todos mis amigos), que he logrado durante esta hermosa aventura en Ensenada, Idalmis, Rider, Jorge Díaz, Luis Antonio, Yanet, Yulith, Humberto, Dolores, Ariel, Julio, José Ricardo.

A mis compañeros de grupo del posgrado de Ciencias de la Tierra, por acogerme con tanto cariño desde mi llegada a México.

Tabla de contenido

Página

Resur	men er	n españolii
Resur	men er	n inglésiii
Dedic	atoria	iv
Agrac	decimie	entos v
Lista	de figu	rasix
Lista	de tab	lasxii
Capít	ulo 1.	Introducción1
1.1	Anteo	edentes
1.:	1.1	Geología Regional5
1.:	1.2	Características del Acuífero del Valle de Celaya10
1.:	1.3	Geoquímica de los fluidos11
1.2	Hipót	esis13
1.3	Objet	ivos
1.3	3.1	Objetivo general
1.3	3.2	Objetivos específicos14
Capítulo 2.		Metodología15
2.1	Parán	netros físicos-químicos en el campo16
2.2	Mues	treo, análisis y tratamiento de los datos de los elementos químicos16
2.3	Geote	ermometría de solutos18
2.4	Anális	sis y tratamiento de los datos de los isótopos estables20
2.5	Mues	treo, análisis y tratamiento de datos químicos e isotópicos de gases disueltos en agua 22
2.	5.1	Tratamiento de los datos de 3He, 4He y20Ne25
Capít	ulo 3.	Resultados27
3.1	Parán	netros físico-químicos y elementos mayores27

3.2	Isótoj	pos estables	33	
3.3	Comp	posición química de los gases disueltos	34	
3.4	Isótoj	pos de He y relación 4He/20Ne	37	
Capít	ulo 4.	Discusión	10	
4.1	Comp	posición química de las aguas	10	
4.2	Eleme	entos menores y trazas	13	
4.	2.1	Elementos disueltos en las aguas y limites permisible para uso y consumo humano	13	
4.	2.2	Relación Cl-Li-B	15	
4.3	Estim	ación de la temperatura del fluido termal en profundidad	16	
4.4	Relac	iones isotópicas δ18O y δD	19	
4.5	Gases	s disueltos en las aguas termales del AC	50	
4.6	Orige	n del He en las aguas del AC	54	
4.	6.1	Modelo del magma Aging en el AC	56	
4.	6.2	Aporte de He magmático en el contexto de la geología regional6	51	
Capít	ulo 5.	Conclusiones	54	
Litera	Literatura citada			

viii

Lista de figuras

Figura

Página

- 9. Diagrama ternario Na-K-Mg de las aguas termales. Tomado de Giggenbach (1988)...... 19
- Muestras de aguas del AC divididas en 3 grupos: 1) Grupo 1 con T < 20.1 °C, 2) Grupo 2 con 20.1 <
 T (°C) > 40 y 3) Grupo 3 con T > 40 °C. La temperatura media del aire de 20.1 °C corresponde a la
 temperatura media del aire en los últimos 30 años desde 1990 al 2021 (INEGI, 2022)......27
- 12. Ubicación de los manantiales y pozos muestreados en el acuífero de Celaya agrupadas según su temperatura. Los triángulos representan las muestras colectadas en los manantiales y los círculos

	en los pozos. La temperatura medida en las aguas se indica con letras de color amarillo debajo del nombre de cada muestra. Se especificó dentro de un paréntesis la edad de la estructura volcánica La Gavia y el Jocoque
13.	Diagrama ternario de cationes Ca-Na+K-Mg de las aguas analizadas en el AC
14.	Diagrama ternario de aniones CI-SO ₄ -HCO ₃ de las aguas analizadas en el AC31
15.	Datos isotópicos de δ^{18} O y δ D de las muestras del acuífero de Celaya expresada en partes por mil (‰) comparadas con la "Global Meteoric Water Line" (GMWL) establecida por Craig (1961), con la Línea Meteórica Local "Local Meteoric Water Line" (LMWL) y con la Línea de Evaporación Local "Local Evaporation Line" (LEL) determinadas por Hernández-Pérez et al. (2020)
16.	Ubicación de los pozos muestreados para el análisis de los gases disueltos en el AC. Las muestras se agrupan según su temperatura
17.	Diagrama ternario de CO_2 - O_2 - N_2 de los gases disueltos del AC. Las muestras tienen mayores proporciones relativas de CO_2 que las del aire y del ASW
18.	Relación entre la concentración de CO $_2$ en cm $^3/L$ y la temperatura37
19.	a) Relación entre la presión parcial del CO ₂ en atm y la temperatura y b) Relación entre la presión parcial del ⁴ He en atm y la temperatura, c) Relación entre la presión parcial del ⁴ He en atm y la presión parcial del CO ₂ en atm
20.	a) Relación entre la concentración de Ca y la temperatura, b) Relación entre la concentración de Mg y la temperatura, c) Relación entre la concentración de Na y la temperatura41
21.	a) Relación entre el pH y la temperatura, b) Relación entre los SDT y la temperatura de las aguas del AC41
22.	Relación entre los SDT y la temperatura de las aguas del AC y Querétaro42
23.	Concentraciones relativas de CI-Li-B en las aguas termales del AC46
24.	Diagrama ternario de Na, K y Mg. Se delimitan los campos de aguas en equilibrio con las curvas de equilibrio parcial y total (Giggenbach, 1988)47
25.	Relación entre la concentración de SiO ₂ y la temperatura48
26.	Temperatura estimada (°C) con los geotermómetros de calcedonia (Fournier, 1977) y cuarzo (Fournier y Potter, 1982)48
27.	Datos isotópicos de δ^{18} O y δ D de las muestras de agua de la zona de Celaya y Querétaro expresada en partes por mil (‰) comparadas con la "Global Meteoric Water Line" (GMWL) establecida por Craig (1961), con la Línea Meteórica Local "Local Meteoric Water Line" (LMWL) y con la Línea de Evaporación Local "Local Evaporation Line" (LEL) determinadas por Hernández-Pérez et al. (2020)
28.	Localización de las muestras de gases de este estudio en Celaya y de los estudios en las áreas de

Celaya y Querétaro. Específicamente, los gases burbujeantes de los manantiales termales de Los Geysers (González-Guzmán et al., 2019), los gases burbujeantes de Rancho Nuevo (GRN)

	estudiados por Landa-Arreguín et al., (2023), el gas del pozo geotérmico de Celaya (PCEL) y los gases disueltos en las aguas de Querétaro (Billarent- Cedillo et al., 2023)
29.	Diagrama ternario CO ₂ , O ₂ y N ₂ de los gases de Celaya y Querétaro en atm53
30.	Diagrama binario R/R _a vs. ⁴ He/ ²⁰ Ne. Los "end-members" utilizados para el aire son ⁴ He/ ²⁰ Ne=0.288 y R/R _a =1, para la corteza ⁴ He/ ²⁰ Ne=1000 (Sano y Wakita, 1985) y R/R _a =0.02 (Hooker et al., 1985), para el manto se utiliza ⁴ He/ ²⁰ Ne=1000 y R/R _a =7.3 según Sano y Wakita (1985), para el ASW el R/R _a = 1 y ⁴ He/ ²⁰ Ne=0.248 (Ozima y Podosek, 2002)
31.	Diagrama ternario de aporte de helio según su origen (manto, corteza y aire) 56
32.	Simulación de la evolución del "magma aging" en función del tiempo desde el emplazamiento de magma considerando las concentraciones de U y Th de las andesitas y los basaltos en el AC, así como la corteza
33.	Modelo del "magma aging" en el contexto de la geología regional63

Lista de tablas

Т	a	b	la
	~	~	••••

1.	Parámetros físico-químicos y concentraciones de los elementos mayores disueltos de las aguas del acuífero de Celaya (expresadas en mg/L). ND se refiere a elementos no detectado
2.	Elementos menores y trazas disueltos de las aguas del acuífero de Celaya (concentraciones expresadas en µg/L), <l.q cuantificación<="" de="" del="" límite="" menor="" td=""></l.q>
3.	Composición de los isótopos de δ^{18} O y δ D en partes por mil (‰) de las aguas muestreadas en el área de estudio
4.	Composición química de los gases disueltos en las aguas del acuífero del Valle de Celaya (concentraciones expresadas en cm ³ /L, 25 °C), la sigla bdl (bdl-below detection limit) se refiere a las concentraciones por debajo del límite de detección
5.	Presión parcial de los gases del acuífero de Celaya recalculada a 1 atm y 25 °C
6.	Composición isotópica de los gases disueltos en las aguas del AC. Las concentraciones de ⁴ He y ²⁰ Ne, expresadas en cm ³ /L
7.	Límites permisibles de calidad del agua para uso y consumo humano de las aguas del AC según la NOM-127-SSA1-2021. Los números en rojo indican los valores que no cumplen lo establecido en la norma mexicana, ND-No detectado, <l.q adquirió<="" cuantificación="" de="" del="" límite="" menor="" na-="" no="" se="" td="" y=""></l.q>
8.	Relaciones isotópicas y aporte del helio proveniente del Aire, la Corteza o el Manto55
9.	Datos utilizados en el cálculo del modelo del "magma Aging"59
10.	Estimación del magma aging en el AC para el evento de 2.27 Ma del volcán La Gavia (Ban et al., 1992)60

Los sistemas geotérmicos pueden estar asociados a zonas volcánicas activas con el ascenso de fluidos a altas temperaturas, a zonas no volcánicas donde el termalismo es controlado por la tectónica, con fallas profundas que permiten a las aguas meteóricas infiltrase a gran profundidad aumentando su temperatura por el gradiente geotérmico de la Tierra y mezcla entre los dos modelos anteriores (Nicholson, 1993).

El proceso de interacción gas-agua controla la firma química e isotópica de los gases disueltos de las aguas termales, en particular los isótopos de helio constituyen una herramienta geoquímica que permite determinar la posible interacción de las aguas con fluidos mantélicos (Sano y Wakita, 1985; O'nions y Oxburgh, 1988; Inguaggiato y Rizzo, 2004; Inguaggiato et al., 2016; Billarent-Cedillo et al., 2023).

El Cinturón Volcánico Transmexicano (TMVB, por su siglas en inglés) se extiende con dirección preferencial E-O, con episodios magmáticos desde el Mioceno temprano hasta la actualidad (Ferrari et al., 2012). En la región central del TMVB ocurre la intercepción entre el sistema de fallas normales Taxco-San Miguel Allende con dirección predominante N-S a NNO-SSE (Alaniz-Álvarez et al., 2002) y el sistema de fallas normales Chapala–Tula (SFCHT) orientado en la misma dirección E-O (Johnson y Harrison, 1990) que el TMVB (Figura 1).

Los procesos extensivos de estos sistemas de fallas regionales durante el Mioceno originaron la formación de grabens y depresiones como el graben de Querétaro y la depresión de Celaya respectivamente (Ferrari et al., 1994, 2012; Cera-Martínez et al., 2000; Carreón-Freyre et al., 2016).

En el valle de Celaya se encuentra el acuífero del Valle de Celaya (AC) delimitado por CONAGUA (2024) entre las coordenadas 20°20' y 20°53' de latitud norte y 100°28' y 101°06' de longitud oeste (Figura 1). El acuífero se encuentra en sedimentos aluviales intercalados con rocas volcánicas miocénicas, interceptadas por fallas y fracturas reactivadas por la sobreexplotación del acuífero en las inmediaciones de la cuidad de Celaya (Alaniz-Álvarez et al., 2001; Huizar-Álvarez et al., 2011). Los volcanes Cerro Colorado, Palo Huérfano, San Pedro, El Jocoque, La Gavia y Culiacán delimitan el valle. Los volcanes más antiguos Palo Huérfano, Cerro Colorado, tienen edades de 16.1 y 12.1 Ma (Pérez-Venzor et al., 1996), mientras que el vulcanismo de La Gavia y Culiacán es el más joven reportado con edades de 2.27 y 2.10 Ma, respectivamente (Ban et al., 1992).



Figura 1. Mapa de ubicación geográfica, a) Provincias Fisiográficas de la República Mexicana. Modificado de Gómez-Tuena et al. (2007), b) Área de estudio en el acuífero del Valle de Celaya (AC). Sistema de Fallas Taxco-San Miguel Allende, Ixtla y La Joya (Alaniz-Álvarez et al., 2002), Fallas Cimatario, Obrejuelo y Querétaro (Carreón-Freyre et al., 2016).

En el AC se reportan manifestaciones termales con temperatura media de 40 °C que pueden llegar a ~90 °C (Figura 2), controladas por sistemas de fallas profundas con direcciones principales N-S, NNO-SSE y E-O (Morales-Arredondo et al., 2016a, 2020; González-Guzmán et al., 2019; Landa-Arreguín et al., 2021; Amézaga-Campos et al., 2022; Billarent-Cedillo et al., 2023). Para estimar la temperatura del reservorio, se pueden utilizar los geotermómetros de solutos (Fournier, 1977; Giggenbach, 1988). Los geotermómetros permiten estimar la temperatura del fluido geotérmico profundo considerando procesos de equilibro entre el fluido y los minerales que componen la roca (Fournier, 1977). Los fluidos del reservorio profundo cuando ascienden a la superficie pueden sufrir procesos de ebullición, condensación y/o mezcla con otros fluidos (Nicholson, 1993). Los geotermómetros se pueden utilizar si se comprueba que las aguas muestreadas en la superficie alcanzaron la condición de equilibrio con los minerales que componen la roca en profundidad (Peiffer et al., 2014). En la

condición de equilibrio con los minerales que componen la roca en profundidad (Peiffer et al., 2014). En la prospección de los recursos geotérmicos, los geotermómetros de cationes (Na-K, K-Mg) y sílice (SiO₂) son unos de los más utilizados (Fournier, 1977; Giggenbach, 1988). Los geotermómetros de SiO₂ se basan en el equilibrio químico entre los polimorfos de sílice y el fluido geotérmico, pero es sensible a procesos de mezcla. La condición de equilibrio va a depender de la solubilidad de la sílice que es controlada por factores como la temperatura, el pH y la presión (Nicholson, 1993). Dependiendo de la temperatura, un polimorfo de sílice controla la sílice disuelta en el fluido, por debajo de 110 °C será la calcedonia, por encima de 180 °C la especie dominante es el cuarzo (Arnórsson, 1975). Si la temperatura del fluido está entre 110 y 180 °C se considera que cualquiera de las dos fases (cuarzo y calcedonia) puede controlar la solubilidad de la sílice (Nitschke et al., 2018).

En el AC se ha aplicado geotermometría de polimorfos de sílice (cuarzo y calcedonia), Na-K, K-Mg y multicomponente. Se han estimado temperaturas del fluido en profundidad de 99 °C con geotermómetro de calcedonia y 127 °C con geotermómetro de cuarzo en Juventino Rosas (Morales-Arredondo et al., 2016a). González-Guzmán et al. (2019) y Amézaga-Campos et al. (2022) estiman con geotermometría multicomponente y de sílice temperaturas máximas de equilibro químico de 152 a 169 °C, respectivamente, en Los Geysers y Celaya.

Los gases disueltos en las aguas termales se utilizan como trazadores geoquímicos, estos permiten evaluar el origen de los fluidos que interactúan con las aguas (Capasso e Inguaggiato, 1998; Inguaggiato y Rizzo, 2004). Las concentraciones de CO₂ y He disueltas en las aguas y más altas respecto al agua en equilibrio con el aire (ASW, por su sigla en inglés) indican que posiblemente existe interacción de gases magmáticos con las aguas. A partir de las relaciones entre los isótopos ³He y ⁴He se puede determinar si el He disuelto en las aguas termales proviene del manto, la corteza, el aire o si es el resultado de una mezcla entre las tres componentes (Inguaggiato y Rizzo, 2004).



Figura 2. Mapa regional de ubicación geográfica de las muestras de agua y gases disueltos asociadas a manifestaciones termales, estudiadas en trabajos precedentes en Celaya y Querétaro. AS - Aguas subterráneas, Sistema de Fallas Taxco-San Miguel Allende, Ixtla y La Joya (Alaniz-Álvarez et al., 2002), SFCHT-Sistema de fallas Chapala–Tula (Johnson y Harrison, 1990), Fallas Cimatario, Obrejuelo y Querétaro (Carreón-Freyre et al., 2016).

El enriquecimiento de las aguas termales en el isótopo ³He indica que existe aporte de helio de origen mantélico o primordial, por el contrario, el ⁴He es radiogénico (Clarke et al., 1969; Poreda y Craig, 1989). La contribución de ⁴He se produce por el decaimiento radiactivo de U y Th (O'nions y Oxburgh, 1988; Herndon, 2003).

Hasta la fecha, en el AC solo se ha estudiado la composición química e isotópica de los gases disueltos en las aguas en Rancho Nuevo (Landa-Arreguín et al., 2023) y en el pozo geotérmico de Celaya (Billarent-Cedillo et al., 2023, Figura 2). Las concentraciones de helio y la relación ⁴He/²⁰Ne permite identificar el origen del fluido termal que interactúa con las aguas en superficie y evaluar si la fuente inicial del helio es mantélica. Las relaciones R_c/R_a y ⁴He/²⁰Ne en los gases burbujeantes de las aguas termales de Los Geysers, al este de la cuidad de Celaya, identifican procesos de mezcla de He que proviene del manto, corteza y aire, con proporciones relativas de He mantélico de 20.77% (González-Guzmán et al., 2019). En el pozo geotérmico de Celaya (PCEL) se analizan los isotopos de He en una muestra de gas, la relación R_c/R_a de 2.31 indica que existe aporte significativo de ³He con una fuente primaria en el manto (Billarent-Cedillo et al., 2023).

Si los volcanes más jóvenes localizados al sur del AC, La Gavia y Culiacán tienen edades de 2.27 y 2.10 Ma (Ban et al., 1992), ¿Cuál es el origen del termalismo en la zona? ¿Podría la composición química y los isótopos de He disueltos en las aguas determinar la procedencia de los fluidos termales? Para profundizar en el conocimiento de estos sistemas, en el presente trabajo de tesis se analizan los parámetros físico-químicos, la composición química de las aguas, los gases disueltos en ellas y particularmente de los isotopos de He con el objetivo de: 1) caracterizar geoquímica e isotópicamente las aguas, 2) estimar la temperatura del fluido en profundidad utilizando la geotermometría de soluto, 3) discriminar a través de los isótopos de He disueltos en aguas la posible interacción de las aguas del acuífero con fluidos mantélicos y 4) comparar los datos químicos e isotópicos de los gases de este estudio con datos recientemente publicados al sureste del estado de Guanajuato, relacionando el origen del He con la geología regional.

1.1 Antecedentes

1.1.1 Geología Regional

El TMVB es el resultado de la subducción de la microplaca Riviera y la Placa Cocos con el borde sur de la Placa

Norteamérica desde el Mioceno temprano (Figura 3, Gómez-Tuena et al., 2007; Ferrari et al., 2012).



Figura 3. Elementos tectónicos y geológicos de México. AH: Anegada Alta; LTVF: Los campos volcánicos de Tuxtlas; TMVB: Cinturón Volcánico Transmexicano. Tomado de Ferrari et al. (2012).

En la zona central del TMVB se localiza el campo volcánico Michoacán – Guanajuato con volcanes monogenéticos y poligenéticos alineados y que se extienden hasta el norte del Bajío de Guanajuato (Hasenaka y Carmichael, 1985; Alaniz-Álvarez et al., 1998; Chevrel et al., 2016). El volcanismo del Plioceno hasta el Cuaternario tiene composición predominantemente máfica a intermedia (Ban et al., 1992; Alaniz-Álvarez et al., 2001; Gómez-Tuena et al., 2007), correspondiente a este estadio magmático, los volcanes La Gavia, San Pedro, Palo Huérfano, El Jocoque y Culiacán delimitan la extensa llanura del acuífero del Valle de Celaya (Figura 4).

En el Valle de Celaya las rocas más antiguas corresponden a la Fm. Soyatal (KsCz-Lu) del Turoniano, con secuencias de calizas y calizas arcillosas intercaladas con lutitas calcáreas. La alternancia rítmica de estratos delgados de calizas gris oscuro con estratos delgados de lutitas calcáreas negras constituye la secuencia estratigráfica de esta formación, que se localiza al norte del valle de Celaya (Figura 5).



Figura 4. Mapa geológico del Valle de Celaya. Modificado de Alaniz-Álvarez et al. (2001). Fallas San Miguel Allende, Bajío, Ixtla y La Joya (Alaniz-Álvarez et al., 2002), Fallas de la cuidad de Celaya (Huizar-Álvarez et al., 2011).





Figura 5. Columna estratigráfica generalizada del AC de IGC. S.A. (1999). Tomado de Lesser (2000).

Sobreyaciendo a la Fm. Soyatal se encuentran secuencias volcánicas que van desde andesitas hasta dacitas, consideradas como rocas volcánicas del Terciario Temprano, estas secuencias según Lesser (2000) se correlacionan con la formación El Cedro de 30.6 Ma (Cera-Martínez et al., 2000; Nieto-Samaniego et al., 2012).

Las secuencias ignimbríticas del Oligoceno-Mioceno descritas como secuencias piroclásticas (tobas y brechas) subyacen a las Riolitas Chichíndaro. Las Riolitas Chichíndaro constituyen derrames de lavas y domos riolíticos de composición ácida, datada con 30.8 Ma en Juventino Rosas (Nieto-Samaniego et al., 2012). Los derrames riolíticos cubren discordantemente a las ignimbritas al NO del valle de Celaya (Figura 4). En otras regiones, sobre las ignimbritas afloran discordantemente una serie de rocas volcánicas basálticas y andesíticas, constituida por derrames fisúrales y edificios volcánicos centrales de edad Mioceno Medio, como son las secuencias de los volcanes San Pedro y Palo Huérfano (Cerca-Martínez et al., 2000; Ferrari et al., 2012).

Entre 8.5 y 6.0 Ma, ocurre un evento magmático de composición silíceo binomial representado por rocas riolíticas (Ferrari et al., 2012). Estas secuencias se pueden observar al norte del AC y en el Valle de Querétaro.

En el último estadio evolutivo del TMVB (Plioceno tardío al Cuaternario) ocurre un vulcanismo calcoalcalino con rocas que van desde basaltos hasta riolitas y la formación de estratovolcanes que tienen edades entre 4.5 y 1 Ma (Ferrari et al., 2000, 2005, 2012; Gómez-Tuena et al., 2007). El campo volcánico Michoacán – Guanajuato corresponden a este estadio magmático con estructuras como La Gavia (2.27 Ma), Culiacán (2.10 Ma) y El Jocoque (Hasenaka y Carmichael, 1985; Gómez-Tuena et al., 2007; Legrand et al., 2023). Estos son volcanes con lavas de composición andesítica a basáltica se ubican al sur - sureste del AC, emplazados a lo largo del sistema de fallas San Miguel Allende (Alaniz-Álvarez et al., 2001).

