



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**INSTITUTO INTERAMERICANO DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS DEL AGUA**

**Estudio hidroquímico e isotópico de los  
manantiales termales del Estado de México**

Para obtener el Grado de:

**Doctorado en Ciencias del Agua**

Presenta:

**Teresa Ana Karen Martínez Florentino**

Tutora Académica:

**Dra. María Vicenta Esteller Alberich**

Tutores Adjuntos:

**Dr. José Luis Expósito Castillo**

**Dra. Eloísa Domínguez Mariani**



**Toluca, México, Julio 2020**

# CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	13
JUSTIFICACIÓN.....	14
HIPÓTESIS.....	15
OBJETIVOS.....	15
<b>CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>17</b>
1.1. ANTECEDENTES.....	17
1.2. HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS TERMALES .....	22
1.3. ISÓTOPOS AMBIENTALES DEL AGUA .....	24
1.4. GEOTERMÓMETROS .....	26
1.4.1. <i>Geotermómetros de sílice</i> .....	27
1.4.2. <i>Geotermómetros de cationes</i> .....	28
1.4.3. <i>Geotermómetros de Na/Li y Li/Mg</i> .....	31
1.5. ÍNDICE DE SATURACIÓN Y EQUILIBRIO MULTIMINERAL .....	33
1.6. MODELOS DE MEZCLA BASADOS EN LA ENTALPÍA.....	34
1.7. ESQUEMA CONCEPTUAL DE SISTEMAS HIDROTERMALES.....	37
<b>CAPÍTULO 2 ZONA DE ESTUDIO .....</b>	<b>38</b>
2.1. RASGOS GENERALES .....	38
2.2. MANANTIALES TERMALES EN EL ESTADO DE MÉXICO.....	41
2.2.1. Región Ixtapan de la Sal-Tonatico.....	42
2.2.2. Región de Ixtapa del Oro.....	48
2.2.3. Región Tejupilco.....	50
2.2.4. Región de Temascalcingo. ....	53
2.2.5. Región de Apaxco.....	56
<b>CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>61</b>
3.1. RECOPIACIÓN DE LA INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA Y CARTOGRÁFICA .....	61
3.2. INTEGRACIÓN DE LA INFORMACIÓN GEOLÓGICA, HIDROLÓGICA E HIDROGEOLÓGICA DE LA ZONA DE ESTUDIO .....	62
3.3. REALIZACIÓN DEL INVENTARIO DE MANANTIALES Y CAMPAÑAS DE MUESTREO .....	63
3.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISCOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS DEL AGUA TERMAL .....	64