En el Valle de Santiago (VS), ubicado a ~65 km hacia el oeste del AC se reportan edificios volcánicos cuaternarios asociadas al campo volcánico Michoacán – Guanajuato (Figura 2). Aranda-Gómez et al. (2013) identifican ~50 conos de cenizas, 17 volcanes tipo mar y 15 escudos de lavas asociados al vulcanismo de tipo freatomagmático. Las rocas volcánicas datadas en el VS con el método Ar/Ar indican que el magmatismo tiene una edad Reciente. En los derrames riolíticos de la hoya Estrada se reporta que tienen 0.18 Ma de edad (Cano-Cruz y Carrasco-Núñez, 2008), en las tufitas Santa Rosa del Rincón de Parangueo 0.137 Ma (Aranda-Gómez et al., 2013), mientras que las lavas en el cráter de La Alberca datadas con K/Ar se reporta una edad de 0.073 Ma (Murphy, 1986). El flujo de CO₂ (desde 0.01 a 347.1 g m⁻²d⁻¹) en el maar del Rincón de Parangueo indica que aún existe desgasificación en su cráter (Jácome-Paz et al., 2020).

En el área de estudio las estructuras tectónicas más importantes son el sistema de fallas Taxco-San Miguel de Allende, el sistema de fallas del Bajío y las fallas Ixtla y La Joya (Figura 2).

El sistema San Miguel de Allende tiene rumbo predominante N-S a NNO- SSE, activa desde el Mioceno medio hasta el Reciente (Alaniz-Álvarez et al., 2002; Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2007). Este sistema tiene movimiento normal con un desplazamiento vertical mínimo de 450 m al norte de la Presa Allende (Alaniz-Álvarez et al., 2001; Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2007) y se considera una discontinuidad cortical (Molina-Garza y Urrutia-Fucugauchi, 1993). El sistema de fallas El Bajío tiene rumbo predominante NO-SE con inclinación hacia el SO, su desplazamiento normal máximo estimado, posterior a los basaltos del Cubilete es de 500 m (Alaniz-Álvarez et al., 2001). En su extremo oriental adquiere un rumbo aproximado E-O con echado al sur, constituye además uno de los límites septentrionales del TMVB (Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2007). Los sistemas de fallas Ixtla-La Joya se ubica entre los volcanes San Pedro y Palo Huérfano con un rumbo preferencial NE-SO (Alaniz-Álvarez et al., 2001; Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2005). Las fallas Ixtla y La Joya son estructuras normales que se inclinan hacia el sureste con un desplazamiento vertical aproximado de 250 m que corta secuencias del Oligoceno (Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2005). Los desplazamientos posteriores están cubiertos de basaltos Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2005). Los desplazamientos posteriores están cubiertos de basaltos Alaniz-Álvarez y Nieto-Samaniego, 2005). Estas fallas tienen el mismo rumbo que el sistema de fallas regional Chapala–Tula descrito por Johnson y Harrison (1990).

1.1.2 Características del Acuífero del Valle de Celaya

En el AC se extraen anualmente 939.26 Mm³ de agua, de estos se dispone un 30 % para la agricultura, el 49 % a la industria y el 44 % al consumo humano (Amézaga-Campos et al., 2022). La recarga natural del acuífero ocurre desde la Sierra de Codornices al norte y el volcán La Gavia al sur de la cuenca (Rubio-Arellano et al., 2023). Los niveles de explotación de este acuífero actualmente no se consideran sostenibles, se pronostica que la carga hidráulica estará potencialmente afectada para el año 2030 (López-Alvis et al., 2019). La sobreexplotación ha modifica la dinámica subterránea del acuífero, generando problemas urbanos como fallamiento, asentamiento y contaminación (Huizar-Álvarez et al., 2011; Rubio-Arellano et al., 2023). Por ejemplo, la dirección del flujo subterráneo en el año 2000 ocurría desde Celaya hasta el municipio Villagrán, hoy en día es hacia sureste de Juventino Rosas y el noreste de Villagrán y Salamanca (Rubio-Arellano et al., 2023).

La calidad de las aguas está relacionada con la dinámica de los acuíferos, el ambiente hidrogeológico y la actividad antropogénica. En el AC la presencia de contaminantes no es solo por la actividad humana, la interacción gas-agua-roca origina la contaminación geogénica (Ortega-Guerrero, 2009; Amézaga-Campos et al., 2022; Carrillo-Chávez et al., 2003). Las concentraciones de As en aguas de los pozos se encuentran

en el rango de 0.036 a 0.777 mg/L en los municipios de Salamanca y Juventino Rosas (JR) al oeste del AC. El F tiene altas concentraciones entre 0.569 a 3.13 mg/L, así como el V que varía entre 0.068 y 0.091 mg/L (Rodríguez et al., 2016). En Rancho Nuevo y Los Mezquites al este del Valle de Celaya, la temperatura en las aguas termales alcanza valores de 92 °C con concentraciones de arsénico asociadas a i) la interacción agua-roca que origina la alteración de las rocas volcánicas ácidas o ii) la lixiviación de la pirita contenida en las rocas (Landa-Arreguín et al., 2021).

1.1.3 Geoquímica de los fluidos

Las manifestaciones termales se han explorado desde hace más de 45 años en el TMVB (Segerstrom, 1962; González-Ruiz et al., 2015). Los sistemas de fallas normales asociados a procesos extensivos en la última etapa evolutiva de este arco han originado depresiones y grabens con cuencas importantes en el desarrollo económico del territorio (Cera-Martínez et al., 2000; Ferrari et al., 2012; Carreón-Freyre et al., 2016). Estas estructuras permiten la infiltración y circulación de fluidos hacia zonas profunda en la corteza con alto gradiente geotérmico, que por convección descargan en los acuíferos someros (González-Guzmán et al., 2019; Billarent-Cedillo et al., 2023).

Al sur del estado de Guanajuato en la zona del Valle de Celaya y Querétaro, se identifican manifestaciones termales de baja a mediana temperatura. En el municipio Juventino Rosas al noreste del AC, las aguas termales tienen ~ 48°C de temperatura, se caracterizan por ser de tipo Ca-Na-Mg-HCO₃, Ca-Mg-HCO₃, Ca-Na-HCO₃ y Ca-Mg-HCO₃-SO₄. La máxima temperatura de equilibrio del fluido en profundidad estimada con el geotermómetro de sílice (cuarzo) es de 127 °C. Las relaciones isotópicas de δ^{18} O y δ D infieren que, en esta zona del acuífero, las aguas termales se mezclan con aguas meteóricas recientemente infiltradas (Morales-Arredondo et al., 2016a). Altas concentraciones de As (0.036 a 0.777 mg/L), F (0.569 a 3.13 mg/L) y V (0.068 y 0.091 mg/L) que sobrepasan la NOM-127 se determinan en pozos muestreados en los municipios de Salamanca y Juventino Rosas, considerada una contaminación geogénica por la interacción de las rocas riolíticas con fluidos termales durante su ascenso a través de los sistemas de fallas (Rodríguez et al., 2016; González-Guzmán et al., 2019).

Las aguas en las fuentes termales de Los Geysers, al este del municipio de Celaya, son de tipo Na-HCO₃ con altas concentraciones de F y bajas de Mg. En estas aguas se reporta la máxima temperatura medida en las manifestaciones termales de Celaya y Querétaro con 98.1 °C. El análisis de los isótopos de δ^{18} O y δ D, así como las altas concentraciones de Cl, indican procesos de mezcla entre agua meteórica evaporada y aguas geotérmicas profundas. Para el fluido en profundidad se estimaron temperaturas de entre 164 y 168 °C con geotermómetros de sílice (calcedonia y cuarzo), Na-K y geotermometría multicomponente. Las relaciones de R/R_a y ⁴He/²⁰Ne apunta a que en la zona de Los Geysers existen procesos de mezcla entre He del manto, la corteza y la atmósfera. El aporte de He de origen mantélico varía 4.46 a 20.77 % en las muestras de Los Geysers (González-Guzmán et al., 2019).

En el manantial termal de Rancho Nuevo, Landa-Arreguín et al. (2021) miden temperaturas de 90 °C en época de seca y de 92 °C en época de lluvias, mientras que en Los Mezquites es de 25 °C en época de seca y de 30 °C en época de lluvias. Estos autores determinan concentraciones de As de 0.3 a 0.650 mg/L en las aguas, muy superiores a lo establecido por la NOM-127 de 2021 de 0.01 mg/L. Los autores consideran que la zona geotermal de Rancho Nuevo está asociada al sistema de fallas profundas extensionales del sistema de Taxco-San Miguel de Allende y cuerpos volcánicos recientes de Llano Grande y La Gavia. La precipitación de la calcita en las fuentes termales se debe a la disminución de la temperatura por procesos de mezclas con aguas someras cerca de la superficie.

Recientemente, Amézaga-Campos et al. (2022) muestrearon 17 pozos y un manantial para realizar el estudio hidrogeoquímico e isotópos (δ^{18} O y δ D) en las aguas subterráneas de la ciudad de Celaya y zonas cercanas. Las temperaturas medidas en las aguas varían de 16 hasta 60 °C, divididas en tres grupos, de temperatura baja, media y alta. Las aguas con temperaturas por encima de los 30 °C se consideraron termales, los autores utilizan como referencia la temperatura media anual del aire de 22 °C. Las aguas muestreadas se clasificaron de tipo Mg–HCO₃, Na–HCO₃, Na–Cl y mixtas, similares a las analizadas por Morales-Arredondo et al. (2016b). Los resultados de los análisis de los isótopos de δ^{18} O y δ D, indican que las aguas en el AC son aguas meteóricas que fueron afectadas por procesos de evaporación. Se aplica geotermómetro de calcedonia con el que estima que la temperatura del fluido en profundidad es de 152 °C, superior a las determinadas para Juventino Rosas (Morales-Arredondo et al., 2016a) e inferiores a las de 152 °C, superior a las determinadas para Juventino Rosas (Morales-Arredondo et al., 2016a) e inferiores a las de Los Geysers (González-Guzmán et al., 2019).

Billarent- Cedillo et al. (2023) muestrearon 6 aguas en pozos ubicados en Querétaro y la cuenca San Juan del Río, así como el gas libre del pozo geotérmico (PCEL) al este de la cuidad de Celaya. Los autores estudian la composición química de las aguas, de los gases disueltos, los isopos de He y la relación ⁴He/²⁰Ne. Los resultados obtenidos en este estudio se comparan con las composiciones químicas de las aguas de Los Geysers (González- Guzmán et al., 2019), San Juan del Río de Hernández-Pérez et al. (2022) y el acuífero de Celaya Amézaga-Campos et al. (2022). En esta investigación concluyen que existe un incremento de las temperaturas de los acuíferos con un enriquecimiento en los elementos Ca, Mg y HCO₃ desde San Juan del

Río hacia Celaya. Al comparar las aguas antes mencionadas, Billarent- Cedillo et al. (2023) concluyen que en los manantiales de Los Geysers existen más altas concentraciones de Na, Cl y F, sin embargo, el acuífero de Celaya tiene más altas concentraciones de SO₄ y están enriquecidas en K. A partir de la composición química de los gases, en las aguas de la región de San Juan del Río-Querétaro-Celaya, se determinaron que las mayores concentraciones corresponden al CO₂, N₂ y O₂. Los valores más altos en la relación R_c/R_a (SAL=2.71 y EL=3.25) se encuentran en las aguas de dos pozos de Querétaro y San Juan del Río, que tienen temperatura de ~40 °C.

En Los Geysers y el pozo geotérmico en el acuífero de Celaya esta relación es inferior, ej. en el pozo geotérmico de Celaya la relación R_c/R_a es de 2.31, la concentración de He de 121.5 ppm y la relación 4 He/ 20 Ne de 150.36, mientras que en los gases burbujeantes de Los Geysers la relación R_c/R_a varía de 0.96 a 1.74 y las concentraciones de He se encuentra en el rango de 8.04 a 68.96 ppm. Los autores atribuyen que la dinámica de las aguas en la región San Juan del Río-Querétaro-Celaya están directamente asociadas a sistemas de fallas profundas que tienen dirección predominante N-S. Estas estructuras tectónicas permiten el ascenso de fluidos con ³He desde el manto.

Sí bien existen estudios de las aguas termales en el AC, realizados principalmente en las cercanías de la cuidad de Juventino Rosa, ciudad de Celaya y Querétaro (Morales- Arredondo et al., 2016a; Rodríguez et al., 2016; González-Guzmán et al., 2019; Landa-Arreguín et al., 2021; Amézaga-Campos et al. 2022; Billarent- Cedillo et al., 2023), aún existe incertidumbre en cuanto a la procedencia de termalismo en la región de Celaya hasta Querétaro.

1.2 Hipótesis

Al infiltrarse las aguas meteóricas a través de las estructuras geológicas profundas en el acuífero de Celaya, adquieren una firma química e isotópica en función de los procesos de interacción gas-agua-roca. Estudiando sus composiciones químicas e isotópicas podemos determinar el origen de los fluidos geotérmicos. Si el termalismo está relacionado con fluidos de origen mantélicos, se encontrarán valores isotópicos de ³He que identifiquen este aporte. Además, podrían ser identificadas concentraciones anómalas de elementos considerados como contaminantes por su condición de ser aguas termales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Caracterizar desde el punto de vista geoquímico e isotópico las aguas en el acuífero de Celaya e identificar la posible interacción con fluidos mantélicos, con implicaciones geotérmicas y ambientales.

1.3.2 Objetivos específicos

- Caracterizar las aguas subterráneas del acuífero de Celaya a partir de los parámetros físico-químicos y la composición química de los elementos mayores.
- Identificar altas concentraciones de elementos considerados como contaminantes que exceden los límites de potabilidad de las aguas.
- Aplicar los geotermómetros de solutos para estimar la temperatura profunda de equilibrio de las aguas termales.
- Caracterizar los gases disueltos en las aguas del acuífero de Celaya e identificar el origen del He.
- Comparar y discutir los datos químicos e isotópicos de los gases de este estudio con datos recientemente publicados en el estado de Guanajuato, relacionando el origen del He con la geología regional.

En el acuífero de Celaya, el muestreo se realizó del 18 al 28 de octubre del 2021. Se recolectaron 27 muestras en pozos localizados en los alrededores de la ciudad de Celaya y 2 muestras en manantiales (Figura 6). En 6 de estas muestras se analizaron los gases disueltos.



Figura 6. Ubicación de los pozos y manantiales muestreados en el acuífero de Celaya. Los círculos con bordes rojos representan los pozos en los que se analizaron las aguas y los gases disueltos, en los círculos de borde negro se analizó solo la composición química del agua.

2.1 Parámetros físicos-químicos en el campo

Las mediciones de los parámetros físicos-químicos (temperatura, pH, Eh y conductividad eléctrica) se realizaron en campo utilizando equipos portátiles. La calibración y/o verificación del correcto funcionamiento de dichos equipos se realizó diariamente antes de iniciar el muestreo. El medidor de pH se calibró utilizando 3 soluciones buffer de la marca VWR certificadas con valores de 4, 7 y 10 de la Thermo Scientific. El medidor de conductividad eléctrica (CE) se calibró con una solución certificada de 1413 µS/cm de la Thermo Scientific. El correcto funcionamiento del medidor de Eh se comprobó utilizando una solución estándar certificada de la Hanna Instruments.

2.2 Muestreo, análisis y tratamiento de los datos de los elementos químicos

En el caso del muestreo de las aguas de pozos, la muestra se recolectó directamente desde la llave de toma de muestra del pozo, antes que sufriera cualquier eventual tratamiento por parte de JUMAPA. Los envases que se utilizaron para muestrear las aguas en el AC son de Polietileno de Alta Densidad (PEAD) de 50 ml. Previamente, se lavaron en laboratorio utilizando HNO₃ ultrapuro al 5%, en el proceso de lavado se enjuagaron 1 vez con agua ultrapura, 3 veces con HNO₃ al 5% y se dejaron con HNO₃ al 5% por 24 horas. Posteriormente, se retiró el ácido y se enjuagaron nuevamente 3 veces con agua ultrapura. En la campaña de muestreo se recolectaron 3 muestras de agua en cada punto para analizar los cationes y los aniones disueltos en las aguas. Las muestras de aguas recolectadas se filtran in situ utilizando filtros con diámetro de los poros de 0.45 µm. Antes de almacenar la muestra, se enjuagó cada envase 3 veces con agua del sitio filtrada. En las muestras de aguas filtradas donde se analizaron los cationes, se añadió in situ HNO₃ ultrapuro hasta obtener un pH menor de 2. La muestra para realizar los análisis de los aniones fue filtrada in situ, pero no fue acidificada. Los análisis antes mencionados se realizaron en el Laboratorio de análisis químico de fluidos y sólidos del Sistema de Laboratorio Especializado de Ciencias de la Tierra (SLE-CT) en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE).

Los cationes (Na, K, Ca, Mg) se analizaron con un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado de microondas (MP-AES) modelo 4200 de la marca Agilent Technologies (Figura 7). Las concentraciones de los aniones Cl, NO₃, SO₄ y F se determinaron utilizando la cromatografía iónica con el equipo Dionex de marca Thermo Scientific (ICS-5000), mientras la concentración de HCO₃ se determinó en campo por titulación agregando HCl a 0.1 M. Las concentraciones de los elementos mayores, cationes y aniones se expresaron en mg/L.



Figura 7. Espectrómetro de emisión atómica de plasma por microondas (MP-AES) modelo 4200 de la marca Agilent Technologies.



Figura 8. a) Cámara anticontaminación con filtro HEPA. b) Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) en el Laboratorio de Análisis de Elementos Traza (LET) del Sistema de Laboratorio Especializado de Ciencias de la Tierra (SLE-CT), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE).

Los elementos menores y trazas disueltos en agua (Li, B, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, Ti Pb, U), reportados en ug/L, se analizaron en el Laboratorio de Análisis de Elementos Traza (LET) del Sistema de Laboratorios Especializados de Ciencias de la Tierra (SLE-CT), Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE). Los análisis se realizaron con un

espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) modelo 8800 de la marca Agilent Technologies (Figura 8).

Los diagramas ternarios se utilizaron para clasificar la composición química de las aguas, se emplearon gráficas triangulares para clasificar los cationes (Na, K, Ca, Mg) y otra para los aniones (HCO₃, CO₃, SO₄, Cl). Estos diagramas permiten discriminar los tipos de aguas en función de la proporción relativa de los elementos considerados. Se realizaron además gráficos binarios para analizar la relación entre las concentraciones de elementos químicos y/o parámetros físico-químicos como la temperatura (T °C) con el pH, la conductividad eléctrica y los sólidos disueltos totales (SDT). Se graficaron los elementos trazas analizados en el laboratorio para determinar procesos de interacción agua-roca, así como comparar con los límites permisibles establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM 127 (SSA1, 2021).

2.3 Geotermometría de solutos

La geotermometría es una herramienta importante en la exploración de los recursos geotérmicos para determinar la temperatura de equilibrio que alcanza el fluido en profundidad (Fournier, 1977; Giggenbach, 1988). Para utilizar los geotermómetros de solutos se deben tener en cuenta las siguientes suposiciones 1) los elementos a considerar en el geotermómetro estuvieron en equilibrio químico con los minerales que componen la roca en profundidad 2) las especies a considerar en el geotermómetro se encuentran de forma abundante en el sistema fluido-roca 3) la temperatura es el factor del cual dependen las reacciones de equilibrio químico y las concentraciones de los elementos o las especies usadas en el geotermómetro 4) durante su ascenso hacia la superficie, el fluido no se reequilibró 5) no ocurran procesos de mezclas con otras aguas, si ocurriera, es necesario cuantificar dicho proceso (Fournier, 1977).

Las concentraciones de Na-K-Mg se graficaron en un diagrama ternario propuesto por Giggenbach (1988) para discriminar en que agua es conveniente aplicar el geotermómetro de soluto y en cuáles no. En el diagrama ternario se clasifican las aguas en inmaduras, parcialmente equilibradas y equilibradas. Las aguas inmaduras se considera que no alcanzan el equilibrio químico entre la roca y el agua termal en profundidad, por otro lado, en las aguas parcialmente equilibradas y equilibradas se considera que se logra el equilibrio químico entre el agua y los minerales (Figura 9). Los geotermómetros de Na-K se ven afectado mínimamente por procesos de re-equilibrio químico, estos dependen del cociente entre las concentraciones del Na y el K, por esta razón son factibles para identificar la temperatura del fluido en profundidad (Peiffer et al., 2014).



Figura 9. Diagrama ternario Na-K-Mg de las aguas termales. Tomado de Giggenbach (1988).

Giggenbach (1988) utiliza como base que exista equilibrio químico entre feldespatos sódicos y potásicos para aplicar el geotermómetro Na-K, en el caso del geotermómetro de K-Mg, el equilibrio químico ocurre entre feldespatos potásicos, micas y cloritas en reacciones como las que se muestran a continuación:

$$albita + K^+ = feldespato potásico + Na^+$$

 $2.8 feldes pato potásico + 1.6 H_2 O + Mg^{2+} = 0.8 moscovita + 0.2 clinocloro + 5.4 cuarzo + 2K^+$

Las Ecuaciones 1, 2 y 3 son ejemplos de fórmulas utilizadas en el cálculo de estos geotermómetros:

$$T(^{\circ} C) = \frac{1217}{1.483 + \log(Na/K)} - 273.15, \text{Fournier (1979)}$$
(1)

$$T(^{\circ} C) = \frac{1309}{1.75 + \log(Na/K)} - 273.15, \text{Giggenbach (1988)}$$
(2)

$$T(^{\circ} C) = \frac{4410}{14.0 + \log \left(\frac{K^2}{Mg}\right)} - 273.15, \text{Giggenbach (1988)}$$
(3)

El geotermómetro de sílice se basa en la solubilidad de los polimorfos de sílice que depende de la temperatura del fluido. En los sistemas termales con temperaturas < 100 °C la calcedonia controla la concentración de sílice disuelta en el agua, cuando la temperatura es >180 °C será el cuarzo (Arnórsson 1975). En condiciones donde 100 °C >T °C < 180 °C, tanto la calcedonia como el cuarzo pueden controlar la solubilidad de la sílice en el fluido termal (Nitschke et al., 2018). En este trabajo se utilizaron las ecuaciones de Fournier (1977) y de Fournier y Potter (1982) para estimar la temperatura de equilibrio del fluido en profundidad (Ecuación 4 y 5):

Fournier (1977)

$$T(^{\circ} C) = \frac{1032}{4.69 - \log(SiO_2)} - 273.15, \text{ para la calcedonia}$$
(4)

Donde SiO_2 es la concentración de la sílice en mg/L y T es la temperatura estimada del agua en profundidad:

Fournier y Potter (1982)

$$t = -42.198 + 0.28831S - 3.6686 * 10^{-4}S^{2} + 3.1665 * 10^{-7}S^{3} + 77.034 logS, \text{ para el cuarzo}$$
(5)

Donde S es la concentración de sílice en mg/L y t es la temperatura de equilibrio del fluido en profundidad estimada.

2.4 Análisis y tratamiento de los datos de los isótopos estables

Los isotopos de $\delta D \gamma \delta^{18}O$ se analizaron en las 29 muestras de aguas recolectadas en el AC utilizando la técnica de espectroscopia laser con el analizador Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) Picarro[®]L2130-i (Figura 10). Estos análisis se realizaron en el Laboratorio de isótopos estables de oxígeno, hidrógeno y carbono del Sistema de Laboratorio Especializado de Ciencias de la Tierra (SLE-CT) en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE).



Figura 10. Espectrómetro láser con analizador de alta precisión Picarro[®]L2130-i en el Sistema de Laboratorio Especializado de Ciencias de la Tierra (SLE-CT) en el Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE).

En los estudios isotópicos se define el "Standard Mean Ocean Water" (SMOW, por su sigla en inglés) que representa el estándar internacional de la composición promedio del δD y $\delta^{18}O$ en agua de mar (Craig, 1961). Los análisis isotópicos de O y H realizados en las aguas se representan como la desviación delta (δ) expresada en partes por mil (‰) con relación a la SMOW determinada por la Ecuación 6 (Craig, 1961):

$$\delta = \left[\left(\frac{R}{R_{\text{SMOW}}} \right) - 1 \right] * 1000$$
(6)

Donde R y R_{SMOW} es el cociente entre el isótopo pesado y el ligero. Se refiere a la relación entre los isótopos estables del hidrógeno (²H/¹H) o del oxígeno (¹⁸O/¹⁶O) de la muestra y del agua de mar, respectivamente.

Si el valor δ es más positivo evidencia que la muestra tiene una mayor proporción del isótopo pesado en comparación al estándar.

Craig (1961) determina que la relación entre la concentración del ¹⁸O y el ²H es lineal definida como "Global Meteoric Water Line" (GMWL, por su sigla en inglés) y se formula según la Ecuación 7:

$$\delta D = 8 \,\delta^{18} O + 10 \tag{7}$$

Donde δD es la relación isotópica de deuterio y δ^{18} O es la relación isotópica de oxígeno 18.

(**~** \

Localmente se analizan las desviaciones respecto a la Línea Meteórica Local "Local Meteoric Water Line" (LMWL, por su sigla en inglés) y la Línea de Evaporación Local "Local Evaporation Line" (LEL, por su sigla en inglés) definidas por las Ecuaciones 8 y 9 respectivamente (Hernández-Pérez et al., 2020):

$$\delta^2 H = 7.61 \,\delta^{18} 0 + 5.89 \tag{8}$$

$$\delta^2 H = 5.38 \,\delta^{18} 0 - 19.84 \tag{9}$$

2.5 Muestreo, análisis y tratamiento de datos químicos e isotópicos de gases disueltos en agua

Los gases disueltos se analizaron en las muestras PBO2, SR2, NAT, PLA, PMA y PPU para determinar la composición química, así como los isotopos de ⁴He, ²⁰Ne y Ar. En cada sitio, se recolectaron 2 muestras de agua, en una muestra se analizó la composición química de los gases disueltos (N₂, O₂, CO₂, H₂, He, CH₄, CO) y en la otra muestra se analizaron los isotopos de ⁴He, ²⁰Ne y Ar. El muestro y análisis se realiza según las metodologías propuestas por Capasso e Inguaggiato (1998) e Inguaggiato y Rizzo (2004), se utilizan botellas de vidrio con un volumen de 121 ml que se sumergieron en el agua muestreada y se sellaron utilizando una pinza con un tapón hermético perforarle.

Los gases disueltos se analizaron en el laboratorio de geoquímica del "Istituto Nazionale di Geochimica e Vulcanologia – Palermo" (INGV-PA), Italia. La composición química de los gases disueltos (N₂, O₂, CO₂, H₂, He, CH₄, CO) se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases (Agilent 7890). En el caso de los análisis de los isótopos de He se utilizó un equipo Helix SFT-GVI, del ²⁰Ne un Thermo-Helix MC plus y del Ar un GVI Helix MC.

Los resultados obtenidos analíticamente se reportaron por parte del laboratorio en ppmV para el He, H₂, CH₄, Ne, Ar y el CO, mientras que, el O₂, N₂ y el CO₂ se reportaron en %Vol. Estos resultados se recalcularon para determinar las concentraciones de los gases por litro de agua según la metodología de Capasso e Inguaggiato (1998).

El valor de X_i (fracción molar del gas "i") se calculó para el H₂, N₂, O₂, CO₂, CO, CH₄ con la Ecuación 11 planteada por Whitfield (1978):

$$R\ln X_i = A + \frac{B}{T} + C\ln T + DT$$
(11)
Donde *R* es la constante universal de los gases ideales (1.9872 cal/K*mol), *T* es la temperatura en °K, A, B, C y D son contantes. El coeficiente de Bunsen β (cm³/L) se calculó para el H₂, N₂, O₂, CO₂, CO, CH₄ a partir de la Ecuación 12 (Whitfield, 1978). Este coeficiente expresa la cantidad de gas disuelto por unidad de volumen de agua (L) a STP (25 °C y 1 atm):

$$\beta = X_i * 55.555 * 24465 \tag{12}$$

Para el He y el Ne se calcula el coeficiente de Bunsen β (cm³/L) a partir de la Ecuación 13 y las constantes establecidas por Weiss (1971):

$$\ln\beta = A_1 + A_2 (100/T) + A_3 \ln(T/100) + S \left[B_1 + B_2 (T/100) + B_3 (T/100)^2 \right]$$
(13)

Donde A y B son constantes, S es la salinidad del agua y T es la temperatura en °K.

Para el Ar se utilizaron las Ecuaciones 14, 15 y 16, y las constantes de Hamme y Emerson (2004):

$$ln C = A_0 + A_1 T_S + A_2 T_S^2 + A_3 T_S^3 + S[B_0 + B_1 T_S + B_2 T_S^2]$$
(14)

$$T_{S} = \ln \left[\frac{298.15 - t}{273.15 + t} \right]$$
(15)

$$\beta = \frac{C * M V_c * \rho}{\left(x_c * (1 - v_p)\right)}$$
(16)

Donde C es la concentración del gas (mol/kg) en equilibrio a 1 atm, A y B son constantes, t es la temperatura en °C, S es la salinidad del agua, MV_c es el volumen molar del gas a STP (L/mol), ρ es la densidad del agua (kg/L), v_p es la presión de saturación del vapor del agua (atm) y x_c es la fracción del gas en la atmósfera (L/mol) que para el argón se utiliza 22.404 L/mol.

El cálculo de la concentración de cada gas disuelto en las aguas se realiza a partir de la Ecuación 17 (Capasso e Inguaggiato, 1998) y las concentraciones se expresaron en cm³/L a 25°C de temperatura y 1 atm de presión:

$$C_{i} = \left[\frac{X_{i} * (G + \beta_{i} * w)}{w}\right] * 10^{3}$$
(17)

Donde C_i es la concentración de cada gas en cm³/L, X_i representa la fracción molar del gas "i" analizado, G es el volumen de gas que se extrae en cm³, w es el volumen de agua de la muestra y β_i es el coeficiente de Bunsen del gas "i" en cm³/mL a 25 °C.

Para comparar los gases disueltos en las aguas de Celaya con los gases libres publicados en otras áreas se calculó la presión parcial de cada gas (P_i) a partir de la Ley de Henry, utilizando las constantes de Henry (K_h) reportadas por Capasso e Inguaggiato (1998). Según la ley de solubilidad de Henry, a temperatura constante la cantidad de gas que se disuelve en el agua es proporcional a la presión parcial que el gas ejerce sobre el líquido (Ecuación 10):

$$K_h = \frac{P_i}{X_i} \tag{10}$$

Donde K_h es la constate de Henry para un gas, X_i es la fracción molar del gas en solución y P_i es la presión parcial que se calculó para condiciones de STP (25 °C).

La presión parcial de cada gas determinada para los gases disueltos en las aguas del AC se compara con las presiones parciales de los gases en equilibrio con las aguas, así como con la presión de los gases libre y burbujeantes de trabajos recientemente publicados en áreas aledañas. En el caso que la presión total de la muestra no era exactamente 1, se recalculó la presión parcial del gas considerando una presión total de 1, utilizando la Ecuación 18. $P_{(1)}$ es la presión parcial recalculada considerando la presión total de 1 atm, P_T es la suma de todas las presiones parciales de los gases calculados con la Ley de Henry y P_i es la presión parcial cada gas (Italiano et al., 2013):

$$P_{(1)} = \frac{P_i * 1}{P_T}$$
(18)

La clasificación de las aguas de acuerdo con la concentración de los gases disueltos se realizará a partir de los diagramas ternarios de gases y diagramas binarios. Estos gráficos permiten comprar las concentraciones de los gases disueltos entre las aguas muestreadas y determinar si la composición obtenida es similar a la del aire o está enriquecidas en algún componente debido a la interacción de las aguas con gases de un origen diferente al aire.

Los resultados de la composición química e isotópica de los gases disueltos obtenidos en este estudio se comparan con datos de los gases disueltos recientemente publicados por Billarent-Cedillo et al. (2023) y Landa-Arreguín et al. (2023), los gases burbujeantes y los gases libres publicados por González-Guzmán et al. (2019) y Billarent-Cedillo et al. (2023). Billarent-Cedillo et al. (2023) reporta las concentraciones de los gases disueltos de Querétaro a STP de 0°C, para comparar estos resultados con los gases burbujeantes de Los Geysers y los disueltos este estudio, los gases disueltos de Querétaro a 25°C y se expresaron en presión parcial.

2.5.1 Tratamiento de los datos de ³He, ⁴He y²⁰Ne

Las relaciones ³He/⁴He y ⁴He/²⁰Ne permiten evaluar el origen del fluido que se mezcla con las aguas subterráneas someras. El ³He, también denominado primordial, se considera está asociado a zonas donde ocurre fusión con una fuente principal de helio del manto (Burnard et al, 2004). El ⁴He resulta del decaimiento radioactivo del U y Th, los cuales se encuentran en los minerales y rocas que constituyen la corteza (O'nions y Oxburgh, 1988; Herndon, 2003). La concentración del He se pueden comparar con la concentración en el aire de 5.24 ppmV (Wayne, 1991). Un exceso en concentración de He en una muestra de gas, respecto a la concentración en el aire, nos permite suponer la existencia de He de fuente magmática (³He) o cortical (⁴He) en la muestra de gas.

La relación isotópica ³He/⁴He se expresa como R/R_a donde R=³He/⁴He de la muestra y R_a = ³He/⁴He atmosférico = 1.39×10^{-6} (Clarke et al., 1976). Los resultados obtenidos se graficaron en el diagrama de R/R_a con ⁴He/²⁰Ne que permite evaluar la fuente de la cual proceden los fluidos termales (radiogénica, mantélica y el aire) y/o posibles procesos de mezclas entre ellos (Sano y Wakita, 1985).

La relación R_c/R_a se calculó eliminando el aporte de aire de la relación isotópica de He disuelto según las Ecuaciones 19 y 20 (Hilton, 1996):

$$\frac{R_c}{R_a} = \frac{\left(\frac{R_m}{R_a} * X\right) - 1}{X - 1} \tag{19}$$

$$X = \frac{\left(\frac{{}^{4}He}{{}^{20}Ne}\right)_{m}}{\left(\frac{{}^{4}He}{{}^{20}Ne}\right)_{a}} * \frac{\beta_{Ne}}{\beta_{He}}$$
(20)

Donde β_{Ne} y β_{He} son los coeficientes de solubilidad de Bunsen (cm³/L) para el neón y el helio, calculados según Weiss (1971), (⁴He/²⁰Ne)_m es relación determinada en las muestras, (⁴He/²⁰Ne)_a representa la relación en el aire de 0.318 (Sano y Wakita, 1985), Rm es la relación medida en las muestras, R_c/R_a es la relación corregida donde se eliminó el aporte del aire.

La fracción de He disuelta en las aguas de acuerdo con su procedencia (radiogénica, mantélica o aire) se determina a partir de la metodología propuesta por Sano y Wakita (1985). Las componentes atmosféricas (A), mantélicas (M) y de la corteza (C) se determinan a partir de la Ecuaciones 21, 22 y 23:

$$\left(\frac{{}^{3}He}{{}^{4}He}\right) = \left(\frac{{}^{3}He}{{}^{4}He}\right)_{a} * A + \left(\frac{{}^{3}He}{{}^{4}He}\right)_{m} * M + \left(\frac{{}^{3}He}{{}^{4}He}\right)_{c} * C$$
(21)

$$\frac{1}{\left(\frac{^{4}He}{^{20}Ne}\right)} = \frac{A}{\left(\frac{^{4}He}{^{20}Ne}\right)_{a}} + \frac{M}{\left(\frac{^{4}He}{^{20}Ne}\right)_{m}} + \frac{C}{\left(\frac{^{4}He}{^{20}Ne}\right)_{c}}$$
(22)

$$A + S + R = 1 \tag{23}$$

Se utilizan las referencias de la relación R/R_a de 0.02R_a para la corteza (Hooker et al., 1985). Para el manto se utiliza una relación R/R_a de 7.3 como promedio de 27 muestras de rocas de los volcanes Chichinautzin y Popocatepetl en la zona central del TMVB, donde se analizaron inclusiones fluidas en olivinos (Straub et al., 2011). Para el aire la relación es de 1R_a (Giggenbach, 1991) y el ASW tiene 1R_a (Ozima y Podosek, 2002). La relación ⁴He/²⁰Ne es de 1000 para la corteza y el manto (Sano y Wakita, 1985), de 0.318 para el aire (Sano y Wakita, 1985) y de 0.248 para ASW (Ozima y Podosek, 2002).

3.1 Parámetros físico-químicos y elementos mayores

En la Tabla 1 se muestran los resultados de las mediciones de los parámetros físicos químicos realizadas durante los trabajos de campo y los ensayos realizados en el laboratorio. En el AC se midieron temperaturas de 19.3 y 21.3 °C en los manantiales de Canoas (MCAN) y Capulines (MCAP), respectivamente. La temperatura de las aguas en los pozos muestreados varió de 22.9 hasta 57.3 °C, el mayor valor se midió en el pozo La Laja (PLA) al este de la cuidad de Celaya (Figura 11). Las aguas se consideran termales cuando tienen valores de temperatura superiores a la temperatura media anual del aire (Pentecost, et al., 2003; Pentecost, 2005). La temperatura media anual del aire para la localidad de Celaya es de 20.1 °C calculada a partir de los datos de la temperatura media del aire por 30 años desde 1990 al 2021 en la Estación Meteorológica 11-009 de Celaya (INEGI, 2022). Las aguas se dividieron en 3 grupos: 1) Grupo 1 con T < 20.1 °C, 2) Grupo 2 con 20.1 < T (°C) > 40 y 3) Grupo 3 con T > 40 °C (Figura 11).



Figura 11. Muestras de aguas del AC divididas en 3 grupos: 1) Grupo 1 con T < 20.1 °C, 2) Grupo 2 con 20.1 < T (°C) > 40 y 3) Grupo 3 con T > 40 °C. La temperatura media del aire de 20.1 °C corresponde a la temperatura media del aire en los últimos 30 años desde 1990 al 2021 (INEGI, 2022).

En el Grupo 1 se encuentra la muestra del manantial MCAN ubicada al sur este del área de estudio con temperatura de 19.3 °C. Las muestras del Grupo 2 corresponden al manantial MCAP y las restantes 20 se colectaron en pozos. Las muestras PSJV, PGU, PJOF, PRO1A, PGIR, PBOLA, PVR, PRADH, PCA, PSMO, PGAV, PALA1, PSMR, PMAN, PBO2, PI2, PGLV, PLAG, PNAR y PI3, se ubican en los alrededores de la cuidad de

Celaya con temperaturas que varían entre 21.3 y 38.8 °C (Figura 12). Las muestras PCAZ, NAT, PPU, PASR, PMA, SR2 y PLA del Grupo 3 se colectaron en pozos, la temperatura de estas aguas se encuentra entre 40.8 y 57.3 °C, donde la muestra PLA tiene el máximo valor.



Figura 12. Ubicación de los manantiales y pozos muestreados en el acuífero de Celaya agrupadas según su temperatura. Los triángulos representan las muestras colectadas en los manantiales y los círculos en los pozos. La temperatura medida en las aguas se indica con letras de color amarillo debajo del nombre de cada muestra. Se especificó dentro de un paréntesis la edad de la estructura volcánica La Gavia y el Jocoque.

Nombre	Id muestra	Coord X	lenadas Y	Grupo	т (°С)	pН	σ (mS/cm)	Eh (mV)	SDT (g/L)	Na	к	Ca	Mg	SiO2	F	Cl	NO ₃	SO₄	HCO₃
Manantial Canoas	MCAN	321564	2258631	1	19.3	6.8	0.10	206	0.06	10.6	4.7	3.3	2.0	63.9	ND	ND	ND	14.0	40.7
Manantial Capulines	MCAP	325807	2283674	2	21.3	6.3	0.24	208	0.12	12.0	4.5	16.4	9.3	56.8	ND	4.6	ND	28.9	122.0
Pozo San Juan Vega	PSJV	316311	2281911	2	22.9	7.0	0.89	229	0.45	84.3	13.5	88.8	22.1	71.3	0.6	17.1	51.6	43.2	386.3
Pozo Don Gu	PGU	308262	2274003	2	27.4	7.7	0.62	205	0.33	72.8	15.1	35.8	9.5	83.5	0.7	12.0	9.6	36.1	305.0
Pozo Jofre	PJOF	307583	2265290	2	28.9	7.8	0.80	198	0.41	105.0	15.7	41.6	21.4	70.6	ND	19.6	44.7	72.5	335.5
Pozo Roque	PRO1A	308494	2276928	2	29.4	7.6	0.62	167	0.37	58.2	11.5	36.2	17.8	71.1	0.6	11.4	10.2	37.6	312.6
Pozo Girasoles	PGIR	308372	2270953	2	30.6	7.4	0.66	124	0.36	61.9	12.6	38.8	18.0	69.8	0.7	13.5	9.1	44.5	325.3
Pozo Bola	PBOLA	311098	2270298	2	31	7.6	0.63	187	0.38	73.6	12.7	31.2	13.7	77.2	0.8	20.0	17.7	47.9	274.5
Pozo Valle del Real	PVR	307802	2270948	2	31.6	7.7	0.65	194	0.37	68.5	11.8	36.7	17.9	65.5	0.7	12.9	8.2	43.1	325.3
Pozo Praderas Hacienda	PRADH	311055	2275852	2	31.8	7.5	0.67	121	0.38	95.8	14.7	25.7	9.2	86.2	0.8	11.2	5.3	43.3	345.7
Pozo Cañitas	PCA	310021	2270949	2	31.9	7.9	0.66	196	0.30	70.7	12.0	30.4	17.3	80.1	0.9	20.5	34.6	45.6	564.3
Pozo San Miguel Ocotan	PSMO	318034	2276406	2	32.4	7.1	0.88	147	0.45	146.2	16.7	38.2	10.7	99.7	1.5	33.8	20.0	72.1	390.4
Pozo Gavia 4	PGAV	304254	2265549	2	32.7	7.9	0.56	180	0.32	60.7	10.5	19.2	20.1	65.7	ND	13.2	9.3	38.5	259.3
Pozo Álamos 1	PALA1	307395	2271575	2	32.9	7.7	0.60	196	0.39	68.8	10.6	27.8	12.9	73.2	0.8	13.8	13.3	49.1	274.5
Pozo Santa María Refugio	PSMR	311610	2260972	2	33	7.6	0.59	223	0.34	100.6	6.6	13.0	4.0	59.9	1.0	13.1	10.8	44.8	259.3
Pozo Mancera	PMAN	311425	2264721	2	33.9	7.6	0.55	216	0.32	64.8	12.8	23.3	8.7	76.5	0.7	11.0	11.9	43.1	244.0
Pozo Bosque 2	PBO2	312543	2268252	2	35.1	7.6	0.57	194	0.35	66.9	11.3	28.2	13.4	76.6	0.7	13.0	7.3	43.6	259.3
Pozo Industrial 2	PI2	312096	2273653	2	35.7	7.5	0.79	136	0.40	145.2	18.8	22.3	2.1	98.7	0.9	17.8	ND	47.3	404.1
Pozo Galvanes	PGLV	322312	2284522	2	36	6.9	1.41	199	0.85	273.9	15.2	36.1	7.6	27.4	6.0	85.5	12.7	71.2	589.7
Pozo Lagos	PLAG	309017	2269290	2	36.1	7.7	0.52	182	0.30	68.5	14.2	18.8	6.3	91.8	0.8	9.4	6.8	32.7	244.0
Pozo Naranjos	PNAR	307523	2273747	2	36.6	7.5	0.58	133	0.36	64.7	12.1	29.4	11.5	75.7	0.7	9.5	7.9	34.9	274.5
Pozo Insurgentes 3	PI3	313039	2270268	2	38.8	7.7	0.55	145	0.31	67.8	14.3	26.4	7.9	95.0	0.7	16.9	9.6	41.2	259.3
Pozo Campo Azul	PCAZ	308706	2266470	3	40.8	7.6	0.44	170	0.28	71.1	11.2	8.4	1.7	112.1	0.9	14.8	7.1	29.8	152.5
Pozo Nat-tha-hi	NAT	315676	2271851	3	42.8	7.9	0.58	109	0.39	74.4	14.3	20.2	8.4	95.6	0.9	14.6	ND	39.6	274.5
Pozo La Puerta	PPU	317931	2259301	3	44.6	8.0	0.24	210	0.23	39.3	10.5	5.2	ND	118.0	1.0	ND	ND	5.7	137.3
Pozo Arboleda San Rafael	PASR	308227	2267838	3	45.1	7.9	0.51	186	0.34	77.0	7.1	19.2	3.7	78.6	0.7	16.0	8.8	36.4	488.0
Pozo Machuca	PMA	315795	2262523	3	48.4	7.9	0.31	149	0.20	46.2	10.9	9.7	0.7	82.4	0.7	6.4	7.9	9.8	137.3
Santa Rita 2	SR2	313317	2273468	3	48.6	7.4	0.74	218	0.56	136.6	14.7	19.2	3.3	97.6	1.3	28.2	6.8	67.0	312.6
Pozo La Laja	PLA	316411	2271301	3	57.3	6.9	1.29	135	0.74	175.9	30.0	103.5	7.8	170.9	0.6	200.3	ND	55.8	320.3

 Tabla 1. Parámetros físico-químicos y concentraciones de los elementos mayores disueltos de las aguas del acuífero de Celaya (expresadas en mg/L). ND se refiere a elementos no detectado.

En el AC las aguas son alcalinas con valores de pH entre 6.3 y 8.0, los sólidos disueltos totales (SDT) tienen concentraciones de 0.06 g/L en el manantial MCAN a 0.85 g/L en la muestra PGLV, la conductividad eléctrica se encuentra en el rango de 0.1 a 1.41 mS/cm. En las aguas muestreadas los cationes dominantes son el Na (10.5 a 273.9 mg/L) y el Ca (3.3 a 103.5 mg/L). En menos concentraciones, se encuentran el Mg (0.68 a 22.05 mg/L) y el K (4.4 a 29.9 mg/L). En los aniones, el HCO₃ es el más abundante con valores en el rango de 40.6 a 589.6 mg/L. El Cl (4.6 a 200.3 mg/L), el SO₄ (5.6 a 72.5 mg/L), NO₃ (5.3 a 51.5 mg/L) y el F (0.56 a 1.46 mg/L) se encuentran en concentraciones menores respecto al HCO₃.