<b>3.5. INTERPRETACIÓN HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA .....</b>	<b>65</b>
<b>3.6. INTERPRETACIÓN GEOTERMOMÉTRICA.....</b>	<b>66</b>
<b>3.7. MODELOS DE MEZCLA BASADOS EN LA ENTALPIA .....</b>	<b>71</b>
<b>3.8. INTEGRACIÓN DEL ESQUEMA HIDROGEOLÓGICO .....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>73</b>
<b>4.1. ARTÍCULO 1. HYDROGEOCHEMISTRY, ISOTOPES AND GEOTHERMOMETRY OF IXTAPAN DE LA SAL –TONATICO HOT SPRINGS, MEXICO.....</b>	<b>73</b>
<b>4.2. ARTÍCULO 2. COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROGEOCHEMISTRY AND GEOTHERMOMETRY OF THERMAL SPRINGS FROM EASTERN TRANS- MEXICAN VOLCANIC BELT .....</b>	<b>95</b>
<b>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>140</b>
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>145</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Diagrama ternario de iones mayoritarios (Cl-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub> ) (Giggenbach, 1988)...	23
Figura 1.2.	Diagrama ternario de elementos conservativos (Li-Cl-B) (Giggenbach y Gougle, 1989).....	24
Figura 1.3.	Gráfica donde se representa la dependencia de la solubilidad del cuarzo y de la sílice amorfa con respecto a la temperatura (Fournier and Rowe, 1977; Fournier, 1986).....	28
Figura 1.4.	Triángulo de Na-K-Mg (Giggenbach, 1988).....	30
Figura 1.5.	Gráfico donde se representa geotermómetro K/Mg vs la concentración de sílice (Giggenbach y Goguel, 1989).....	32
Figura 1.6.	Gráfico donde se representa geotermómetro K <sup>2</sup> /Mg y K <sup>2</sup> /Ca vs PCO <sub>2</sub> (Giggenbach y Goguel, 1989).....	33
Figura 1.7.	Direcciones y tendencias de los procesos subterráneos (Modificado por Gutiérrez-Cirilo, 2010; de Nicholson, 1993).....	35
Figura 2.1.	Mapa geológico del Estado de México (IFOMEGEM, 2014) y localización de los manantiales objeto de estudio.....	39
Figura 2.2.	Sistema de fallas que afectan a la FVT (Gómez-Tuena et al., 2005). En recuadro la zona de estudio.....	41
Figura 2.3.	Localización y geología de la región de Ixtapa de la Sal-Tonatico (IFOMEGEM; 2014).....	43
Figura 2.4.	Manantial Laguna Verde.....	45
Figura 2.5.	Manantial Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal.....	45
Figura 2.6.	Manantial Balneario Municipal de Tonatico.....	46
Figura 2.7.	Manantial Ixtamil.....	46
Figura 2.8.	Manantial Obispado.....	47
Figura 2.9.	Manantial Olincalli.....	47
Figura 2.10.	Localización y geología de la región Ixtapa del Oro (IFOMEGEM; 2014).....	49
Figura 2.11.	Manantiales Ixtapan del Oro I (izquierda) y II (derecha).....	51
Figura 2.12.	Localización y geología de las regiones Tejupilco y Sultepec (IFOMEGEM, 2014).....	53
Figura 2.13.	Manantial San Miguel Ixtapa y cosecha de sal.....	53
Figura 2.14.	Localización y geología de la región de Temascalcingo (IFOMEGEM; 2014)....	55
Figura 2.15.	Manantiales de Temascalcingo. El Borbollón I (izquierda) y II (derecha).....	56
Figura 2.16.	Localización y geología de la región de Apaxco (IFOMEGEM; 2014).....	58
Figura 2.17.	Manantial de los Baños de Apaxco.....	61
Figura 2.18.	Manantial de Sultepec y panorámica.....	61
Figura 3.1.	Esquema metodológico del estudio.....	61

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1	Manantiales termales y no termales identificados en el Estado de México	42
Tabla 3.1	Capas en el Sistema de información Geográfica (SIG).....	62
Tabla 3.2	Geotermómetros de Sílice (S= SiO <sub>2</sub> mg/kg). Resultados en °C.....	68
Tabla 3.4	Geotermómetros de Cationes. Resultados en °C.....	69

## ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.1 Ecuación de la línea de agua meteórica mundial.....	25
Ecuación 1.2 Ecuación de la línea de agua meteórica regional .....	25

## RESUMEN

Los estudios que se enfoca en las características hidrogeoquímicas de las manifestaciones hidrotermales de baja temperatura son muy pocos, y aún hay menor bibliografía sobre investigaciones que se centren en su naturaleza y evolución. El objetivo de este estudio fue investigar diferentes regiones con manifestaciones hidrotermales de baja temperatura, ubicadas en el sector oriental de la Faja Volcánica Transmexicana, con base en sus características hidrogeoquímicas e isotópicas para evaluar el origen del agua termal, los mecanismos de interacción agua-roca y la temperatura del reservorio.

Se recolectaron muestras en manantiales de agua termal y no termal durante tres años en época de secas y de lluvias. In situ, se determinó temperatura, pH, conductividad eléctrica, SDT, potencial redox y alcalinidad. Se analizaron iones mayoritarios, minoritarios y trazas, así como isótopos estables ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ). El tratamiento de datos se inició con la clasificación con base en los diagramas de Piper, el triangular de  $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3$  y de  $\text{Cl-Li-B}$ . Los cálculos de la temperatura de equilibrio en el reservorio geotermal se llevaron a cabo con diversos geotermómetros de sílice y de cationes, aplicándose también varios geoindicadores. El análisis del equilibrio multimineral consistió en estimar el índice de saturación para diferentes minerales y temperaturas, incluida la temperatura de descarga de los manantiales. Asimismo, se emplearon modelos de mezcla con base en la entalpía.