Las concentraciones de los elementos mayores se graficaron en diagramas ternarios de cationes y aniones. En la Figura 13 se observa que 2 muestras del Grupo 2 tienen mayores proporciones relativas de Ca y Mg (PJSV y la MCAP) con relación al resto de las aguas analizadas, ambas ubicada al norte del área de estudio (Figura 12). En las muestras PCAZ, NAT, PASR, PMA y SR2 del Grupo 3, las proporciones relativas de los cationes tienen tendencia predominante hacia el vértice del Na, la muestra PLA, sin embargo, tiene mayores proporciones relativas de Ca que el resto de las muestras de este grupo. En el diagrama ternario de los aniones, las aguas presentan mayores proporciones relativas de HCO₃ respecto al Cl y el SO₄, a excepción de la muestra PLA que presenta mayores proporciones relativas de Cl (Figura 14).



Figura 13. Diagrama ternario de cationes Ca-Na+K-Mg de las aguas analizadas en el AC.



Figura 14. Diagrama ternario de aniones Cl-SO₄-HCO₃ de las aguas analizadas en el AC.

Los elementos minoritarios y trazas se reportaron en μ g/L (Tabla 2). En las aguas analizadas se determinaron concentraciones de B (11.2 a 5517.0 μ g/L), Sr (35.9 a 828.7 μ g/L) y Li (1.4 a 1051.3 μ g/L). La abundancia de los siguientes elementos disminuye en el siguiente orden Al (5.5 a 1488.8 μ g/L), Fe (1.39 a 500.7 μ g/L), Ba (1.04 a 242.9 μ g/L) y Rb (2.7 a 84.6 μ g/L). En menores concentraciones se encuentran el As (1.3 a 137.2 μ g/L), Zn (1.6 a 56.4 μ g/L), Mn (0.37 a 22.9 μ g/L), Cs (0.3 a 22.2 μ g/L), Mo (1.1 a 12.7 μ g/L), U (0.1 a 14.9 μ g/L), Cr (0. a 5.7 μ g/L) y Se (0.1 a 4.3 μ g/L). El Co, Ni, Cu, Cd, Tl y Pb se reportan por debajo del límite de cuantificación según el método analítico empleado.

En el manantial MCAN localizado al sur de área de estudio, la concentración de Al es de 1488 μg/L y el Fe de 500.8 μg/L, superiores con respecto al resto de las aguas analizadas.

Nombre	ld muestra	Grupo	Li	В	AI	Cr	Mn	Fe	Zn	As	Se	Rb	Sr	Мо	Cs	Ва	U
Manantial Canoas	MCAN	1	4.6	13.7	1488.9	0.8	7.6	500.8	55.3	<l.q.< th=""><th><l.q.< th=""><th>14.5</th><th>52.2</th><th><l.q.< th=""><th>0.3</th><th>52.2</th><th>0.3</th></l.q.<></th></l.q.<></th></l.q.<>	<l.q.< th=""><th>14.5</th><th>52.2</th><th><l.q.< th=""><th>0.3</th><th>52.2</th><th>0.3</th></l.q.<></th></l.q.<>	14.5	52.2	<l.q.< th=""><th>0.3</th><th>52.2</th><th>0.3</th></l.q.<>	0.3	52.2	0.3
Manantial Capulines	MCAP	2	1.5	11.2	109.4	0.1	3.3	37.8	2.3	<1.0	0.1	2.7	246.5	<0.5	<0.1	67.4	0.1
Pozo San Juan Vega	PSJV	2	50.4	118.0	<4.0	0.8	<0.3	2.4	7.5	7.4	4.3	9.7	822.3	1.1	<0.1	242.9	14.9
Pozo Don Gu	PGU	2	106.2	277.8	8.8	1.8	0.4	7.8	7.1	7.2	1.2	30.9	343.3	1.3	1.3	70.8	7.8
Pozo Jofre	PJOF	2	71.6	303.6	16.5	1.5	0.5	6.0	14.2	6.1	2.2	19.7	520.5	3.4	0.3	43.4	6.3
Pozo Roque	PRO1A	2	100.3	378.6	15.0	1.5	0.4	34.4	47.7	7.9	1.7	22.5	454.0	3.4	2.6	26.1	4.0
Pozo Girasoles	PGIR	2	93.2	508.8	7.4	1.6	0.6	61.4	3.4	6.6	1.2	22.7	404.3	2.0	2.3	14.6	4.5
Pozo Bola	PBOLA	2	112.9	364.7	<4.0	3.2	<0.3	1.4	<1	5.5	2.2	28.3	266.4	2.0	2.5	15.1	4.8
Pozo Valle del Real	PVR	2	103.4	509.2	63.5	1.5	<0.3	9.5	3.9	5.1	1.3	23.3	400.5	1.6	2.3	12.6	5.7
Pozo Praderas Hacienda	PRADH	2	192.0	1046.2	<l.q.< td=""><td>0.9</td><td>6.2</td><td>25.6</td><td><l.q.< td=""><td>15.7</td><td>0.7</td><td>27.1</td><td>314.7</td><td>4.0</td><td>2.4</td><td>52.8</td><td>3.1</td></l.q.<></td></l.q.<>	0.9	6.2	25.6	<l.q.< td=""><td>15.7</td><td>0.7</td><td>27.1</td><td>314.7</td><td>4.0</td><td>2.4</td><td>52.8</td><td>3.1</td></l.q.<>	15.7	0.7	27.1	314.7	4.0	2.4	52.8	3.1
Pozo Cañitas	PCA	2	103.3	340.8	5.5	2.4	<0.3	1.6	1.6	5.0	2.4	26.2	299.7	2.0	1.8	13.7	5.0
Pozo San Miguel Ocotan	PSMO	2	367.2	1267.8	23.6	1.4	5.6	24.6	<l.q.< td=""><td>37.3</td><td>1.8</td><td>43.7</td><td>421.4</td><td>4.2</td><td>11.0</td><td>76.1</td><td>4.6</td></l.q.<>	37.3	1.8	43.7	421.4	4.2	11.0	76.1	4.6
Pozo Gavia 4	PGAV	2	12.7	134.4	13.8	2.9	<0.3	6.4	3.4	1.3	1.4	16.2	189.9	5.4	0.3	13.0	2.4
Pozo Álamos 1	PALA1	2	118.6	354.2	14.3	1.9	<0.3	1.7	3.5	5.2	1.5	23.8	273.9	1.6	1.6	15.5	5.2
Pozo Santa María Refugio	PSMR	2	192.3	464.7	12.8	1.6	<0.3	3.8	1.9	35.5	0.5	26.5	126.6	3.8	10.8	1.0	2.2
Pozo Mancera	PMAN	2	70.2	295.1	104.5	3.4	<l.q.< td=""><td>24.6</td><td>5.1</td><td>4.6</td><td>0.8</td><td>31.3</td><td>157.7</td><td>3.9</td><td>2.3</td><td>24.2</td><td>3.1</td></l.q.<>	24.6	5.1	4.6	0.8	31.3	157.7	3.9	2.3	24.2	3.1
Pozo Bosque 2	PBO2	2	139.2	382.2	6.6	3.3	1.0	9.7	2.3	7.2	1.2	25.4	221.3	3.0	2.7	5.2	2.9
Pozo Industrial 2	PI2	2	327.4	2113.7	9.6	<l.q.< td=""><td>10.1</td><td>4.4</td><td><l.q.< td=""><td>34.0</td><td><l.q.< td=""><td>22.1</td><td>242.2</td><td>7.6</td><td>1.0</td><td>47.7</td><td>4.4</td></l.q.<></td></l.q.<></td></l.q.<>	10.1	4.4	<l.q.< td=""><td>34.0</td><td><l.q.< td=""><td>22.1</td><td>242.2</td><td>7.6</td><td>1.0</td><td>47.7</td><td>4.4</td></l.q.<></td></l.q.<>	34.0	<l.q.< td=""><td>22.1</td><td>242.2</td><td>7.6</td><td>1.0</td><td>47.7</td><td>4.4</td></l.q.<>	22.1	242.2	7.6	1.0	47.7	4.4
Pozo Galvanes	PGLV	2	1051.3	5517.0	16.7	2.1	13.6	11.8	56.4	137.2	0.1	58.9	828.8	12.7	22.3	87.8	0.5
Pozo Lagos	PLAG	2	104.6	254.8	61.8	4.5	0.8	47.6	9.1	5.8	1.0	28.6	134.9	<l.q.< td=""><td>2.0</td><td>11.9</td><td>2.2</td></l.q.<>	2.0	11.9	2.2
Pozo Naranjos	PNAR	2	111.5	274.3	11.0	1.4	1.2	61.7	6.4	7.4	1.4	25.8	332.4	<l.q.< td=""><td>1.7</td><td>30.7</td><td>4.1</td></l.q.<>	1.7	30.7	4.1
Pozo Insurgentes 3	PI3	2	116.6	395.5	9.9	2.5	<l.q.< td=""><td>27.3</td><td>17.4</td><td>6.6</td><td>1.7</td><td>30.8</td><td>223.9</td><td>3.7</td><td>3.5</td><td>46.1</td><td>1.5</td></l.q.<>	27.3	17.4	6.6	1.7	30.8	223.9	3.7	3.5	46.1	1.5
Pozo Campo Azul	PCAZ	3	77.6	281.9	11.5	0.8	1.4	9.1	2.3	10.4	0.5	18.5	64.5	7.2	2.2	15.4	1.0
Pozo Nat-tha-hi	NAT	3	117.0	593.6	9.4	2.1	<l.q.< td=""><td>3.9</td><td>3.8</td><td>7.2</td><td>1.0</td><td>32.7</td><td>190.3</td><td>4.6</td><td>4.7</td><td>22.7</td><td>1.9</td></l.q.<>	3.9	3.8	7.2	1.0	32.7	190.3	4.6	4.7	22.7	1.9
Pozo La Puerta	PPU	3	26.8	51.8	<l.q.< td=""><td>0.6</td><td><l.q.< td=""><td>5.1</td><td><l.q.< td=""><td>4.8</td><td><l.q.< td=""><td>32.2</td><td>35.9</td><td>7.2</td><td>1.1</td><td>13.8</td><td>0.4</td></l.q.<></td></l.q.<></td></l.q.<></td></l.q.<>	0.6	<l.q.< td=""><td>5.1</td><td><l.q.< td=""><td>4.8</td><td><l.q.< td=""><td>32.2</td><td>35.9</td><td>7.2</td><td>1.1</td><td>13.8</td><td>0.4</td></l.q.<></td></l.q.<></td></l.q.<>	5.1	<l.q.< td=""><td>4.8</td><td><l.q.< td=""><td>32.2</td><td>35.9</td><td>7.2</td><td>1.1</td><td>13.8</td><td>0.4</td></l.q.<></td></l.q.<>	4.8	<l.q.< td=""><td>32.2</td><td>35.9</td><td>7.2</td><td>1.1</td><td>13.8</td><td>0.4</td></l.q.<>	32.2	35.9	7.2	1.1	13.8	0.4
Pozo Arboleda San Rafael	PASR	3	94.5	337.9	8.6	5.7	0.7	7.4	7.7	7.7	1.0	16.1	127.2	3.8	1.8	23.3	1.9
Pozo Machuca	PMA	3	41.4	141.2	13.2	0.8	<l.q.< td=""><td>4.6</td><td>2.1</td><td>7.7</td><td><l.q.< td=""><td>50.3</td><td>39.7</td><td><l.q.< td=""><td>4.5</td><td>11.0</td><td>1.0</td></l.q.<></td></l.q.<></td></l.q.<>	4.6	2.1	7.7	<l.q.< td=""><td>50.3</td><td>39.7</td><td><l.q.< td=""><td>4.5</td><td>11.0</td><td>1.0</td></l.q.<></td></l.q.<>	50.3	39.7	<l.q.< td=""><td>4.5</td><td>11.0</td><td>1.0</td></l.q.<>	4.5	11.0	1.0
Santa Rita 2	SR2	3	359.7	1649.3	20.8	2.0	22.9	8.6	2.0	27.4	1.1	28.5	197.2	9.5	4.6	35.4	2.4
Pozo La Laja	PLA	3	249.8	824.6	13.2	5.6	<l.q.< td=""><td>12.5</td><td>15.9</td><td>5.8</td><td><l.q.< td=""><td>84.6</td><td>689.5</td><td><l.q.< td=""><td>8.0</td><td>208.0</td><td>0.3</td></l.q.<></td></l.q.<></td></l.q.<>	12.5	15.9	5.8	<l.q.< td=""><td>84.6</td><td>689.5</td><td><l.q.< td=""><td>8.0</td><td>208.0</td><td>0.3</td></l.q.<></td></l.q.<>	84.6	689.5	<l.q.< td=""><td>8.0</td><td>208.0</td><td>0.3</td></l.q.<>	8.0	208.0	0.3

Tabla 2. Elementos menores y trazas disueltos de las aguas del acuífero de Celaya (concentraciones expresadas en µg/L), <L.Q.- Menor del límite de cuantificación.

3.2 Isótopos estables

Los isótopos de δ^{18} O y δ D presentan una desviación que varían de -11.92 a -8.53 y de -85.49 a -65.62 ‰, respectivamente (Tabla 3). Los manantiales MCAN (-10.96 y -78.37 ‰) del Grupo 1 y MCAP (-11.92 y - 85.49 ‰) del Grupo 2 tienen los valores isotópicos (δ^{18} O y el δ D) más bajos (Figura 15), mientras que la muestra PSJV del Grupo 2, posee los valores más altos (-8.53 y -65.62 ‰). En el Grupo 3 el δ^{18} O y el δ D son de -10.59 a - 9.53 y de -77.56 a -70.81 ‰ respectivamente.

Nombre	Id	Grupo	δ ¹⁸ Ο	δD
	muestra	-	(‰)	(‰)
Manantial Canoas	MCAN	1	-10.96	-78.37
Manantial Capulines	MCAP	2	-11.92	-85.49
Pozo San Juan Vega	PSJV	2	-8.53	-65.62
Pozo Don Gu	PGU	2	-10.05	-74.48
Pozo Jofre	PJOF	2	-9.94	-73.79
Pozo Roque	PRO1A	2	-9.85	-73.63
Pozo Girasoles	PGIR	2	-9.78	-72.96
Pozo Bola	PBOLA	2	-10.00	-73.94
Pozo Valle del Real	PVR	2	-9.82	-73.39
Pozo Praderas Hacie-a	PRADH	2	-9.99	-73.03
Pozo Cañitas	PCA	2	-10.00	-73.96
Pozo San Miguel Ocotan	PSMO	2	-9.50	-72.07
Pozo Gavia 4	PGAV	2	-10.24	-74.21
Pozo Álamos 1	PALA1	2	-9.96	-74.03
Pozo Santa María Refugio	PSMR	2	-10.41	-76.24
Pozo Mancera	PMAN	2	-10.03	-73.85
Pozo Bosque 2	PBO2	2	-10.00	-73.75
Pozo Industrial 2	P12	2	-9.76	-72.12
Pozo Galvanes	PGLV	2	-9.68	-74.18
Pozo Lagos	PLAG	2	-10.16	-74.98
Pozo Naranjos	PNAR	2	-10.08	-74.69
Pozo Insurgentes 3	PI3	2	-9.98	-73.56
Pozo Campo Azul	PCAZ	3	-10.51	-75.69
Pozo Nat-tha-hi	NAT	3	-9.68	-71.70
Pozo La Puerta	PPU	3	-10.11	-73.71
Pozo Arboleda San Rafael	PASR	3	-9.99	-73.69
Pozo Machuca	PMA	3	-10.60	-77.57
Santa Rita 2	SR2	3	-9.75	-72.80
Pozo La Laja	PLA	3	-9.54	-70.82

Tabla 3. Composición de los isótopos de δ^{18} O y δ D en partes por mil (‰) de las aguas muestreadas en el área de estudio.



Figura 15. Datos isotópicos de δ^{18} O y δ D de las muestras del acuífero de Celaya expresada en partes por mil (‰) comparadas con la "Global Meteoric Water Line" (GMWL) establecida por Craig (1961), con la Línea Meteórica Local "Local Meteoric Water Line" (LMWL) y con la Línea de Evaporación Local "Local Evaporation Line" (LEL) determinadas por Hernández-Pérez et al. (2020).

3.3 Composición química de los gases disueltos

Los gases disueltos se analizaron en las aguas del Grupo 2 y 3 seleccionadas por tener altos valores de temperatura y estar cerca de la Falla San Miguel Allende. La muestra PBO2 corresponde al Grupo 2, mientras que NAT, PPU, PMA, SR2 y PLA son del Grupo 3 (Figura 16).

Las concentraciones de los gases disueltos calculadas a partir de las concentraciones reportadas por el laboratorio para el N₂, CO₂, O₂, CH₄, He, H₂ y el CO se muestra en la Tabla 4. En las aguas se observa un enriquecimiento en N₂ con concentraciones que van de 9.6 a 16.1 cm³/L, las muestras PBO2 y PLA tienen concentraciones superiores al ASW. Las concentraciones de CO₂ en todas las muestras sobrepasan la concentración del ASW, con rango de variación de 0.8 y 36.4 cm³/L. El O₂ varía de 0.4 a 1.41 cm³/L y el CH₄ con valores de 7.53E-05 a 1.02E-03 cm³/L. Las concentraciones del CH₄ se encuentran por encima de su concentración en el ASW, para las muestras SR2 y PLA. La concentración de He varía entre 1.38E-04 y 4.26E-03 cm³/L, en todas las muestras SR2 y PLA. Por debajo del límite de detección (bdl-por su sigla en inglés) se encontraron las concentraciones de casi todas las muestras para el H₂ y el CO, solo calculadas en la muestra PMA (1.17E-04 cm³/L) para el H₂, mientras que para el CO fue en las muestras PMA (8.03E-05 cm³/L) y PLA (8.42E-05 cm³/L).



Figura 16. Ubicación de los pozos muestreados para el análisis de los gases disueltos en el AC. Las muestras se agrupan según su temperatura.

Tabla 4. Composición química de los gases disueltos en las aguas del acuífero del Valle de Celaya (concentraciones expresadas en cm³/L, 25 °C), la sigla bdl (bdl-below detection limit) se refiere a las concentraciones por debajo del límite de detección.

Name	ID Muestra	Grupo	т (°С)	Не	H ₂	N ₂	02	со	CH₄	CO ₂	Ar
Pozo Bosque 2	PBO2	2	35.1	6.68E-04	bdl	12.4	0.70	bdl	1.28E-04	5.8	5.61E-04
Pozo Nat-tha-hi	NAT	3	42.8	5.80E-04	bdl	10.3	1.03	bdl	1.02E-04	3.8	6.58E-04
Pozo a la Puerta	PPU	3	44.6	1.38E-04	bdl	11.4	1.41	bdl	1.67E-04	0.8	5.70E-04
Pozo Machuca	PMA	3	48.4	3.34E-04	1.17E-04	9.6	1.31	8.03E-05	7.53E-05	3.2	6.70E-04
Santa Rita 2	SR2	3	48.6	2.96E-03	bdl	16.1	0.40	bdl	1.02E-03	7.3	5.17E-04
Pozo La Laja	PLA	3	57.3	4.26E-03	bdl	12.4	0.76	8.42E-05	8.72E-04	36.4	7.15E-04
	ASW			4.54E-05	1.02E-05	12.44	6.40	2.34E-06	6.82E-04	0.32	0.29

A partir de las concentraciones en cm³/L de los gases disueltos N₂, CO₂, O₂, CH₄, He, H₂ y el CO, se determinaron las presiones parciales, para poder comparar con los resultados de los gases disueltos recientemente publicados por Billarent-Cedillo et al. (2023) y Landa-Arreguín et al. (2023), los gases burbujeantes y los gases libres publicados por González-Guzmán et al. (2019) y Billarent-Cedillo et al. (2023).

Las presiones parciales recalculada a partir de la Ecuación 15 de Italiano et al. (2013) considerando la presión total de los gases de 1 atm, se resumen en la Tabla 5.

Name	ID Muestra	Grupo	Не	H₂	N ₂	02	со	CH₄	CO ₂	Ar	P total
Pozo Bosque 2	PBO2	2	8.54E-05	bdl	0.96	2.71E-02	bdl	4.47E-06	8.40E-03	5.61E-04	1.0
Pozo Nat-tha-hi	NAT	3	8.76E-05	bdl	0.95	4.68E-02	bdl	4.20E-06	6.56E-03	6.58E-04	1.0
Pozo a la Puerta	PPU	3	1.88E-05	bdl	0.94	5.79E-02	bdl	6.20E-06	1.29E-03	5.70E-04	1.0
Pozo Machuca	PMA	3	5.31E-05	9.19E-06	0.93	6.28E-02	5.10E-06	3.27E-06	5.69E-03	6.70E-04	1.0
Santa Rita 2	SR2	3	2.94E-04	bdl	0.98	1.21E-02	bdl	2.78E-05	8.22E-03	5.17E-04	1.0
Pozo La Laja	PLA	3	5.19E-04	bdl	0.92	2.79E-02	4.10E-06	2.90E-05	5.00E-02	7.15E-04	1.0

Tabla 5. Presión parcial de los gases del acuífero de Celaya recalculada a 1 atm y 25 °C.



Figura 17. Diagrama ternario de CO₂-O₂-N₂ de los gases disueltos del AC. Las muestras tienen mayores proporciones relativas de CO₂ que las del aire y del ASW.

El gas disuelto predominante en las aguas del acuífero de Celaya es el N₂. Las proporciones relativas del CO₂ y el N₂ son superiores a las del O₂, con proporciones relativas de CO₂ superiores a las del ASW (Figura 17). Esta distribución permite concluir que las aguas de recarga del acuífero estuvieron equilibradas con el aire y se mezclaron con las aguas del acuífero en profundidad. La muestra PLA, de mayor temperatura, se caracteriza por tener la más alta proporción relativa de CO₂, aunque no existe una correlación directa entre la concentración del gas y la temperatura (Figura 18). La muestra PBO2 (Grupo 2) tiene concentraciones similares a las muestras NAT, PPU, PMA y SR2 a pesar de tener menor temperatura respecto al Grupo 3.



Figura 18. Relación entre la concentración de CO₂ en cm³/L y la temperatura.

3.4 Isótopos de He y relación ⁴He/²⁰e

En la Tabla 6 se muestran las concentraciones y relaciones isotópicas del ³He, ⁴He y el ²⁰Ne calculadas en las muestras de agua del AC. La relación ⁴He/²⁰Ne tienen un amplio rango de variación con valores de 0.87 a 22.7, los valores más bajos corresponden a las muestras con menores temperaturas, la muestra PPU tiene la más baja relación con 0.87, mientras que las más altas corresponde a la muestra PLA con 22.07. En las aguas muestreadas en el AC, los valores de la relación ⁴He/²⁰Ne se encuentran por encima del reportado para el aire de 0.318 por Sano y Wakita (1985).

La relación R/R_a es muy baja en la muestra PPU con 0.61 por debajo de la del aire de 1Ra (Ozima y Podosek, 2002), en las muestras PLA y SR2 de más alta temperatura esta relación es de 1.92 y 1.99, respectivamente. El ⁴He disuelto en las aguas tiene concentraciones entre 1.43E-04 y 4.39E-03 cm³/L, superiores a las de ASW que es de 4.54E-05 cm³/L. Las concentraciones del ²⁰Ne se encuentra en el rango de 1.63E-04 a 2.25E-04 cm³/L, por encima de la concentración del ASW (1.82E-04 cm³/L). La concentración del ²⁰Ne es superior en las muestras PLA (1.99E-04 cm³/L), NAT (2.17E-04 cm³/L) y SR2 (2.25E-04 cm³/L).

Nama	ID	6	т	D /D	D /D	/III - /20NI -	311- //11-	411-	20.0.1	
Name	Muestra	Grupo	(°C)	K/Ka	K _c /K _a	"He/-"Ne	зне/чне	Че	ine	
Pozo Bosque 2	PBO2	2	35.1	1.49	1.53	3.65	2.07E-06	6.90E-04	1.89E-04	
Pozo Nat-tha-hi	NAT	3	42.8	1.54	1.60	2.76	2.15E-06	5.99E-04	2.17E-04	
Pozo a la Puerta	PPU	3	44.6	0.61	-	0.87	8.43E-07	1.43E-04	1.63E-04	
Pozo Machuca	PMA	3	48.4	1.76	1.88	1.94	2.45E-06	3.44E-04	1.77E-04	
Santa Rita 2	SR2	3	48.6	1.92	1.94	13.55	2.67E-06	3.05E-03	2.25E-04	
Pozo La Laja	PLA	3	57.3	1.99	2.00	22.07	2.76E-06	4.39E-03	1.99E-04	

Tabla 6. Composición isotópica de los gases disueltos en las aguas del AC. Las concentraciones de ⁴He y ²⁰Ne, expresadas en cm³/L.



Figura 19. a) Relación entre la presión parcial del CO_2 en atm y la temperatura y b) Relación entre la presión parcial del ⁴He en atm y la temperatura, c) Relación entre la presión parcial del ⁴He en atm y la presión parcial del CO_2 en atm.

En la Figura 19 se muestra el comportamiento del CO₂ y el He en función de la temperatura, observándose presión parcial de estos gases no está asociada directamente con la temperatura (Figura 19a y 19b). Relación del He con el CO₂ se puede observar en la Figura 19c, bajas presiones parciales de ⁴He son reportadas en las muestras PPU y PMA, mientras que en las muestras de mayores temperaturas SR2 y PLA, la presión parcial del helio disuelto es mayor. Estas últimas muestras se localizan al este de la ciudad de Celaya, cercanas entre ellas y al sistema de Fallas San Miguel Allende. El ⁴He y el CO₂ tienen una tendencia lineal con aumento proporcional de las presiones parciales de ambos gases, mostrando una correlación perfecta positiva, las presiones parciales de He aumentan con las del CO₂ (Figura 19c).

4.1 Composición química de las aguas

Las aguas estudiadas en el acuífero de Celaya se caracterizan por ser aguas termales de baja temperatura inferiores a 100 °C de acuerdo con la clasificación de Benderitter y Cormy (1990). En la muestra PLA se midió la temperatura más alta con 57.3 °C, similar a la reportada por Amézaga-Campos et al. (2022). Esta muestra se encuentra cerca a la falla San Miguel Allende, el pozo geotérmico de Celaya (PCEL) y el agua de del manantial termal de Rancho Nuevo (GRN). En PCEL, GRN y los manantiales termales de Los Geysers, ubicados hacia el este de la cuidad de Celaya, se reportan las temperaturas más altas en la zona de Celaya y Querétaro con valores de 87.9, 92 y 98.1 °C, respectivamente (González-Guzmán, 2019; Landa-Arreguín et al., 2021, 2023; Billarent-Cedillo et al., 2023).

Los sólidos disueltos totales (SDT) en las aguas de AC presentan los valores mínimos en los manantiales MCAN del Grupo 1 y MCAP del Grupo 2 (0.06 a 0.12 g/L). Las muestras PMA (0.20 g/L) y PPU (0.23 g/L) del Grupo 3, se localizan al sur del área de estudio cerca de la zona de recarga del acuífero, con valores de SDT bajos respecto al resto de las muestras de este grupo. En la muestra PGLV se observa el valor más elevado de SDT (0.85 mg/L) a pesar de tener temperatura inferior a 40 °C. En esta muestra se determinaron las mayores concentraciones de Na, HCO₃, NO₃, B, Li, Sr, As, Zn, Cs y Mo, que justifican una conductividad eléctrica de 1.41 mS/cm las más alta de las muestras estudiadas. Los elementos mayores K, Ca, SiO₂ y Cl presentan su mayor concentración en la muestra PLA de mayor temperatura, en esta muestra se observaron los valores más elevados para el Rb y el Cr. La concentración de SDT en la muestra PLA es de 0.74 g/L.

En la muestra PGLV del Grupo 2 se concentran más el Na, HCO₃, B, Li y el As. Como tendencia general el Ca y el Mg disminuye al aumentar de la temperatura (Figura 20a y b), mientras que en el Na no se observa una tendencia definida (Figura 20c). En las aguas del acuífero de Celaya los valores del pH aumentan con la temperatura (Figura 21a), mientras que los SDT tienen una ligera tendencia a disminuir (Figura 21b).

El comportamiento de estos parámetros está relacionado con la disminución de los elementos Ca, Mg y el HCO₃ en las aguas de más alta temperatura. La solubilidad retrógrada de la calcita con la temperatura podría estar asociada a este proceso, con el aumento de la temperatura precipita la calcita (CaCO₃)

formando mineralización epitermal (Nicholson, 1993), por tanto, su concentración en el agua disminuye. El Mg, tiende a tener concentraciones < 1 mg/L en aguas termales de altas temperaturas, este se combina y precipita en alteraciones secundarias como por ejemplo la montmorillonita y la clorita. En las aguas del AC las concentraciones de magnesio disminuyen al aumentar de la temperatura variando de 0.68 a 22.5 mg/L. En las muestras del Grupo 3 sus concentraciones son las más bajas en un rango de 0.68 a 8.4 mg/L.



Figura 20. a) Relación entre la concentración de Ca y la temperatura, b) Relación entre la concentración de Mg y la temperatura, c) Relación entre la concentración de Na y la temperatura.



Figura 21. a) Relación entre el pH y la temperatura, b) Relación entre los SDT y la temperatura de las aguas del AC.

En la zona de Celaya y Querétaro, los SDT están directamente relacionados con la temperatura, aunque esta relación no es completamente lineal, ejemplo de ello es el PCEL que tiene los mayores valores de SDT, pero no tiene la temperatura más alta (Figura 22). Las concentraciones de SDT más bajas en estas muestras, puede estar relacionadas con 1) mezcla con el agua meteórica en la zona de recarga, 2) procesos de precipitación de minerales con el descenso de la temperatura y 3) bajo grado de interacción agua-roca. Los SDT en los manantiales de Los Geysers (0.59 a 0.62 g/L) son los más altos de la mayoría de las muestras analizadas en las aguas del AC y en Rancho Nuevo (0.79 y 1.24 g/L).



Figura 22. Relación entre los SDT y la temperatura de las aguas del AC y Querétaro.

En las aguas termales del AC predomina el catión Na y al anión HCO₃, aunque la muestra PLA se caracteriza por tener más altas proporciones relativas de Cl, según lo analizado en este estudio y lo reportado por Amézaga-Campos et al. (2022). Morales-Arredondo et al., (2015) reportan en aguas muestreadas del 2010 al 2014, en el municipio de Juventino Rosas al noroeste del AC, concentraciones de Na, K y Cl, relativamente inferiores a las determinadas en el AC. Las concentraciones del HCO₃, sin embargo, son muy similares (207-352 mg/L). En Rancho Nuevo y Los Geysers predominan también el Na y el HCO₃, aunque las concentraciones son superiores a las del AC, al igual que el Cl. Las aguas bicarbonatadas (HCO₃) según Nicholson (1993), son aguas periféricas con relación a la fuente que origina el termalismo, cuando el vapor caliente enriquecido en CO₂ asciende y se mezcla con aguas someras da lugar a aguas termales de tipo HCO₃ con alto contenido de Na. En las aguas termales se considera, que los cationes Na, K, Mg, Ca tienen como fuente la roca encajonante, mientras que las altas concentraciones de HCO₃ que domina respecto a los otros aniones puede ser debido a la interacción con CO₂ principalmente origen magmáticos (Giggenbach, 1997).

4.2 Elementos menores y trazas

4.2.1 Elementos disueltos en las aguas y limites permisible para uso y consumo humano

En el caso del muestreo de las aguas de pozos, la muestra se recolectó directamente desde la llave de toma de muestra del pozo, antes que sufriera cualquier eventual tratamiento por parte de JUMAPA.

Las altas concentraciones de elementos disueltos potencialmente tóxicos para la salud, no se debe solo a la actividad humana, también los procesos de interacción gas-agua-roca pueden ser responsable de la contaminación geogénica (Carrillo-Chávez, et al., 2003; Ortega-Guerrero, 2009; Amézaga-Campos et al., 2022). La interacción gas-agua-roca, sea de aguas meteóricas que se infiltran en el subsuelo o de fluidos termales profundos en su acenso hacia la superficie, pude ser responsable del incremento de las concentraciones de elementos como el As y F (Morales-Arredondo et al., 2018; Landa-Arreguín et al., 2021)

México regula los límites permisibles de los parámetros físico-químicos y de las concentraciones de algunos elemento disueltos en las aguas para uso y consumo humano, a partir de la Norma Oficial Mexicana 127 (NOM-127-SSA1, 2021). La NOM-127 no establece límites permisibles para todos los elementos químicos existentes en la naturaleza, en esta sección solo se hace referencia a los elementos analizados en este estudio y que son considerados por la NOM-127. En cuanto al pH, las aguas aptas para el consumo humano deben estar en un rango de 6.5 a 8.5, la muestra MCAP que tiene un valor de 6.4 muy cercano al límite inferior permisible (Tabla 7).

La concentración de F varía entre 0.7 y 6.0 mg/L, aunque no se detectó en las muestras de los manantiales MCAN y MCAP, ni en los pozos PJOF y PGAV. La muestra PGLV al norte del área de estudio tiene la concentración más elevada de todas las aguas analizadas con 6.0 mg/L. En las muestras PSMO, PSMR, PPU y SR2 la concentración de F varía entre 1.0 y 1.5 mg/L. Las concentraciones de As en las aguas analizadas están entre 1.3 a 137.2 ug/L, las muestras PRADH, PSMO, PSMR, PI2, PGLV, PCAZ y SR2 sobrepasan el límite permisible con valores de 10.4 a 137.2 ug/L, la muestra PGLV es la muestra que presenta la

concentración más alta. La interacción de los fluidos geotérmicos con las rocas y/o con minerales enriquecidos en arsénicos pueden ser responsables de las altas concentraciones de As encontradas en las aguas (Landa-Arreguín et al., 2021; Amézaga-Campos, 2022).

п	Parámetros		Element	os mayore	es (mg/L)	Elementos trazas (ug/L)						
	рН	SDT (mg/L)	F	NO₃	SO ₄	Al	Cr	Fe	As	Se	Ва	
MCAN	6.81	58.1	ND	ND	14.0	<u>1488.9</u>	0.8	<u>500.8</u>	<l.q.< th=""><th><l.q.< th=""><th>52.2</th></l.q.<></th></l.q.<>	<l.q.< th=""><th>52.2</th></l.q.<>	52.2	
MCAP	<u>6.37</u>	117.9	ND	ND	28.9	109.4	0.1	37.8	<1.0	0.1	67.4	
PSJV	7.05	445.0	0.6	<u>51.6</u>	43.2	<4.0	0.8	2.4	7.4	4.3	242.9	
PGU	7.74	328.0	0.7	9.6	36.1	8.8	1.8	7.8	7.2	1.2	70.8	
PJOF	7.77	410.0	ND	<u>44.7</u>	72.5	16.5	1.5	6.0	6.1	2.2	43.4	
PRO1A	7.62	369.0	0.6	10.2	37.6	15.0	1.5	34.4	7.9	1.7	26.1	
PGIR	7.43	364.0	0.7	9.1	44.5	7.4	1.6	61.4	6.6	1.2	14.6	
PBOLA	7.57	377.0	0.8	<u>17.7</u>	47.9	<4.0	3.2	1.4	5.5	2.2	15.1	
PVR	7.67	374.0	0.7	8.2	43.1	63.5	1.5	9.5	5.1	1.3	12.6	
PRADH	7.51	377.0	0.8	5.3	43.3	<l.q.< td=""><td>0.9</td><td>25.6</td><td><u>15.7</u></td><td>0.7</td><td>52.8</td></l.q.<>	0.9	25.6	<u>15.7</u>	0.7	52.8	
PCA	7.87	296.0	0.9	<u>34.6</u>	45.6	5.5	2.4	1.6	5.0	2.4	13.7	
PSMO	7.08	445.0	<u>1.5</u>	<u>20.0</u>	72.1	23.6	1.4	24.6	<u>37.3</u>	1.8	76.1	
PGAV	7.98	315.0	ND	9.3	38.5	13.8	2.9	6.4	1.3	1.4	13.0	
PALA1	7.68	385.0	0.8	<u>13.3</u>	49.1	14.3	1.9	1.7	5.2	1.5	15.5	
PSMR	7.59	337.0	1.0	10.8	44.8	12.8	1.6	3.8	<u>35.5</u>	0.5	1.0	
PMAN	7.63	320.0	0.7	<u>11.9</u>	43.1	104.5	3.4	24.6	4.6	0.8	24.2	
PBO2	7.65	353.0	0.7	7.3	43.6	6.6	3.3	9.7	7.2	1.2	5.2	
PI2	7.47	396.0	0.9	ND	47.3	9.6	<l.q.< td=""><td>4.4</td><td><u>34.0</u></td><td><l.q.< td=""><td>47.7</td></l.q.<></td></l.q.<>	4.4	<u>34.0</u>	<l.q.< td=""><td>47.7</td></l.q.<>	47.7	
PGLV	6.91	853.0	<u>6.0</u>	<u>12.7</u>	71.2	16.7	2.1	11.8	<u>137.2</u>	0.1	87.8	
PLAG	7.72	299.0	0.8	6.8	32.7	61.8	4.5	47.6	5.8	1.0	11.9	
PNAR	7.51	358.0	0.7	7.9	34.9	11.0	1.4	61.7	7.4	1.4	30.7	
PI3	7.69	305.0	0.7	9.6	41.2	9.9	2.5	27.3	6.6	1.7	46.1	
PCAZ	7.63	275.0	0.9	7.1	29.8	11.5	0.8	9.1	<u>10.4</u>	0.5	15.4	
NAT	7.97	391.0	0.9	ND	39.6	9.4	2.1	3.9	7.2	1.0	22.7	
PPU	8.06	225.0	1.0	ND	5.7	<l.q.< td=""><td>0.6</td><td>5.1</td><td>4.8</td><td><l.q.< td=""><td>13.8</td></l.q.<></td></l.q.<>	0.6	5.1	4.8	<l.q.< td=""><td>13.8</td></l.q.<>	13.8	
PASR	7.93	340.0	0.7	8.8	36.4	8.6	5.7	7.4	7.7	1.0	23.3	
PMA	7.89	196.0	0.7	7.9	9.8	13.2	0.8	4.6	7.7	<l.q.< td=""><td>11.0</td></l.q.<>	11.0	
SR2	7.45	562.0	<u>1.3</u>	6.8	67.0	20.8	2.0	8.6	<u>27.4</u>	1.1	35.4	
PLA	6.96	738.0	0.6	ND	55.8	13.2	5.6	12.5	5.8	<l.q.< td=""><td>208.0</td></l.q.<>	208.0	
NOM-127	6.5-8.5	1000	1	11	400	200	50	300	10	40	1300	

Tabla 7. Límites permisibles de calidad del agua para uso y consumo humano de las aguas del AC según la NOM-127-SSA1-2021. Los números en rojo indican los valores que no cumplen lo establecido en la norma mexicana, ND-No detectado, <L.Q.- Menor del límite de cuantificación y NA- No se adquirió.

En la cuenca alta del Río Laja, al norte del municipio de Celaya, las concentraciones de As (25 a 120 ug/L) y F (1.5 a 16 mg/L) está asociados al ascenso vertical del agua termal desde un acuífero fracturado profundo (Ortega-Guerrero, 2009). Hacia el oeste en el AC, en los municipios de Salamanca y Juventino

Rosas (JR), las concentraciones de As en las aguas de pozos se encuentran en el rango de 36 a 777 ug/L. Para el caso del F las variaciones están entre 569 y 3130 ug/L (Rodríguez et al., 2016). En las aguas termales de Rancho Nuevo y Los Mezquites, al este del Valle de Celaya, las concentraciones de As en las aguas están dadas por la interacción agua-roca y la posible lixiviación de la pirita contenida en las rocas. Estos resultados muestran que en toda la zona las aguas termales se encuentran contaminadas por As principalmente geogénico (Morales-Arredondo et al., 2015, 2016a; Landa-Arreguín et al., 2021).

El NO₃ tiene concentraciones en las AC de 5.3 a 51.6 mg/L, en las muestras MCAP, MCAN, PI2, NAT, PPU y PLA no se detectó. Las muestras PCA, PJOF y PSJV tienen las concentraciones más elevadas con 34.6, 44.7 y 51.6 mg/L, respectivamente. La Organización Mundial de la Salud establece como límite permisible para este anión de 50 mg/L (OMS, 2022), sin embargo, en la NOM-127 (SSA1, 2021) establece 11 mg/L como valor estándar. Las principales fuentes de contaminación antropogénicas de NO₃, son los residuales domésticos, industriales, excreta animal (ganado) y el uso de fertilizantes en zonas agrícolas (Brady, 1998; Wick et al., 2012; Williams et al., 2018), considerándose este último la principal causa de las altas concentraciones de NO₃ en el AC (Morales-Arredondo et al., 2020). Las concentraciones máximas de nitrato en las aguas del acuífero somero y profundo al oeste del AC se incrementaron de 45.56 mg/L en el 2017 a 227.59 mg/L en el 2019 (Morales-Arredondo et al., 2020), aunque en la zona estudiada no alcanzó valores tan elevados, superó en algunas aguas el límite permisible establecido.

Altas concentraciones de Fe y Al, por encima del límite permisible, se observan solo en la muestra del manantial MCAN con concentraciones de Fe de 500 ug/L y para el Al de 1488.9 ug/L.

4.2.2 Relación Cl-Li-B

Los procesos de precipitación y disolución, consecuencia de la interacción gas-agua-roca, modifica la composición de las aguas termales. Los elementos conservativos como el CI, B, Br y el Li, una vez disueltos en el agua no precipitan o se reequilibran con las fases minerales de las rocas (Nicholson, 1993). La composición química, la temperatura y la presión condicionan las reacciones químicas que controlan las concentraciones de los elementos conservativos, su estudio provee información valiosa de la interacción del fluido geotérmico profundo con la roca o aguas someras (Giggenbach, 1991). Según Arnórsson y Andrésdóttir (1995) la concentración de elementos como B y CI en las aguas termales se relacionan con los procesos de interacción agua-roca, la desgasificación magmática o con procesos de mezcla con agua de mar.

En el diagrama ternario de Cl-Li-B propuesto por Giggenbach (1991) de la Figura 23, se grafican las proporciones relativas de los elementos Cl, Li y B de las muestras analizadas. Las aguas termales del AC tienen proporciones relativas altas de Li con respecto a las del B y el Cl. El aporte de Li en las aguas analizadas puede estar relacionado con los procesos de disolución de los minerales que componen las rocas volcánicas (riolitas y andesitas), muy fracturadas y que conforma el acuífero (CONAGUA, 2024).

Las muestras PLA, PGAV y PSJV tienen proporciones relativas de Cl altas y bajas de B, con relación al resto de las muestras. La disminución en la concentración de B se puede asociar a la incorporación del elemento en alteraciones hidrotermales como las arcillas. Las muestras PLA y PSJV se localiza cerca del sistema de fallas normal San Miguel Allende, que puede facilitar el ascenso del fluido termal rico en volátiles desde zonas profundas en la corteza hasta mezclarse con las aguas del acuífero.



Figura 23. Concentraciones relativas de CI-Li-B en las aguas termales del AC.

4.3 Estimación de la temperatura del fluido termal en profundidad

En el gráfico ternario de Giggenbach (1988) se graficaron las concentraciones de Na-K-Mg de las muestras estudiadas para identificar si las aguas son parcialmente equilibradas o equilibradas y de consecuencia es posible aplicar los geotermómetros de solutos Na-K y K-Mg. Las aguas del AC no se encuentran en equilibrio químico, clasificándose como inmaduras según se observa en de la Figura 24. Este

comportamiento es típico en aguas de tipo HCO₃ donde existe aporte de CO₂ (Marini, 2000). Las aguas del AC tienen temperaturas < 60 °C, se clasifican principalmente como Na-HCO₃, con concentraciones de Na y HCO₃ que pueden llegar hasta 273.9 y 589.7 mg/L, respectivamente. Según Chiodini et al. (1995) en los sistemas de baja y mediana temperatura la presencia de CO₂ disuelto en las aguas afecta las concentraciones de Ca y Mg. El aumento de las PCO₂ se incrementa la concentración de compuestos como el CaHCO₃ y MgHCO₃, dificultando la aplicación de estos geotermómetros.



Figura 24. Diagrama ternario de Na, K y Mg. Se delimitan los campos de aguas en equilibrio con las curvas de equilibrio parcial y total (Giggenbach, 1988).

Por otro lado, la solubilidad de la sílice (cuarzo, calcedonia, cristobalita, sílice amorfa) está controlada por la temperatura y el pH (Nicholson, 1993). La concentración de sílice disuelta en el fluido termal aumenta al aumentar de la temperatura de muestreo (Figura 25), la solubilidad de la sílice aumenta al aumentar de la temperatura, un enfriamiento del fluido puede causar precipitación de sílice (Fournier, 1977).

La temperatura del fluido en profundidad estimada con el geotermómetro de calcedonia según la ecuación de Fournier (1977), varía de 44 a 147 °C (Figura 26). A partir del geotermómetro de cuarzo de Fournier y Potter (1982) se estimaron temperaturas para el fluido en profundidad que varían entre 72.6 °C y 170 °C, en la muestra PLA se estimaron las temperaturas más altas con ambos geotermómetros. Las temperaturas

estimadas a partir de estos geotermómetros pueden que no corresponda con la temperatura de equilibrio químico inicial del fluido termal. Durante el ascenso de los fluidos termales pueden verificarse procesos de mezcla con agua meteórica somera diluyendo la concentración de SiO₂. El posible enfriamiento del fluido durante el acenso puede también provocar la precipitación de SiO₂ y en consecuencia no reflejar la concentración de SiO₂ inicial del fluido geotérmico (Nicholson, 1993).