Se identificaron seis manifestaciones hidrotermales: 1) Ixtapan de la Sal-Tonatico, 2) Ixtapan del Oro, 3) Tejupilco (San Miguel Ixtapa), 4) Temascaltepec, 5) Apaxco y 6) Sultepec. La temperatura del agua termal estuvo comprendida entre 33 °C (Sultepec) y 55 °C (Temascaltepec), el valor de pH fue ligeramente ácido (solo en un caso es ligeramente básico, Sultepec) y la conductividad eléctrica presentó un amplio rango de variación entre 27 mS/cm (Tejupilco) y 0.2 mS/cm (Sultepec), aunque la mayoría de las muestras superaron los 8 mS/cm. Mediante el diagrama de Piper se identificaron tres facies hidroquímicas, una de carácter Na-Cl (Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro, Tejupilco y Temascaltepec), otra Na-Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Apaxco) y otra Na-HCO<sub>3</sub> (Sultepec). Entre los iones minoritarios y elementos traza cabe resaltar las altas concentraciones de B, Li, As y F<sup>-</sup> en los manantiales de las regiones de Ixtapan del Oro, Ixtapan de la Sal-Tonatico y Tejupilco. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  estuvieron muy cercanos a la línea de agua meteórica, pero tres de las regiones (Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro y

Temascaltepec) muestran un posible intercambio isotópico entre agua y minerales a altas temperaturas.

La estimación de la temperatura del reservorio permitió establecer una similitud entre los valores obtenidos (90 - 180°C) con los geotermómetros de sílice y de cationes y con el análisis del equilibrio multimineral. En la región de Ixtapan de la Sal-Tonatico se pudo aplicar el modelo de mezcla Cl-entalpia estimándose una temperatura de 215 °C, valor similar al obtenido con el geotermómetro de Na-Li, con valores comprendidos entre 199 y 243°C, según la ecuación aplicada.

Toda la información obtenida permite señalar que el origen de la mayoría de las manifestaciones hidrotermales se encuentra vinculado con salmueras geotermales y con la mezcla entre un fluido geotermal y un agua de reciente infiltración. Como procesos hidrogeoquímicos cabe resaltar, fundamentalmente, la alteración de silicatos y la precipitación de carbonatos (presencia de travertinos en Ixtapan del Oro e Ixtapan de la Sal-Tonatico). En el caso del agua sulfatada, como origen se propone la condensación de gases geotermales de origen volcánico, sufriendo, durante su ascenso a la superficie, procesos de interacción con rocas carbonatadas y silíceas.

## ABSTRACT

Studies that focus on the hydrogeochemical characteristics of low-temperature hydrothermal manifestations are few, and there is still less literature on research that focuses on their nature and evolution. The objective of this study was to investigate different regions with low-temperature hydrothermal manifestations, located in the eastern sector of the Trans-Mexican Volcanic Belt, based on their hydrogeochemical and isotopic characteristics to evaluate the origin of the thermal water, the mechanisms of water-rock interaction and the temperature of the reservoir.

Samples of thermal and non-thermal water springs were collected for three years during the dry and rainy season. In situ, temperature, pH, electrical conductivity (EC), TDS, redox potential and alkalinity were determined. Major and minor ions and trace elements were analyzed, as well as stable isotopes ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ). The data treatment began with the classification based on the Piper, Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> and Cl-Li-B triangular diagrams. The calculations of the equilibrium temperature in the geothermal reservoir were carried out with various silica and cation geothermometers, and various ge indicators were also applied. The multi-mineral equilibrium analysis consisted of estimating the saturation index for different minerals and temperatures, including the discharge temperature of the thermal springs. Likewise, enthalpy-based mixing models were used.