Figura 25. Relación entre la concentración de SiO₂ y la temperatura.



Figura 26. Temperatura estimada (°C) con los geotermómetros de calcedonia (Fournier, 1977) y cuarzo (Fournier y Potter, 1982).

Los valores de temperatura del reservorio profundo estimada en el AC son similares a las determinadas por González-Guzmán et al. (2019) en Los Geysers con geotermometría multicomponente (~164 °C). En la zona de Juventino Rosas los valores de temperatura estimados para el fluido en profundidad con

geotermómetros de calcedonia son de 16 a 99 °C y de 47 a 127 °C empleando el de cuarzo (Morales-Arredondo et al., 2016a), inferiores a los estimados en las aguas cercanas a la cuidad de Celaya. Las temperaturas más altas estimadas en la zona de estudio corresponden a las aguas termales de Rancho Nuevo donde aplicaron geotermómetros de sílice, cationes (Na-K, K–Mg, Na-K-Ca, Na–Li) y multicomponente, los valores de temperatura estimados alcanzan valores entre ~220 y ~280 °C (Landa-Arreguín et al., 2023).

4.4 Relaciones isotópicas δ^{18} O y δ D

Los isótopos δ^{18} O y el δ D son trazadores naturales que permiten identificar el origen de las aguas e identificar posibles procesos de mezcla entre los fluidos termales profundos y agua meteóricas someras, ebullición e interacción agua-roca (Nicholson, 1993). Los valores isotópicos de las muestras analizadas en este estudio se graficaron con los reportados en Los Geysers, en pozos de la cuidad de Celaya, Querétaro y el Campo Volcánico de Los Azufres (Pinti et al., 2013; González-Guzmán et al., 2019; Amézaga-Campos et al., 2022; Billarent- Cedillo et al., 2023). La mayoría de las aguas de Celaya y Querétaro muestran un enriquecimiento de δ^{18} O con referencia la "Global Meteoric Water Line" (GMWL) establecida por Craig (1961), la Línea Meteórica Local "Local Meteoric Water Line" (LMWL) y la Línea de Evaporación Local "Local Evaporation Line" (LEL) determinadas por Hernández-Pérez et al. (2020) para la cuenca San Juan en Querétaro al este de Celaya (Figura 27).

El proceso de interacción agua-roca en profundidad provoca un enriquecimiento de δ^{18} O en las aguas termales (Nicholson, 1993). Sin embargo, en las muestras de este estudio se observa una tendencia de un desplazamiento tanto en el δ^{18} O como en el δ D, típico de un proceso de evaporación. El alineamiento de los valores isotópicos de las muestras analizadas en este estudio y Querétaro generan rectas de distribución con pendientes de 5.5 y 4.09, respectivamente. La disposición de las relaciones isotópicas en estas muestras corresponde con la línea de evaporación local (LEL). Aunque no se pueden excluir la posibilidad que existan procesos de mezcla entre el fluido termal en ascenso con aguas de recarga del AC. Un proceso similar ocurre en Los Geysers, donde el análisis de los isótopos de ¹⁸O y D en las muestras de agua de los manantiales termales, reflejan procesos de evaporación entre las aguas someras y las aguas geotérmicas profundas (González-Guzmán et al., 2019).

Giggenbach (1992), analiza el fraccionamiento y desplazamiento del δD en las zonas de descarga asociadas a sistemas volcánicos, reflexionando en lo complejo que resulta determinar dicho proceso cuando existe mezcla del fluido termal con agua subterránea someras. La máxima pendiente determinada en las rectas que caracterizan este proceso es de 3.6. Al analizar lo planteado por Giggenbach (1992), la pendiente obtenida para la recta de distribución de los isótopos de ¹⁸O y el D en Los Geysers es de 2.89. Los mayores enriquecimientos en ¹⁸O se pueden observar en Los Azufres y Araró, donde las muestras se alinean en dirección a las aguas andesíticas, indicando procesos de mezcla entre aguas termales enriquecidas en ¹⁸O y aguas meteóricas someras.



Figura 27. Datos isotópicos de δ^{18} O y δ D de las muestras de agua de la zona de Celaya y Querétaro expresada en partes por mil (‰) comparadas con la "Global Meteoric Water Line" (GMWL) establecida por Craig (1961), con la Línea Meteórica Local "Local Meteoric Water Line" (LMWL) y con la Línea de Evaporación Local "Local Evaporation Line" (LEL) determinadas por Hernández-Pérez et al. (2020).

4.5 Gases disueltos en las aguas termales del AC

Los gases disueltos en las aguas subterráneas constituyen excelentes trazadores geoquímicos, su disolución en los cuerpos de agua dependerá del coeficiente de solubilidad de cada gas (Capasso e Inguaggiato, 1998), estos además actúan como indicadores de los procesos de interacción agua-roca-gas en profundidad (Inguaggiato et al., 2005). La solubilidad de los gases disminuye en el siguiente orden $CH_4 > O_2 > CO > H_2 > N_2 > Ar > Ne > He.$ Los gases O_2 , N_2 y el H_2 son muy poco solubles, mientras que el CO_2 , SO_2 y el H_2 S tienen más alta solubilidad (Capasso e Inguaggiato, 1998).



Figura 28. Localización de las muestras de gases de este estudio en Celaya y de los estudios en las áreas de Celaya y Querétaro. Específicamente, los gases burbujeantes de los manantiales termales de Los Geysers (González-Guzmán et al., 2019), los gases burbujeantes de Rancho Nuevo (GRN) estudiados por Landa-Arreguín et al., (2023), el gas del pozo geotérmico de Celaya (PCEL) y los gases disueltos en las aguas de Querétaro (Billarent- Cedillo et al., 2023)

Las presiones parciales de los gases, calculadas a partir de la concentración de los gases disueltos en las aguas y las constantes de Henry (25°C), en el acuífero de Celaya se compararon con los gases burbujeantes muestreados en Los Geysers, las presiones de los gases disueltos en las aguas de Rancho Nuevo y de la cuenca de Querétaro, así como la presión parcial de los del pozo geotérmico de Celaya (Figura 28).



Figura 29. Diagrama ternario CO₂, O₂ y N₂ de los gases de Celaya y Querétaro en atm.

En la gráfica triangular O₂-CO₂-N₂ podemos observar que el agua del pozo La Laja (PLA), caracterizada por la más alta temperatura (57.3 °C), así como la muestra del pozo geotérmico en Celaya (PCEL) y los gases burbujeantes de Los Geysers, tienen las más altas proporciones relativas de CO₂ y se agrupan cerca del vértice del dióxido de carbono. Los gases disueltos en las aguas de la cuenca de Querétaro y Celaya tienen proporciones relativas de CO₂ mayor del aire y el ASW y menores respecto a las muestras antes mencionadas (Figura 29). Las muestras de Querétaro son las que tienen menor aporte de CO₂.

El CO₂ disuelto en las aguas termales puede ser de origen magmático, atmosférico, así como derivado desde la descomposición de la materia orgánica (Mook, 2000; Inguaggiato et al., 2005; Sharp, 2007; Hoefs,

2015). El anión predominante en las aguas de Celaya y Querétaro es el HCO₃ y las concentraciones de CO₂ en todas las muestras analizadas en este estudio son superiores a las del ASW y del aire, indicando un aporte de CO₂, en las aguas del AC que posiblemente sea de procedencia magmática. El predominio del anión bicarbonato puede estar dado precisamente por procesos de disolución del CO₂ de origen magmático con las aguas del acuífero.

4.6 Origen del He en las aguas del AC

El ³He se quedó atrapado en el interior de la tierra durante su formación, más altas concentraciones de ³He se encuentran en el magma/manto (Poreda y Craig, 1989). El ⁴He es el resultado del decaimiento radioactivo de las partículas alfa del U y Th, por lo tanto, se considera cortical (O'nions y Oxburgh, 1988; Graham, 2002; Herndon, 2003). Por otro lado, el ²⁰Ne se encuentra principalmente en el aire (Craig et al., 1978), por estos motivos constituyen excelentes trazadores geoquímicos en las aguas termales. En el diagrama binario propuesto por Sano y Wakita (1985) se graficaron las relaciones R/R_a y la relación ⁴He/²⁰Ne, de las aguas muestreadas en el acuífero de Celaya. Las relaciones isotópicas obtenidas en este estudio, las relaciones isotópicas de Los Geysers, de los pozos de Querétaro y el PCEL se representaron Figura 30. Se utilizaron los "end members" considerando la relación R/R_a=0.02 para la corteza (Hooker et al., 1985), de 7.3 para el manto, como promedio de 27 muestras de rocas de los volcanes Chichinautzin y Popocatepetl en la zona central del TMVB, donde se analizaron inclusiones fluidas en olivinos (Straub et al., 2011). Para el aire se utiliza 1R_a (Clarke et al., 1976) y el ASW (Agua saturada en aire) tiene 1R_a (Ozima y Podosek, 2002). Las relaciones ⁴He/²⁰Ne utilizadas para los end-member son los siguientes: 1000 para la corteza y el manto (Sano y Wakita, 1985), 0.318 para el aire (Sano y Wakita, 1985) y 0.248 para ASW (Ozima y Podosek, 2002).

Las aguas muestreadas en el acuífero de Celaya tienen un aporte significativo de helio del manto con valores de R/R_a y ⁴He/²⁰Ne más altos del aire/ASW (Figura 30). La muestra del pozo geotérmico de Celaya (PCEL) es la muestra de Celaya con la relación R/R_a más alta (2.31), similar a los valores de R/R_a encontrado en la muestra de PLA y SR2 de este estudio, las cuales tiene las más altas aportaciones de He de procedencia mantélica. La muestra PPU del AC es la que presenta mayor contribución del aire, al igual que las muestras de Los Geysers. Las aguas de Querétaro, así como algunas muestras de Los Geysers, Araró y Rancho Nuevo, presentan aporte de He de las tres fuentes (Aire, Corteza y Manto). La mayoría de las muestras de Los Azufres presentan altas contribuciones de helio del manto (Figura 30).



Figura 30. Diagrama binario R/R_a vs. ${}^{4}\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$. Los "end-members" utilizados para el aire son ${}^{4}\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ =0.288 y R/R_a=1, para la corteza ${}^{4}\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ =1000 (Sano y Wakita, 1985) y R/R_a=0.02 (Hooker et al., 1985), para el manto se utiliza ${}^{4}\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ =1000 y R/R_a=7.3 según Sano y Wakita (1985), para el ASW el R/R_a= 1 y ${}^{4}\text{He}/{}^{20}\text{Ne}$ =0.248 (Ozima y Podosek, 2002).

A partir de las ecuaciones propuesta por Sano y Wakita (1985) se determinaron los porcentajes de aportes de He según su origen (Aire, Manto y Corteza). El helio de origen radiogénico, producto del decaimiento radioactivo del U y el Th es el más abundante en las aguas del acuífero de Celaya, su aporte se encuentra entre 57.4 y 71.5 % (Tabla 8). El aporte del manto menor en la muestra PPU de 2.8 %, mientras que en las muestras PMA, SR2 y PLA tiene valores de 21.7, 26 y 27 %, respectivamente. Las mayores contribuciones de He de origen atmosférico se deben a la interacción de las aguas con el aire y el valor más altos se encuentran en la muestra PPU (39.8 %), que se ubica en la zona de recarga, al sur del acuífero (Rubio-Arellano et al., 2023; CONAGUA, 2024).

Tabla 8. Relaciones isotópicas y aporte del helio proveniente del Aire, la Corteza o el Manto.

Name	ID Muestra	Grupo	R/R _a	R _c /R _a	⁴He/ ²⁰ Ne	³ He/⁴He	Aire %	Corteza %	Manto %
Pozo Bosque 2	PBO2	2	1.49	1.52	3.65	2.07E-06	9.5	71.4	19.1
Pozo Nat-tha-hi	NAT	3	1.54	1.59	2.76	2.15E-06	12.6	68.0	19.4
Pozo a la Puerta	PPU	3	0.61		0.87	8.43E-07	39.8	57.4	2.8
Pozo Machuca	PMA	3	1.76	1.86	1.94	2.45E-06	17.9	60.4	21.7
Santa Rita 2	SR2	3	1.92	1.93	13.55	2.67E-06	2.5	71.5	26.0
Pozo La Laja	PLA	3	1.99	2.00	22.07	2.76E-06	1.5	71.5	27.0

La mayoría de las muestras del acuífero de Celaya tienen porcentajes de He del manto similar a los gases burbujeantes de Los Geysers y el pozo geotérmico PCEL (Figura 31), especialmente las muestras PLA y SR2.



Figura 31. Diagrama ternario de aporte de helio según su origen (manto, corteza y aire).

En la zona de Celaya y Querétaro, la muestra PLA (27 %) de este estudio, PCEL (31.4 %) del AC, así como SAL (34 %) y EL (39 %) de Querétaro tienen las mayores aportaciones de He del manto en la zona de Celaya y Querétaro, indicando que aún existe aporte de He subcortical o de un magmatismo reciente en las aguas del acuífero de Celaya

4.6.1 Modelo del magma Aging en el AC

Si un magma queda aislado en la corteza y no tiene aporte de nuevo magma, la relación inicial ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ decrece con el tiempo al producirse helio radiogénico (${}^{4}\text{He}$), como resultado del decaimiento radioactivo del U y Th, generando un magma "envejecido" (Torgersen y Jenkis, 1982; Kennedy y van Soest, 2006). Las relaciones ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ (hasta R_c/R_a=2) en las aguas del AC son más altas respecto al end-member cortical (0.02 R_a), indicando que existe un aporte de ${}^{3}\text{He}$ magmático en las aguas. Torgersen et al. (1995) plantean que

la variación de la relación de los isótopos de helio respecto a la relación isotópica inicial del magma (e.j. el end member magmático aquí considerado de 7.3R_a) está en función del tiempo. La proveniencia de un fluido con relación de ³He/⁴He magmático/mantélico puede ser de 2 tipos (Kennedy y van Soest, 2006):

- (1) Fluidos someros que circulan a través de rocas con relación ³He/⁴He igual a la medida en las aguas o desgasificación de He desde una cámara magmática/intrusión no alimentada desde magma fresco y que se está enfriando;
- (2) Fluidos profundos con signatura mantélica/magmática que ascienden.

Las firmas isotópicas presentes en los fluidos geotérmicos permiten evaluar si el termalismo está asociado a un ambiente magmático o solo se debe al gradiente geotérmico de la Tierra. Como se había mencionado anteriormente, el ⁴He es el resultado del decaimiento radioactivo del U y Th que se encuentra en las rocas de la corteza terrestre (O'nions y Oxburgh, 1988; Herndon, 2003). La producción de ⁴He se determina a partir de la concentración del U y Th (Morrison y Pine, 1955; Craig y Lupton, 1976; Graham et al., 1987; Torgersen et al., 1995). El ⁴He producido se incorpora al fluido contenido en los poros de la roca de manera lenta y gradual por procesos de interacción gas-agua-roca (Andrews y Lee, 1979; Torgersen, 1980). Por otro lado, la concentración de ³He primordial a nivel de la corteza, es extremadamente baja. Las manifestaciones de alto flujos de helio del manto se pueden observar principalmente en puntos calientes, zonas con vulcanismo activo o extensional (O'Nions y Oxburgh, 1983; Ballentine et al., 1991; Sano, 2018).

El planteamiento del "magma aging" se puede utilizar para determinar la relación ³He/⁴He final, a partir de una relación ³He/⁴He puramente magmático (en este caso 7.3R_a) y después del decaimiento radioactivo alfa por un tiempo. El tiempo puede ser considerado como la edad del evento magmático más reciente, el cual puede ser congruente con las edades más jóvenes de las rocas presentes en el área. Al comparar el resultado del ³He/⁴He final con los medidos en las muestras en superficie, se puede evaluar si el resultado medido hoy en día es el producto del envejecimiento de un magma (Torgersen et al., 1995; Kulongoski et al., 2005; Kennedy y van Soest, 2006; Kulongoski et al., 2013; Pinti et al., 2022).

Kennedy y van Soest (2006) proponen las ecuaciones siguientes para determinar la producción de helio radiogénico a partir de las concentraciones de U y Th de la roca (Ecuación 24) y la relación actual ³He/⁴He final después de haber considerado el ⁴He producido en el tiempo (Ecuación 25):

$$({}^{4}He)_{t} = U * t * \left(1.207 * 10^{-7} + 2.797 * 10^{-8} * \frac{Th}{U}\right)$$
(24)

$$\binom{{}^{3}He}{{}^{4}He}_{t} = \binom{{}^{3}He}{{}^{4}He}_{0} * \left[\frac{1}{1 + \frac{({}^{4}He)_{t}}{({}^{4}He)_{0}}} \right]$$
(25)

Donde ⁴He_t es la concentración de ⁴He producida en el tiempo considerado (cm³STP g ⁻¹), ⁴He₀ concentración de ⁴He inicial en la fuente de magma (cm³STP g ⁻¹), (³He/⁴He)_t es la relación ³He/⁴He actual que debería tener la muestra natural después de la producción de ⁴He en el tiempo, (³He/⁴He)₀ es la relación ³He/⁴He inicial en la fuente de magma, U y Th son las concentraciones de U y Th en la roca (ppm) y t es la edad de la roca del evento magmático considerado expresado en Ma. El (³He/⁴He)_t se expresó como R/R_a y se nombró (R/R_a)_{fin}.

Méjean et al. (2020) utiliza estos planteamientos para determinar la relación R/R_a inicial en la fuente magmática (Ecuación 26), pero determina la producción de helio radiogénico a partir de la fórmula de Torgersen et al. (1995) según la Ecuación 27:

$$\left(\frac{R_{mtl}}{R_a}\right)_{init} = \frac{\left(\frac{R_{mtl}}{R_a}\right)_{fin} * \left({}^4He_{init} + J^4He * t\right)}{{}^4He_{init}}$$
(26)

$$J^{4}He = (0.2355 * 10^{-12}) * U * \left(1 + 0.123 * \left(\frac{Th}{U} - 4\right)\right)$$
(27)

Donde $(R_{mtl}/R_a)_{init}$ es relación inicial de la fuente magmática, $(R_{mtl}/R_a)_{fin}$ es la relación final calculada después del tiempo considerado, J⁴He es el ⁴He producido por año desde el decaimiento radioactivo de U y Th en la roca (cm³ STP/g_{rock} /yr), ⁴He_{init} es la concentración de ⁴He inicial en la fuente de magma (cm³STP g⁻¹), t es la edad de la roca (evento magmático considerado) en Ma, U y Th son las concentraciones en la roca de U y Th (ppm) y ⁴He_{prod} es el ⁴He producido en la corteza (cm³STP g⁻¹y⁻¹).

El modelo del "magma aging" se calculó por la metodología planteada por Kennedy y van Soest (2006) y por Méjean et al. (2020) a partir del despeje de la $(R_{mtl}/R_a)_{fin}$.

El AC se encuentra delimitado por las estructuras volcánicas miocénicas. Los estratovolcanes Palo Huérfano, Cerro Colorado y San Pedro localizados al noreste de la depresión de Valle de Celaya, se asocian al mismo estadio magmático, con edades entre 12.1 a 9.9 Ma, ver la Figura 4 (Pérez-Venzor et al., 1996; Valdez-Moreno et al., 1998; Alaniz-Álvarez et al., 2001). Los flujos de lava andesíticas y los productos piroclásticos se intercalan con los sedimentos fluviales, aluviales y lacustres del cuaternario (Pérez-Venzor et al., 1996; Alaniz-Álvarez et al., 2002). El Jocoque, La Gavia y Culiacán son volcanes más jóvenes con lavas de composición andesítica a basáltica se ubican al sur - sureste del AC. Estos volcanes se encuentran emplazados a lo largo del sistema de fallas Taxco-San Miguel Allende (Alaniz-Álvarez et al., 2001), formando parte del campo volcánico Michoacán Guanajuato (Hasenaka y Carmichael, 1985; Ban et al., 1992; Gómez-Tuena et al., 2007; Legrand et al., 2023). En La Gavia y Culiacán las lavas andesíticas tienen edades de 2.27 y 2.10 Ma, respectivamente (Ban et al., 1992). La edad de 2.27 Ma se utilizó en el cálculo del modelo del magma aging por corresponder al evento magmático más joven y sus secuencias se encuentran intercaladas con los sedimentos fluviales, aluviales y lacustres del cuaternario que constituyen el acuífero del Valle de Celaya.

Las concentraciones de U y Th se determinaron en riolitas, ignimbritas, andesitas y basaltos al oeste del AC en el municipio Juventino Rosas. En las andesitas se reportan concentraciones de U de 4.07 ppm y de 8.7 ppm para el Th, en los basaltos se reportan concentraciones el U y Th de 2.58 y 5.24 ppm (Tabla 9), respectivamente (Morales-Arredondo et al., 2018). Las concentraciones de U y Th antes mencionados se utilizaron en la estimación del ⁴He producido por el decaimiento radioactivo del U y Th contenido en la roca. Además, se realizó el cálculo del ⁴He producido también con las concentraciones de U (2.7 ppm) y Th (10.5 ppm) en la corteza continental superior (Rudnick y Gao, 2003), para realizar una comparación con los resultados obtenidos utilizando las concentraciones de las rocas locales.

Parámetro	Valor utilizado	Localización	Referencia
⁴ He _{init}	2.84 × 10 ⁻⁸ cm ³ STP/g	Manto litosférico en el centro de México	Straub et al. (2011)
³ He _{init}	2.87 × 10 ⁻¹³ cm ³ STP/g	Manto litosférico en el centro de México	Straub et al. (2011)
³ He _{init} / ⁴ He _{init}	1.01× 10 ⁻⁵		
t	2.27 Ma	Cerro Grande (La Gavia)	Ban et al. (1992)
U	2.58 ppm	Basalto de Celaya	Morales-Arredondo et al. (2018)
Th	5.24 ppm	Basalto de Celaya	Morales-Arredondo et al. (2018)
U	4.07 ppm	Andesitas de Celaya	Morales-Arredondo et al. (2018)
Th	8.7 ppm	Andesitas de Celaya	Morales-Arredondo et al. (2018)
U	2.7 ppm	Corteza continental superior	Rudnick y Gao (2003)
Th	10.5 ppm	Corteza continental superior	Rudnick y Gao (2003)

Tabla 9. Datos utilizados en el cálculo del modelo del "magma Aging".

La producción de ⁴He de las rocas de la secuencia del vulcanismo más joven de La Gavia y El Jocoque es de
1.04E-06, 1.68E-06 y 1.41E-06 cm³STP/g para los basaltos, las andesitas y la corteza continental superior, respectivamente (Tabla 10). A partir de la producción de ⁴He radiogénico se estiman relaciones R/R_a muy bajas que varían entre 0.122 y 0.193, similares a las determinadas por la metodología de Méjean et al. (2020) con la cual se estimas relaciones de R/R_a de 0.121 a 0.192 (Tabla 10). Los valores de R/R_a estimados aplicando el "magma aging" no justifican las relaciones de R_c/R_a en las aguas del AC, que varían desde 0.61 a 1.99. Por lo tanto, se considera que existe un aporte de ³He más reciente respecto a la edad de las rocas magmáticas presentes en el área de estudio, las cuales representan las edades de los eventos magmáticos seguramente ocurridos en el área de estudio de Celaya.

Tipo de roca	Edad del volcán La Gavia en Ma (Ban et al., 1992)	Th (ppm)	U (ppm)	(³He/⁴He)₀	⁴He [*] t	(³ He/ ⁴ He)t	(R/R _a) _{fin} estimado según Kennedy y van Soest (2006)	(R _{mtl} /R _a) _{fin}
					(cm ³ STP/g)			Méjean et al. (2020)
Basalto	2.27	5.24	2.58	1.01E-05	1.04E-06	2.69E-07	0.193	0.192
Andesita	2.27	8.70	4.07	1.01E-05	1.67E-06	1.69E-07	0.122	0.121
Corteza	2.27	10.50	2.70	1.01E-05	1.41E-06	2.00E-07	0.144	0.142

Tabla 10. Estimación del magma aging en el AC para el evento de 2.27 Ma del volcán La Gavia (Ban et al., 1992).

En la Figura 32 se muestra una simulación de la evolución del magma aging en el tiempo desde el emplazamiento de magma para las andesitas, los basaltos y la corteza en el AC. La simulación se realizó utilizando las ecuaciones propuestas por Kennedy y van Soest (2006), las cuales dan resultados muy similares que a las ecuaciones de Mejean et al. (2020). La relación R/R_a inicial que se utilizó en el cálculo es el promedio de las concentraciones de ³He y ⁴He iniciales determinadas en 27 muestras de rocas de los volcanes Chichinautzin y Popocatepetl en la zona central del TMVB, donde se analizaron los gases de inclusiones fluidas en olivinos (Straub et al., 2011).

A partir de la simulación se determina que el valor de R/R_a se mantiene constante (7.3 – 7.15) en los primeros 0.001 Ma años desde el emplazamiento. Se considera que en este tiempo la concentración de helio radiogénico producido por el decaimiento radioactivo del U y el Th es baja y no afecta significativamente la relación R/R_a que tenía el magma durante su emplazamiento. Entre 0.001 y 0.1 Ma años ocurre un descenso de la relación R/R_a, periodo en el cual el ⁴He producido se incrementa mientras que el ³He primordial se mantiene constante (Figura 32). La línea roja en la gráfica de la Figura 32, nos permite determinar que el valor más alto medido en el acuífero de Celaya de 2R_a (muestra PLA), corresponde a una edad del "magma aging" de 0.1 Ma edad de la roca que no fue identificada en los

alrededores de Celaya. Derivado de esta conclusión, para poder justificar valores de R_c/R_a de 2, se necesita considerar o un aporte de He de origen mantélico actual o que exista un magma de una edad cercana a los 0.1 Ma cerca al área de estudio.



Figura 32. Simulación de la evolución del "magma aging" en función del tiempo desde el emplazamiento de magma considerando las concentraciones de U y Th de las andesitas y los basaltos en el AC, así como la corteza.

4.6.2 Aporte de He magmático en el contexto de la geología regional

En la franja límite entre los estados de Guanajuato y Michoacán, existen zonas con alto flujo de calor (>150 mW/m²) asociadas a manifestaciones hidrotermales (Prol-Ledesma y Morán-Zenteno, 2019). Estas manifestaciones hidrotermales son el resultado del desarrollo evolutivo del TMVB, con eventos magmáticos cuaternarios en la región central, como el campo volcánico Michoacán-Guanajuato (MGVF), además del Campo Geotérmico de Los Azufres.

El Valle de Santiago (VS) se localiza al noreste del MGVF y a ~65 km en dirección oeste del AC (Figura 33). En esta zona se pueden encontrar conos de ceniza, volcanes de tipo maar y escudos de lavas asociados a una actividad freatomagmática el en el MGVF (Aranda-Gómez et al., 2013). Estos volcanes freatomagmáticos tienen rumbo N25°O, mientras que los conos de ceniza tienen dirección N45°O y N80°E (Aranda-Gómez et al., 2013). Las direcciones de estos edificios volcánicos siguen las direcciones de los sistemas de fallas regionales Taxco-San Miguel de Allende, El Bajío y Chapala-Tula. En el VS, el derrame riolítico de la Hoya Estrada tiene 0.18 Ma de edad (Cano-Cruz y Carrasco-Núñez, 2008), las tufitas Santa Rosa del Rincón de Parangueo 0.137 Ma (Aranda-Gómez et al., 2013), mientras que en las lavas del cráter La Alberca se determina un evento magmático más joven con 0.073 Ma (Murphy, 1986). El Rincón del Parangueo es maar de composición calco-alcalina, con un lago cratérico que comenzó a secarse gradualmente desde 1980 (Aranda-Gómez et al., 2013), donde el flujo de CO₂ (0.01 a 347.1 g m⁻²d⁻¹) medido su cráter indica que aún existe desgasificación en este edificio volcánico (Jácome-Paz et al., 2020).

Este campo geotérmico (Los Azufres) se ubica aproximadamente a 129 km al sur de la ciudad de Celaya, en el graben de Cuitzeo consecuencia de la intersección entre el sistema de fallas NNO-SSE Valle de Santiago-Tzitzio y el sistema E-O Acambay-Morelia (Figura 33; Ferrari et al., 1991). Dentro de las principales estructuras volcánicas que se localizan en Los Azufres se encuentran los estratovolcanes San Andrés y Guangoche, domos como los de Chinapo y flujos de lavas como el de Carpintero (Figura 30; Arce et al., 2012), consecuencias volcánicas de composición riolítica, andesítica, basáltica y dacítica (Macías et al., 2008; Arce et al., 2012; Rangel et al., 2018). En Los Azufres las secuencias más jóvenes corresponden a las riolitas Yerbabuena con edades de 0.81 a 0.0267 Ma (Ferrari et al., 1991; Macías et al., 2008; Arce et al., 2012), mientras que la Sierra de Mil Cumbres tiene las secuencias más antiguas con edades de 14 a 23 Ma (Macias et al., 2008).

Pinti et al. (2013) consideran que en Los Azufres el reservorio geotermal profundo se encuentra en las unidades andesíticas de Mil Cumbres, estos autores utilizan un rango de edad para la estimación del modelo del "magma aging" de 5.9 a 18.1 Ma fechado por Dobson y Mahood (1985) y estiman una relación R/R_a de 4.01±1.16, resultado que no corresponde al evento magmático más joven existente en el campo de geotérmico de Los Azufres. El máximo valor de R_c/R_a determinado en Los Azufres (7.03) es superior al de Araró (4.79), al este del Lago Cuitzeo (Pinti et al., 2013). Los autores consideran que las aguas termales de Araró son una mezcla entre fluidos magmáticos primarios enriquecidos en helio mantélico provenientes del campo geotérmico de Los Azufres.

En la zona de Celaya y Querétaro, los mayores valores de R_c/R_a corresponden a la muestra tomada en El Lobo (3.25), Saldarraga (2.71) en Querétaro, así como en PCEL (2.31) de Celaya y la muestra PLA (2.0) de este estudio. Las relaciones R_c/R_a medidas en las manifestaciones termales, en la franja límite entre los estados de Guanajuato y Michoacán, disminuye desde Los Azufres hasta el Valle de Celaya y Querétaro (Figura 33). Teniendo en cuenta que existen rocas de eventos magmáticos muy joven próximo al AC (Hoya Estrada, Rincón de Parangueo y La Alberca en el VS), se propone que el aporte de ³He podría ser debido a la desgasificación de magmas asociados a los volcanes Los Azufre y/o los del VS, así como derivado desde el proceso de subducción de las placas de Cocos y Rivera por debajo de la placa Norte Americana. Los sistemas de fallas regionales del Valle de Santiago-Tzitzio y Taxco-San Miguel Allende con dirección preferencial N-S a NNO-SSE (Demant, 1978; Ferrari et al., 1991; Pasquarè et al., 1991; Alaniz-Álvarez et al., 2002) y el sistema Chapala-Tula con dirección E-O (Johnson y Harrison, 1990), permiten el movimiento del fluido geotérmico en estas direcciones (N-S, NNO-SSE y E-O) desde el VS y los Azufres hasta la zona de Celaya y Querétaro.



Figura 33. Modelo del "magma aging" en el contexto de la geología regional.

Capítulo 5. Conclusiones

Las aguas del AC se dividieron en 3 grupos: 1) Grupo 1 con T < 20.1 °C 2) Grupo 2 con 20.1 < T (°C) > 40 y 3) Grupo 3 con T > 40 °C. El catión dominante en las aguas termales es el Na, mientras que el anión es el HCO₃. La muestra con más alta temperatura es PLA (57 °C) y tiene altas concentraciones de SDT. PLA se localiza cerca del pozo geotérmico de Celaya y la falla San Miguel Allende. Como tendencia general en la composición química de las aguas, el valor del pH y la concentración de SiO₂ aumentan con la temperatura, mientras el Mg tiende a disminuir. La temperatura más alta de equilibrio del fluido termal en el acuífero de Celaya estimada utilizando los geotermómetros de solutos de calcedonia es de 147 °C y con el de cuarzo es de 170 °C, en la muestra PLA.

En las aguas analizadas el As sobrepasa el límite permisible por la NOM-127 para uso y consumo humano, en las muestras PCAZ, PRADH, SR2, PI2, PSMR, PSMO y PGLV con valores de 10.4 a 137.2 ug/L. Las muestras que menos parámetros cumplen con los límites establecidos en la NOM-127 son PGLV, SR2 y PSMO. Las concentraciones de Al y Fe en la muestra MCAN, así como el F, NO₃ y el As en la muestra PGLV se encuentran por encima del límite permisible por la norma. En el caso del muestreo de las aguas de pozos, la muestra se recolectó directamente desde la llave de toma de muestra del pozo, antes que sufriera cualquier eventual tratamiento por parte de JUMAPA. En el caso del muestreo de las aguas de pozos, la muestra se recolectó directamente desde la llave de toma de muestra del pozo, antes que sufriera cualquier eventual tratamiento por parte de JUMAPA.

Las concentraciones del CO₂ y He en las aguas termales del AC, son mayores que las del agua saturada en aire (ASW), con las mayores concentraciones en las muestras PLA y SR2. La muestra PLA se caracteriza por las mayores proporciones relativas de CO₂ que a su vez es la muestra con mayor temperatura. El He disuelto en las aguas es principalmente radiogénico con una relación R_c/Ra que varía entre 1.53 (PBO2) y 2.0 (PLA), Las más altas contribuciones de He mantélico con valores de 26 y 27 %, se identificaron en las muestras de mayor temperatura (SR2 y PLA). En Celaya y Querétaro las mayores proporciones relativas de CO₂ se encuentran en los gases burbujeantes de Los Geysers, en el gas del pozo geotérmico de Celaya (PCEL) y en la muestra PLA de este estudio. Las mayores aportaciones de He del manto en la zona de Celaya y Querétaro se encuentran en las muestras SR2 (26 %) y PLA (27 %) de este estudio, PCEL (31.4 %) del AC, así como SAL (34 %) y EL (39 %) de Querétaro. Los valores de R/R_a estimados en el modelo del magma aging para las andesitas y los basaltos en el AC, considerando el evento magmático más joven en el área de Celaya correspondiente al volcán La Gavia de 2.27 Ma, no justifican las relaciones R/R_a en las aguas del AC de este estudio. Para justificar los valores de R_c/R_a de 2 en el AC, se necesita considerar o un aporte de He de origen mantélico actual o que exista un evento magmático de una edad cercana a los 0.1 Ma cerca al área de estudio. Las relaciones R_c/R_a en las manifestaciones termales en la franja límite entre los estados de Guanajuato y Michoacán, disminuye desde Los Azufres hasta el Valle de Celaya y Querétaro. Se propone que el aporte de ³He podría ser debido a una probable desgasificación de magmas asociados a los volcanes Los Azufre y/o los del VS, así como derivado desde el proceso de subducción de las placas de Cocos y Rivera por debajo de la placa Norte Americana. Los fluidos podrían migrar a través de los sistemas de fallas regionales, Valle de Santiago-Tzitzio, Taxco-San Miguel Allende y los sistemas de fallas más jóvenes (Chapala-Tula) hasta interactuar con las aguas del AC y Querétaro.

Literatura citada

- Alaniz-Álvarez, S., Nieto-Samaniego, A., & Ferrari, L. (1998). Effects of strain rate in the distribution of monogenetic and polygenetic volcanism in the Transmexican volcanic belt. *Geology*, 26(7), 591–594 <u>https://doi.org/10.1130/0091-7613(1998)026<0591:EOSRIT>2.3.CO;2</u>
- Alaniz-Álvarez, S.A., & Nieto-Samaniego, Á.F. (2005). El sistema de fallas Taxco-San Miguel de Allende y la Faja Volcánica Transmexicana, dos fronteras tectónicas del centro de México activas durante el Cenozoico. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 57(1), 65-82. https://doi.org/10.18268/bsgm2005v57n1a4
- Alaniz-Álvarez, S.A., & Nieto-Samaniego, Á.F. (2007). The Taxco–San Miguel de Allende fault system and the Trans-Mexican Volcanic Belt: two tectonic boundaries in central México active during the Cenozoic. En: Alaniz-Álvarez, S.A., Nieto-Samaniego, Á.F. (Eds.), Geology of México: Celebrating the Centenary of the Geological Society of México: *Geological Society of America Special Paper*, 422, 301–316. https://doi.org/10.1130/SPE422
- Alaniz-Álvarez, S.A., Nieto-Samaniego, A.F., Orozco-Esquivel, M.T., Vassallo- Morales, L.F., & Xu, S.S. (2002). El Sistema de Fallas Taxco-San Miguel de Allende: Implicaciones en la deformación post-Eocénica del centro de México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 55, 12–29. https://doi.10.18268/BSGM2002v55n1a2
- Alaniz-Álvarez, S.A., Nieto-Samaniego, Á.F., Reyes-Zaragoza, M.A., Orozco-Esquivel, M.T., Ojeda-García, Á.C., & Vassallo, L.F. (2001). Estratigrafía y deformación extensional en la región San Miguel de Allende-Querétaro, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 18(2), 129-148. <u>https://www.researchgate.net/publication/28057842_Estratigrafia_y_deformacion_extensional_en_l</u> <u>a_region_San_Miguel_de_Allende-Queretaro_Mexico</u>
- Amézaga-Campos, B.S., Villanueva Estrada, R., Carrillo-Chavez, A., Morales-Arredondo, J.I., & Morán-Ramírez, J. (2022). Hydrogeochemistry characterization of an overexploited municipal, agricultural, and industrial aquifer, central Mexico. *Applied Geochemistry*, 142, 105310. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2022.105310</u>
- Andrews, J.N., & Lee, D.J. (1979). Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeo- climatic trends. *Journal of Hydrology*, *41*, 233-252. https://doi.org/10.1016/0022-1694(79)90064-7
- Aranda-Gómez, J.J., Levresse, G., Pacheco Martínez, J., Ramos-Leal, J.a., Carrasco-Núñez, G., Chacón-Baca, E., González-Naranjo, G., Chávez-Cabello, G., Vega-González, M., Origel, G., & Noyola-Medrano, C. (2013). Active sinking at the bottom of the Rincón de Parangueo Maar (Guanajuato, México) and its probable relation with subsidence faults at Salamanca and Celaya. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*. 65, 169–188. <u>https://doi.10.18268/BSGM2013v65n1a13</u>
- Arce, J.L., Macías, J.L., Rangel, E., Layer, P., Garduño-Monroy, V.H., Saucedo, R., García, F., Castro, R., & Pérez-Esquivias, H. (2012). Late Pleistocene rhyolitic explosive volcanism at Los Azufres Volcanic Field, central Mexico, in Aranda-Gómez, J.J., Tolson, G., Molina-Garza, R.S., (eds.), The Southern Cordillera and Beyond. *Geological Society of America Field Guide*, 25, 45-82. https://doi.org/10.1130/2012.0025(04)

- Arnórsson, S. (1975). Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *American Journal of Science*, 275(7), 763–784. <u>https://doi.org/10.2475/ajs.275.7.763</u>
- Ballentine, C. J., R. K. O'Nions, E. R. Oxburgh, F. Horvath, & Deak, J. (1991). Rare gas constraints on hydrocarbon accumulation, crustal degassing and groundwater flow in the Pannonian Basin. *Earth and Planetary Science Letters*, 105, 229–246. <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(91)90133-</u>
- Ban, M., Hasenaka, T., Delgado -Granados, H., & Takaoka, N. (1992). K-Ar ages of lavas from shield volcanoes in the Michoacan-Guanajuato volcanic field, Mexico. *Geofísica Internacional*, 31(4), 467–473. <u>https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.1992.31.4.1367</u>
- Billarent- Cedillo, A., Hernandez- Pérez, E., Levresse, G., Inguaggiato, C., Ferrari, L., Inguaggiato, S., Lopez-Alvis, J., & Silva- Fragoso, A. (2023). Mantellic degassing of helium in an extensional active tectonic setting at the front of a magmatic arc (central Mexico). *Geosphere*, 19(1), 335-347. <u>https://doi.org/10.1130/GES02549.1</u>
- Brady, N.C. (1998). Nitrogen and sulfur economy of soils. In The Nature and Properties of Soils, 12th ed., eds C. Brady and R. Weil, 492-522. Elsevier, N. R. pp. New York. https://www.researchgate.net/publication/301200878 The Nature and Properties of Soils 15th e dition
- Burnard, P., Graham, D., & Farley, K. (2004). Fractionation of Noble Gases (He, Ar) During MORB Mantle Melting: A Case Study on the Southeast Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, 227(3-4), 457–72. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2004.08.021</u>.
- Cano-Cruz, M., & Carrasco-Núñez, G. (2008). Evolución de un cráter de explosión (maar) riolítico: Hoya de Estrada, campo volcánico Valle de Santiago, Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 25*(3), 549-564. <u>https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57225313</u>
- Capasso, G., & Inguaggiato, S. (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. *Applied geochemistry*, *13*(5), 631-642. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00109-1
- Carreón-Freyre, D., Cerca, M., Ochoa-González, G., Teatini, P., & Zuñiga, F.R. (2016). Shearing along faults and stratigraphic joints controlled by land subsidence in the Valley of Queretaro, Mexico. *Hydrogeology Journal, 24*, 657–674 (2016). <u>https://doi.org/10.1007/s10040-016-1384-0</u>
- Carrillo-Chávez, A., Morton-Bermea, O., González Partida, E., Rivas-Solórzano, H., Oesler, G., García-Meza, V., Hernández, E., Morales, P., & Cienfuegos, E. (2003). Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. Ore Geology Reviews, 23, 277–297. <u>https://doi.org/10.1016/S0169-1368(03)00039-8</u>
- Cerca-Martínez, L.M., Aguirre Díaz, G.J., & López Martínez, M. (2000). The Geologic Evolution of the Southern Sierra de Guanajuato, Mexico: A Documented Example of the Transition from the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt. *International Geology Review*, 42(2), 131-151. https://doi.org/10.1080/00206810009465073
- Chevrel, M.O., Guilbaud, MN., & Siebe, C. (2016). The ~AD 1250 effusive eruption of El Metate shield volcano (Michoacán, Mexico): magma source, crustal storage, eruptive dynamics, and lava rheology. *Bulletin of Volcanology*, *78*, 32. <u>https://doi.10.1007/s00445-016-1020-9</u>

- Chiodini, G., Frondini, F., & Marini, L. (1995). Theoretical geothermometers and PCO₂ indicators for aqueous solutions coming from hydrothermal systems of medium-low temperature hosted in carbonate-evaporite rocks. Application to the thermal springs of the Etruscan Swell, Italy. *Applied Geochemistry*, *10*(3), 337–346. https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00006-6
- Clarke, W.B., Beg M.A., & Craig, H. (1969). Excess ³He in the sea: Evidence for terrestrial primordial helium. *Earth and Planetary Science Letters, 6*, 213-220. <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(69)90093-4</u>
- Clarke, W.B., Jenkins, W.J., & Top, Z. (1976). Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ³He. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 27, 515–522. https://doi.org/10.1016/0020-708X(76)90082-X
- CONAGUA. (2024, Junio 24). Actualización de la disponibilidad media anual en el acuífero Valle de Celaya (1115), Estado de Guanajuato. Subdirección General Técnica Gerencia de Aguas Subterráneas, 38. https://sigagis.conagua.gob.mx/gas1/Edos Acuiferos 18/guanajuato/DR 1115.pdf
- Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, *133*(3465), 1702-1703. https://doi.<u>10.1126/science.133.3465.1702</u>
- Craig, H., & Lupton JE. (1976). Primordial neon, helium, and hydrogen in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters, 31*, 369–385. <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90118-7</u>
- Craig, H., Lupton, J.E., Welhan, J.A., & Poreda, R. (1978). Helium isotope ratios in Yellowstone and Lassen Park volcanic gases. *Geophysical Research Letters, 5,* 897–900. <u>https://doi.org/10.1029/GL005i011p00897</u>
- Demant, A. (1978). Características del Eje Neovolcánico Transmexicano y sus problemas de interpretación. *Revista del Instituto de Geología, 2,* 172–187. <u>https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2230348</u>
- Dobson, P., & Mahood, G.A. (1985). Volcanic stratigraphy of the Los Azufres Geothermal Area, México. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 25, 273-287. <u>https://doi.org/10.1016/0377-0273(85)90017-4Get rights and content</u>
- Ferrari, L. (2000). Avances en el conocimiento de la Faja Volcánica Transmexicana durante la última década. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 53,* 84–92 https://<u>10.18268/BSGM2000v53n1a5</u>
- Ferrari, L., Garduño, V. H., Pasquarè, G., & Tibaldi, A. (1994). Volcanic and tectonic evolution of central México: Oligocene to present. *Geophysical Internacional*, 33, 91–105. https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.1994.33.1.542
- Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., & Manea, M. (2012). The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics*, 522–523, 122–149. <u>https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.09.018</u>
- Ferrari, L., Tagami, T., Eguchi, M., Orozco-Esquivel, M.T., Petrone, C.M., Jacobo- Albarrán, J., & López Martínez, M. (2005). Geology, geochronology and tectonic setting of late Cenozoic volcanism along the southwestern Gulf of Mexico: the Eastern Alkaline Province revisited. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 146, 284–306. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2005.02.004</u>