Six hydrothermal manifestations were identified: 1) Ixtapan de la Sal-Tonatico, 2) Ixtapan del Oro, 3) Tejupilco (San Miguel Ixtapa), 4) Temascaltepec, 5) Apaxco and 6) Sultepec. The thermal water temperature was between 33 °C (Sultepec) and 55 °C (Temascaltepec), the pH value was slightly acidic (only in one case it is slightly basic, Sultepec) and the EC presented a wide range of variation between 27 mS/cm (Tejupilco) and 0.2 mS/cm (Sultepec), although most of the samples exceeded 8 mS/cm. Three hydrochemical facies were identified using the Piper diagram, one of Na-Cl character (Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro, Tejupilco and Temascaltepec), another Na-Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Apaxco) and another Na-HCO<sub>3</sub> (Sultepec). Among the minor ions and trace elements, it is worth highlighting the high concentrations of B, Li, As and F<sup>-</sup> in the springs of the regions of Ixtapan del Oro, Ixtapan de la Sal-Tonatico and Tejupilco. The values of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  were very close to the global meteoric water line, but three of the regions (Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro and Temascaltepec) show a possible isotopic exchange between water and minerals at high temperatures.

The estimation of the reservoir temperature allowed establishing a similarity between the values obtained (90 - 180°C) with the silica and cation geothermometers and with the analysis of the multi-mineral equilibrium. In the Ixtapan de la Sal-Tonatico region, the Cl-enthalpy mixture model could be applied, estimating a temperature of 215 °C, a value similar to that obtained with the Na-Li geothermometer, with values between 199 and 243 °C, according to the applied equation.

All the information obtained allows us to point out that the origin of most of the hydrothermal manifestations is linked to geothermal brines and to the mixture between a geothermal fluid and recently infiltrated freshwater. As hydrogeochemical processes, it is worth highlighting, fundamentally, the alteration of silicates and the precipitation of carbonates (presence of travertines in Ixtapan del Oro and Ixtapan de la Sal-Tonatico). In the case of sulfated water, the origin is the condensation of geothermal gases of volcanic origin, suffering, during its ascent to the surface, processes of interaction with carbonate and siliceous rocks.

# Agradecimientos

When you drink the water, remember the spring

Proverbio chino



## INTRODUCCIÓN

Las evaluaciones de los sistemas hidrotermales alrededor del mundo son cada vez más numerosas, y de ahí que se reporten estudios de caso en Turquía, China, España, Pakistán, Grecia, Irán, Estados Unidos y Bolivia, así como en México; aunque se ha dado una mayor importancia a los sistemas termales que podrían tener un aprovechamiento energético. Cabe señalar que, en México, los sistemas hidrotermales con manifestaciones de baja temperatura también tienen importancia económica ya que alrededor de ellos se han desarrollado centros turísticos y balneológicos.

Para profundizar en el conocimiento de estos sistemas se puede emplear la hidrogeoquímica, cuyos resultados permiten obtener información sobre la composición fisicoquímica y origen del agua termal, así como también sobre los procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar en el subsuelo.

Por tal razón, el objetivo de esta investigación fue realizar un estudio hidrogeológico, con énfasis en la hidrogeoquímica, de las manifestaciones hidrotermales con temperatura menor a los 60°C, con el fin de conocer su origen, características fisicoquímicas e identificar los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el subsuelo.

La metodología de trabajo consistió en el estudio de diversas manifestaciones termales localizadas en el Estado de México. Se realizaron varias campañas de reconocimiento geológico, muestreos de agua y análisis de los parámetros fisicoquímicos in situ y en laboratorio con base en la determinación de iones mayoritarios y minoritarios, y elementos traza, así como de isótopos de oxígeno e hidrógeno. Los datos obtenidos fueron interpretados geológica, hidrogeológica e hidroquímicamente. Se incluyó, asimismo, la geotermometría, el análisis multimineral y los modelos de mezcla basados en la entalpia, para finalmente desarrollar un esquema de su funcionamiento hidrogeológico.

Establecer este esquema permitió explicar el funcionamiento hidrogeológico e hidrogeoquímico de los sistemas hidrotermales e identificar cuál es el origen del agua termal y los procesos dominantes en la interacción agua-roca. Con todo ello, se pretende establecer las bases para futuras investigaciones sobre su gestión y protección.