- Ferrari, L., V. H. Garduño, G. Pasquare', & Tibaldi, A. (1991). The Los Azufres caldera, Mexico, and its relations with regional tectonics. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 47, 129–148. https://doi.org/10.1016/0377-0273(91)90105-9
- Fournier, R. O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5(1-4), 41–50. <u>https://doi.org/10.1016/0375-6505(77)90007-4</u>
- Fournier, R.O. (1979). A revised equation for the Na-K geothermometer. *Geothermal Resource Council Transections*, *3*, 221-224. <u>https://publications.mygeoenergynow.org/grc/1000361.pdf</u>
- Giggenbach, W. (1992). Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, *113*(4), 495-510. https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90127-H
- Giggenbach, W. F. (1988). Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 52,* 2749-2765. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3</u>
- Giggenbach, W.F. (1991). Chemical Techniques in Geothermal Exploration. In: D'Amore, F. (Ed.), *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*, 119–144 <u>https://search.worldcat.org/es/title/applications-of-geochemistry-in-geothermal-reservoir-</u> <u>development/oclc/79089431</u>
- Giggenbach, W.F. (1997). Relative importance of thermodynamic and kinetic processes in governing the chemical and isotopic composition of carbon gases in high heat flow sedimentary systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 61*, 3763–3785. <u>https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00171-3</u>
- Gómez-Tuena, A., Orozco-Esquivel, M.T., & Ferrari, L. (2007). Igneous Petrogenesis of the Trans-Mexican Volcanic Belt. *Geological Society of America*, 422, 129–181. <u>https://doi.org/10.1130/2007.2422(05)</u>
- González-Guzmán, R., Inguaggiato, C., Peiffer, L., Weber, B., & Kretzschmar, T. (2019). Fault-controlled geothermal fluids of the northern Trans-Mexican Volcanic Belt: A geochemical and isotopic study of the Los Geysers field (Valley of Queretaro, Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 388, 106681. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2019.10668</u>
- González-Ruiz, L.E., González-Partida, E., Garduño Monroy, V.H., Martínez, L., Pironon, J., Díaz-Carreño, E.H., Yáñez-Dávila, D., Romero Rojas, W., & Romero-Rojas, M.C. (2015). Distribución de Anomalías Geotérmicas en México: Una guía útil en la prospección geotérmica. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica*. <u>https://riiit.com.mx/apps/site/files/anomalias geotrmicas v1.pdf</u>
- Graham, D.W. (2002). Noble gas isotope geochemistry of mid- ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 247–317. <u>https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.8</u>
- Graham, D.W., Jenkins, W.J., Kurz, M.D., & Batiza, R. (1987). Helium isotope disequilibrium and geochronology of glassy submarine basalts. *Nature, 326* (6111), 384–386. https://doi.10.1038/326384a0
- Hamme, R. C., & Emerson, S.R. (2004). The solubility of neon, nitrogen and argon in distilled water and seawater. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 51(11), 1517– 1528. <u>https://doi.org/10.1016/j.dsr.2004.06.009</u>

- Hasenaka, T., & Carmichael, I.S.E. (1985). The cinder cones of Michoacán- Guanajuato, central Mexicotheir age, volume, and distribution, and magma discharge rate. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 25, 105-124. <u>https://doi.org/10.1016/0377-0273(85)90007-1</u>
- Hernández- Pérez, E., Levresse, G., Carrera- Hernandez, J., Inguaggiato, C., Vega- González, M., Corbo-Camargo, F., Carreón- Freyre, D.C., Billarent- Cedillo, A., Contreras, F.J.S., & Hernández, C.P.R. (2022). Geochemical and isotopic multi- tracing (δ¹⁸O, δ²H, δ¹³C, Δ¹⁴C) of groundwater flow dynamics and mixing patterns in the volcanoclastic aquifer of the semiarid San Juan del Río Basin in central Mexico. *Hydrogeology Journal*, *30*, 2073–2095. https://doi.org/10.1007/s10040-022-02536-y
- Hernández-Pérez, E., Levresse, G., Carrera- Hernández, J., & García- Martínez, R. (2020). Short term evaporation estimation in a natural semiarid environment: New perspective of the Craig–Gordon isotopic model. *Journal of Hydrology, 587*, 124926. <u>https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124926</u>
- Herndon, J. M. (2003). Nuclear georeactor origin of oceanic basalt ³He/⁴He, evidence, and implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 100*(6), 3047–3050. <u>https://doi.org/10.1073/pnas.0437778100</u>
- Hilton, D. R. (1996). The Helium and Carbon Isotope Systematics of a Continental Geothermal System: Results from Monitoring Studies at Long Valley Caldera (California, U.S.A.). *Chemical Geology*, *127* (4), 269–295. <u>https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00134-4</u>
- Hoefs, J. (2015). Stable Isotope Geochemistry. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-19716-6
- Hooker, P.J., Bertrami, R., Lombardi, S., O'Nions, R.K., & Oxburgh, E.R. (1985). Helium-3 anomalies and crust-mantle interaction in Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2505–2513. <u>https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90118-8</u>
- Huizar-Álvarez, R., Mitre-Salazar, L. M., Marín-Córdova, S., Trujillo-Candelaria, J., & Martínez-Reyes, J. (2011). Subsidence in Celaya, Guanajuato, Central Mexico: implications for groundwater extraction and the neotectonic regime. *Geofísica Internacional*, 50(3), 255–270. https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.2011.50.3.225
- Inguaggiato, C., Censi, P., D'Alessandro, W., & Zuddas, P. (2016). Geochemical characterisation of gases along the dead sea rift: Evidences of mantle-CO₂ degassing. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, *320*, 50–57. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.04.008</u>
- Inguaggiato, S., & Rizzo, A. (2004). Dissolved helium isotope ratios in ground-waters: a new technique based on gas–water re-equilibration and its application to Stromboli volcanic system. *Applied Geochemistry*, *19*, 665–673. <u>https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.009</u>
- Inguaggiato, S., Martin-Del Pozzo, A.L., Aguayo, A., Capasso, G., & Favara, R. (2005). Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from Popocatepetl volcano (México): evidence of gas-water interaction between magmatic component and shallow fluids. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 91-108. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.09.006</u>
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI). (2022). Comisión Nacional del Agua Coordinación General del Servicio Meteorológico Nacional. Proyecto De Bases de Datos Climatológicos. Estación Meteorológica Celaya (SMN), Celaya. https://smn.conagua.gob.mx/tools/RESOURCES/Mensuales/gto/00011009.TXT

- Italiano, F., Sasmaz, A., Yuce, G., & Okan, O. (2013). Thermal fluids along the East Anatolian Fault Zone (EAFZ): geochemical features and relationships with the tectonic setting. *Chemical Geology*, 339, 103– 114. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.07.027</u>
- Jácome-Paz, M. P., Inguaggiato, C., Levresse, G., Robidoux, P., Granados, H. D., & Tassi, F. (2020). Total CO₂ output and carbon origin discharged from Rincón de Parangueo Maar (México). *Journal of Geochemical Exploration, 215,* 106558. <u>https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106558</u>
- Johnson, C. A. & Harrison, C.G.A. (1990). Neotectonics in central Mexico. *Physics of the Earth and Planetary Interiors, 64*, 187-210. <u>https://doi.org/10.1016/0031-9201(90)90037-X</u>
- Kennedy, B. M., & van Soest, M. C. (2006). A helium isotope perspective on the Dixie Valley, Nevada, hydrothermal system. *Geothermics*, *35*(1), 26 43. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2005.09.004</u>
- Kulongoski, J. T., Hilton, D. R., Barry, P. H., Esser, B. K., Hillegonds, D., & Belitz, K. (2013). Volatile fluxes through the Big Bend section of the San Andreas Fault, California: Helium and carbon-dioxide systematics. *Chemical Geology*, 339, 92–102. <u>https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.09.007</u>
- Kulongoski, J.T., Hilton, D.R., & Izbicki, J.A. (2005). Source and movement of helium in the eastern Morongo groundwater Basin: the influence of regional tectonics on crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta, 69* (15), 3857–3872. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.001</u>
- Landa-Arreguín, J.F.A., Villanueva-Estrada, R.E., Morales-Arredondo, J.I., Inguaggiato, S., Rodríguez-Díaz, A.A., Pérez-Martínez, I., Rocha-Miller, R., Bernard-Romero, R., & Tello-Hinojosa, E. (2023). Hydrogeochemistry and isotopic assessment of a new geothermal prospect in rancho Nuevo (Guanajuato-Central Mexico). *Journal of Geochemical Exploration*, 253, 107294. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2023.107294
- Landa-Arreguín, J.F.A., Villanueva-Estrada, R.E., Rodríguez-Diaz, A. A., Morales-Arredondo, J. I., Rocha-Miller, R., & Alfonso, P. (2021). Evidence of a new geothermal prospect in the Northern-Central trans-Mexican volcanic belt: Rancho Nuevo, Guanajuato, Mexico. *Journal of Iberian Geology*, 47, 713– 732. <u>https://doi.org/10.1007/s41513-021-00173-0</u>
- Legrand, D., Perton, M., Macías, J.L., Siebe, C., Pacheco, J., Chacón, F., Lermo, J., Quintana, L., & Cisneros, G. (2023). Repeated seismic swarms near Paricutin volcano: precursors to the birth of a new monogenetic volcano in the Michoacán-Guanajuato volcanic field, México?. *Bulletin of Volcanology*, *85*, 30. <u>https://doi.org/10.1007/s00445-023-01645-0</u>
- Lesser y Asociados, S.A. de C.V. (2000, Diciembre 23). Seguimiento del estudio hidrogeológico del acuífero del Valle de Celaya, Gto. Comisión Estatal del Agua de Guanajuato. http://seia.guanajuato.gob.mx/document/sinopsis/Celaya/04_Hidrogeologia.pdf
- López-Alvis, J., Carrera-Hernández, J.J., Levresse, G., & Nieto-Samaniego, Á.F. (2019). Assessment of groundwater depletion caused by excessive extraction through groundwater flow modeling: the Celaya aquifer in central Mexico. *Environmental Earth Sciences, 78,* 482 (2019). https://doi.org/10.1007/s12665-019-8497-4
- Macias, J.L., Arce, J.L., Garduno, V.H., Castro, R., Garcia-Tenorio, F., & Saucedo, R. (2008). Estudio vulcanológico y estructural de la secuencia estratigráfica Mil Cumbres y la zona geotérmica de los Azufres, Michoacán: Morelia, Mich, México, Comisión Federal de Electricidad [Reporte interno], 73 pp.

https://www.researchgate.net/publication/285464542_Estudio_vulcanologico_y_estructural_de_la_s ecuencia_estratigrafica_Mil_Cumbres_y_del_campo_geotermico_de_Los_Azufres

- Marini, L. (2000, Enero 24). Geochemical techniques for the exploration and exploitation of geothermal energy. Genova: University of Genova. <u>https://fisica.unah.edu.hn/dmsdocument/9503-articulo-3-geochemical-techniques-for-the-exploration-and-explotation-of-geothermal-energyarchivo-pdf</u>
- Méjean, P., Pinti, D. L., Kagoshima, T., Roulleau, E., Demarets, L., Poirier, A., Takahata, N., Sano, Y., & Larocque, M. (2020). Mantle helium in Southern Quebec groundwater: A possible fossil record of the New England hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 545, 116352. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2020.116352
- Molina-Garza, R.S., & Urrutia-Fucugauchi, J. (1993). Deep crustal structure of central Mexico derived from interpretation of Bouger gravity anomaly. *Journal of Geodynamics*, *17*, 181-201. <u>https://doi.org/10.1016/0264-3707(93)90007-S</u>
- Mook, W.G. (2000). *Environmental isotopes in the hydrological cycle*, Principles and applications, Introduction, IHP-V, Technical Documents in Hydrology, ed. 2000, 39, 1, UNESCO, Paris. https://gnssn.iaea.org/main/ncp/Tunisia/Irae/documents/tracers/Volume VI.pdf
- Morales Arredondo, I., Flores Ocampo, I.Z., Armienta, M.A., Morán Ramírez, J., Hernández Hernández, M. A., & Landa Arreguin, J.F. (2020). Identificación de las fuentes de nitratos mediante métodos hidrogeoquímicos e isotópicos en el agua subterránea del Bajío Guanajuatense. *Geofísica Internacional*, 59(3), 169–194. <u>https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.2020.59.3.2093</u>
- Morales- Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., & Villanueva-Estrada, R.E. (2016a). A low-temperature geothermal system in Central Mexico: hydrogeochemistry and potential heat source. *Geochemical Journal*, *50*(3), 211–225. <u>https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0406</u>
- Morales- Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M.A., & Villanueva-Estrada, R.E. (2016b). The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: a hydrochemistry hypothesis. *Hydrogeology Journal, 24*(4), 1029–1044. <u>https://doi.org/10.1007/s10040-015-1357-8</u>
- Morales-Arredondo, I., Villanueva-Estrada, R.E., Rodríguez, R., & Armienta, M.A. (2015). Geological, hydrogeological, and geothermal factors associated to the origin of arsenic, fluoride, and groundwater temperature in a volcanic environment "El Bajío Guanjuatense", Mexico. *Environmental Earth Sciences*. 74, 5403–5415. https://doi.org/10.1007/s12665-015-4554-9
- Morales-Arredondo, J. I., Hernández, M. A. A., Hernández-Mendiola, E., Estrada-Hernández, R. E., & Bermea, O. M. (2018). Hydrogeochemical behavior of uranium and thorium in rock and groundwater samples from southeastern of El Bajío Guanajuatese, Guanajuato, Mexico. *Environmental Earth Sciences*, *77*(16). https://doi.org/10.1007/s12665-018-7749-z
- Morales-Arredondo, J.I., Armienta Hernández, M.A., Ortega-Gutiérrez, J.E., Flores-Ocampo, I. Z., & Flores-Vargas, R. (2020). Evaluation of the carbon dioxide behavior in a thermal aquifer located at Central Mexico and its relation to silicate weathering. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *17*, 3411–3430. <u>https://doi.org/10.1007/s13762-020-02683-3</u>
- Morrison, P., & Pine, J. (1955). Radiogenic Origin of the Helium Isotopes in Rock. *Annals of the New York Academy of Sciences, 62*(3), 71–92. <u>https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1955.tb35366.x</u>

Nicholson, K. N. (1993). Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques. https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-77844-5

- Nieto-Samaniego, A.F., Macías-Romo, C., & Alaniz-Álvarez, S.A. (1996). Nuevas edades isotópicas de la cubierta volcánica cenozoica de la parte meridional de la Mesa Central, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, *13*(1), 117-122. <u>https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=281592</u>
- Nieto-Samaniego, Á.F., Ojeda-García, Á.C., Alaniz-Álvarez, S.A., & Xu, S. (2012). Geología de la región de Salamanca, Guanajuato, México. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, *64*(3). https://doi.10.18268/BSGM2012v64n3a10
- Nitschke, F., Held, S., Neumann, T., & Kohl, T. (2018). Geochemical characterization of the Villarrica geothermal system, Southern Chile, part II: Site-specific re-evaluation of SiO₂ and Na-K solute geothermometers. *Geothermics*, 74, 217–225. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.03.006</u>
- O'Nions, R. K., & Oxburgh, E. R. (1988). Helium, volatile fluxes and the development of continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 90(3), 331–347. <u>https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90134-3</u>
- O'Nions, R.K., & Oxburgh E.R. 1983. Heat and helium in the Earth. *Nature*, *306*, 429-431. <u>https://doi.org/10.1038/306429a0</u>
- Ortega-Guerrero, M.A. (2009). Presencia, distribución, hidrogeoquímica y origen de arsénico, fluoruro y otros elementos traza disueltos en agua subterránea, a escala de cuenca hidrológica tributaria de Lerma-Chapala, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 26*(1), 143-161. https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2936659
- Ozima, M., & Podosek, F. A. (2002). Noble gas geochemistry (2nd ed.). Cambridge University Press. p. 286. <u>https://books.google.com.mx/books/about/Noble_Gas_Geochemistry.html?id=TMIAfSIe428C&redir_esc=y</u>
- Pasquaré, G., Ferrari, L., Garduño, V., Tibaldi, A., & Vezzoli, L. (1991). Geology of the central sector of the Mexican Volcanic Belt, States of Guanajuato and Michoacan: Geological Society of America Maps and Charts Series MCH072, scale 1:300000. Enero 1-21, <u>https://www.researchgate.net/publication/313366242_Geologic_Map_of_the_Central_Sector_of_th</u> <u>e_Mexican_Volcanic_Belt_States_of_Guanajuato_and_Michoacan_Mexico_Geological_Society_of_A</u> <u>merica</u>
- Peiffer, L., Wanner, C., Spycher, N., Sonnenthal, E.L., Kennedy, B.M., & Iovenitti, J. (2014). Optimized multicomponent vs. Classical Geothermometry: Insights from Modeling Studies at the Dixie Valley Geothermal Area. *Geothermics*, 51, 154-169. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.12.00</u>
- Pentecost, A. (2005). Hot springs, thermal springs and warm springs, What's the difference? *Geology Today*, *21*(6), 222-224. <u>https://doi.org/10.1111/j.1365-2451.2005.00536.x</u>
- Pentecost, A., Jones, B., & Renaut, R.W. 2003. What is a hot spring? *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40, 1443–1446. <u>https://doi.org/10.1139/e03-083</u>
- Pérez-Venzor, J., Aranda-Gómez, J., McDowell, F., & Solorio Munguía, J. (1996). Geología del Volcán Palo Huérfano, Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 13*, 174–183. <u>https://www.researchgate.net/publication/28058038 Geologia del Volcan Palo Huerfano Guanaju</u> <u>ato Mexico</u>

- Pinti, D.L., Castro, M.C., Shoaukar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V.H., Hall, C.M., He' lie, J.F., & Ghaleb, B. (2013). Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes, δ¹⁸O, δD, δ¹³C and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 249, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.09.006
- Pinti, D.L., Larocque, M., Méjean, P., Saby, M., Hernández-Hernández, M.A., Gagné, S., Roulleau, E., Sano, Y., Castro, M.C.; Matsumoto, T., & Horoi., V. (2022). Regional-Scale Distribution of Helium Isotopes in Auifers: How Informative Are They as Groundwater Tracers and Chronometers? *Water*, 14, 1940. https://doi.org/10.3390/w14121940
- Poreda, R., & Craig, H. (1989). Helium isotope ratios in circum-Pacific volcanic arcs. *Nature, 338*, 473–478. https://doi.org/10.1038/338473a0
- Prol-Ledesma, R. M., & Morán-Zenteno, D.J. (2019). Heat flow and geothermal provinces in Mexico. *Geothermics*, 78, 183–200. <u>https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.12.009</u>
- Rangel, E., Arce, J.L., & Macias, J.L. (2018). Storage conditions of the rhyolitic Guangoche White Pumice Sequence, Los Azufres Volcanic Field, Central Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 358, 132-148. <u>https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.03.016</u>
- Rodríguez, R., Morales-Arredondo, I., & Rodríguez, I. (2016). Geological Differentiation of Groundwater Threshold Concentrations of Arsenic, Vanadium and Fluorine in El Bajio Guanajuatense, Mexico. *Geofísica Internacional*, 55(1), 5-15. <u>https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.2016.55.1.1708</u>
- Rubio-Arellano, A.B., Ramos-Leal, J. A., Vázquez-Báez, V.M., & Rodriguez Mora, J.I. (2023). Modeling the Groundwater Dynamics of the Celaya Valley Aquifer. *Water*, *15*(1), 1. <u>https://doi.org/10.3390/w15010001</u>
- Rudnick, R.L., & Gao, S. (2003). 3.01 Composition of the Continental Crust. *Treatise on Geochemistry*, *3*, 1-64. <u>https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/03016-4</u>
- Sano, Y. (2018). Helium Isotopes. Encyclopedia of Earth Sciences Series. *Encyclopedia of Geochemistry*, 659–663. <u>https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_205</u>
- Sano, Y., & Wakita, H. (1985). Geographical distribution of ³He/⁴He in Japan: implications for arc tectonics and incipient magmatism. *Journal Of Geophysical Research, 90,* 8729–8741. https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729
- Segerstrom, K.K. (1962). Geology of south-central Hidalgo and northeastern, México. U.S. Geological Survey Bulletin, 1104-C, 87–162. <u>https://doi.org/10.3133/b1104C</u>
- Sharp, Z. (2007). *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Education, New Jersey. <u>https://search.worldcat.org/es/title/Principles-of-stable-isotope-geochemistry/oclc/1409107394</u>
- SSA1-2021. (2021). NORMA Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-2021. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua. https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5650705&fecha=02/05/2022#gsc.tab=0
- Straub, S.M., Gomez-Tuena, A., Stuart, F.M., Zellmer, G.F., Espinasa-Perena, R., Cai, Y., & Iizuka, Y. (2011). Formation of hybrid arc andesites beneath thick continental crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 303, 337–347. <u>https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.01.013</u>

- Torgersen, T. (1980). Controls on pore-fluid concentrations of ⁴He and ²²²Rn and the calculation of ⁴He/²²²Rn ages. *Journal of Geochemical Exploration, 13,* 57–75. <u>https://doi.org/10.1016/0375-6742(80)90021-7</u>
- Torgersen, T., & Jenkins, W.J. (1982). Helium isotopes in geothermal systems: Iceland, the Geysers, Raft River, and Steamboat Springs. *Geochimrca a Cosmochimico Acts*, 46, 739-748 <u>https://data.nbmg.unr.edu/public/Geothermal/GreyLiterature/Torgersen_Helsotopes_1982.pdf</u>
- Torgersen, T., Drenkard, S., Stute, M., Schlosser, P., & Shapiro, A. (1995). Mantle helium in ground waters of eastern North America: time and space constraints on sources. *Geology*, *23*, 675–678. https://doi.org/10.1130/0091-7613(1995)023<0675:MHIGWO>2.3.CO;2
- Valdéz-Moreno, G., Aguirre-Díaz, G. de J., & López-Martínez, M. (2018). El volcán La Joya, Estados de Querétaro y Guanajuato: un estrato volcán miocénico del Cinturón Volcánico Mexicano. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 15(2), 181–197. https://www.rmcg.unam.mx/index.php/rmcg/article/view/1102
- Wayne, P. (1991). Chemistry of Atmospheres, An Introduction to the Chemistry of Atmospheres of Earth, the Planets and their Satellites, Oxford Clarendon Press, 209-275. <u>https://global.oup.com/academic/product/chemistry-of-atmospheres-</u> 9780198503750?cc=us&lang=en&
- Weiss, R.F. (1971). The solubility of helium and neon in water and sea water. *Journal of chemical and* engineering data, 16 (2), 235-241. <u>https://doi.org/10.1021/je60049a019</u>
- Whitfield, M. (1978). Activity coefficients in Natural Waters. In Activity Coefficients in Electrolyte SolutionsPitzer,K.S.,Ed.,CRCPress,RocaRaton.279-434.https://www.eng.uc.edu/~beaucag/Classes/ChEThermoBeaucage/Books/Kenneth%20Sanborn%20Pit-zer%20-%20Activity%20coefficients%20in%20electrolyte%20solutions-CRC%20Press%20(1991).pdf
- Wick, K., Heumesser, C., & Schmid, E. (2012). Groundwater nitrate contamination: Factors and Indicators.JournalofEnvironmentalManagement,111(3),178-186.https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.030
- Williams, A. E., Lund, L. J., Johnson, J. A., & Kabala, Z. J. (1998). Natural and anthropogenic nitrate contamination of groundwater in a rural community, California. *Environmental Science and Technology*, 32(1), 32–39. <u>https://doi.org/10.1021/es970393a</u>