## JUSTIFICACIÓN

Los estudios que identifican las características físicas, químicas e isotópicas del agua de las zonas geotermales de alta y baja temperatura han contribuido en gran medida a la comprensión actual de los sistemas geotérmicos. La química y la composición isotópica de los fluidos geotérmicos incluye información sobre su origen, zonas de recarga y patrones de flujo. Por otro lado, la composición química de las soluciones hidrotermales es empleada por los métodos geotermométricos, el análisis multimineral y los modelos de mezcla basados en la entalpía para predecir la temperatura a profundidad en las áreas geotérmicas.

Diversos estudios en diferentes zonas del mundo (por ejemplo, Etiopia, Turquía, Irán, EEUU, China, Italia y Mongolia) han empleado técnicas geológicas, hidrogeológicas y geofísicas para caracterizar la dinámica de sistemas de alta temperatura, su recarga y su circulación. Sin embargo, los estudios que se enfocan en las características hidrogeoquímicas del agua termal de baja temperatura son muy pocos, y aún hay una menor bibliografía sobre investigaciones que se centren en la naturaleza y evolución de las aguas termales incluyendo su edad, origen, la interacción agua-roca y el proceso de mezcla entre agua subterránea geotérmica y agua de reciente infiltración.

Ante el creciente interés por conocer y comprender lo que ocurre en los sistemas hidrotermales de baja temperatura, existe la necesidad de establecer un esquema metodológico para llevar a cabo estudios de las manifestaciones termales con estas características; por lo cual en esta investigación se pretende, en un primer paso, definir dicha metodología. Cabe resaltar que aún no se ha desarrollado una metodología para la evaluación de estos recursos hídricos pues la mayoría de los estudios realizados hasta ahora en México sólo describen su existencia y algunas de sus características fisicoquímicas sin entrar en profundidad en establecer el origen y el funcionamiento de estos sistemas hidrotermales

Otro aporte de esta investigación es la generación de una base de datos que integra las características principales de los manantiales y acuíferos que tienen presencia de agua termal de baja temperatura, así como de su entorno geológico e hidrogeológico. Toda la

información obtenida permitirá comprender el funcionamiento de estos sistemas hidrotermales y, en un futuro, ello podrá facilitar el manejo sustentable de estos recursos.

## **HIPÓTESIS**

El conocimiento de las características hidroquímicas e isotópicas de los manantiales termales del Estado de México, en el marco de su contexto geológico e hidrogeológico, puede proveer información para establecer un esquema hidrogeológico que explique el origen y funcionamiento de dichos sistemas hidrotermales.

## **OBJETIVOS**

Evaluar las características hidroquímicas e isotópicas de los manantiales termales ubicados en el Estado de México para proponer un esquema de su origen y funcionamiento, en el cual se integrarán los procesos hidroquímicos dominantes y la evolución de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, así como la geología e hidrogeología de su entorno.

Con base en este objetivo general, se definen los siguientes objetivos específicos:

- Analizar la información sobre las características geológicas, hidrológicas e hidrogeológicas de la zona de estudio, por medio de una búsqueda bibliográfica y cartográfica, para conformar una base de datos.
- Identificar los principales rasgos geológicos y los sistemas de fallas y fracturas para determinar su influencia en la presencia de los manantiales termales con apoyo de un Sistema de Información Geográfica (SIG).
- Evaluar los parámetros fisicoquímicos en los manantiales termales identificados con el fin de disponer de información que permita la caracterización de éstos, tomando en cuenta las mediciones en campo y las determinaciones en laboratorio (elementos químicos mayoritarios, minoritarios, traza e isótopos).
- Establecer los procesos hidroquímicos que controlan el sistema hidrotermal para disponer de información sobre mecanismos de recarga, descarga, procesos de mezcla y disolución del material geológico, a través de la modelación hidrogeoquímica (AquaChem, PHREEQC).

- Evaluar la composición isotópica del agua termal y no termal para definir el origen del agua termal y procesos de mezcla.
- Valorar el uso de geotermómetros, análisis multimineral y modelos de mezcla basados en la entalpía para estimar la temperatura del yacimiento hidrotermal.
- Plantear un esquema hidrogeológico simple de los manantiales termales para explicar el origen y procesos hidroquímicos que ocurren en el subsuelo.

# CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1. ANTECEDENTES

A nivel mundial, los estudios hidrogeoquímicos (iones mayoritarios, minoritarios, traza) sobre aguas termales han permitido ampliar el conocimiento sobre su origen, edad, composición fisicoquímica, condiciones de recarga y posibles mezclas, así como identificar los procesos hidrogeoquímicos que ocurren. Para ampliar dichos estudios, comúnmente, se hace uso también de los isótopos presentes en el agua como son el Deuterio ( $^2\text{H}$ ), el Oxígeno-18 ( $^{18}\text{O}$ ) y, en algunos casos, el Tritio (TU), los cuales ayudan a definir el origen y procesos que afectan al agua termal. Por otra parte, la utilización de diversos geotermómetros ha permitido estimar la temperatura de los focos de calor que provocan estas anomalías térmicas en el agua.

La temperatura de las aguas subterráneas depende de las condiciones climáticas y del gradiente geotérmico de la región en donde circula el agua subterránea (Doménico y Schwartz, 1998). De acuerdo a la temperatura se han establecido algunas clasificaciones, entre ellas se encuentra la definida por Urbani (1991) que denominó agua fría a aquella agua que posee una temperatura menor o igual a la temperatura ambiente media anual, agua tibia con una temperatura media de  $37^\circ\text{C}$ , agua caliente cuando varía entre  $37$  y  $60^\circ\text{C}$  y agua muy caliente entre  $60$  y  $100^\circ\text{C}$ . Schoeller (1962) propuso una clasificación de acuerdo a la temperatura media del aire ( $T_{\text{ma}}$ ) y la temperatura del suelo en que brotan el manantial ( $T_{\text{s}}$ ), y con base en ello se define el agua como hipotermal cuando  $T_{\text{agua}} < T_{\text{ma}} - 4^\circ\text{C}$  o  $T_{\text{agua}} < T_{\text{s}} - 2^\circ\text{C}$ ; ortotermal cuando  $T_{\text{agua}} = T_{\text{ma}} + 4^\circ\text{C}$  o  $T_{\text{agua}} = T_{\text{s}} + 2^\circ\text{C}$  e hipertermal cuando  $T_{\text{agua}} > T_{\text{ma}} + 4^\circ\text{C}$  o  $T_{\text{agua}} > T_{\text{s}} + 2^\circ\text{C}$ . Otros autores (Morell, 1995; Fagundo, 2004) retoman una clasificación propuesta por Castany (1971) en donde un agua fría presenta una temperatura menor de  $20^\circ\text{C}$ , hipotermal entre  $20$  y  $35^\circ\text{C}$ , mesotermal entre  $35$  y  $50^\circ\text{C}$  e hipertermal entre  $50$  y  $100^\circ\text{C}$ .

En las regiones donde hay un gradiente geotérmico elevado y existe un flujo de agua pueden desarrollarse sistemas geotérmicos de diferente temperatura, como ejemplo de ello en México se han identificado 918 sistemas geotérmicos de intermedia-baja temperatura con 2361 manifestaciones termales, de los cuales el 5% de los sistemas tienen temperaturas entre  $151$  y  $208^\circ\text{C}$ , el 40% entre  $102$  y  $151^\circ\text{C}$ , 50% entre  $60$  y  $102$

°C y el 5% de los sistemas tienen temperaturas entre 36 y 60 °C (Iglesias y Torres, 2003; Martínez-Estrella et al., 2005; Iglesias et al., 2011).

En México, se han realizado algunos estudios de sistemas hidrotermales de baja temperatura, como por ejemplo los de Siebe et al. (2007), Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrin, (2003, 2007), Martínez-Florentino et al. (2019), González-Guzmán et al. (2019), Jácome-Pérez et al. (2019) y Pérez-Martínez et al. (2020). Los estudios de estos sistemas, hasta el momento, se han centrado en la caracterización hidroquímica y en la evaluación geotermométrica, pero la gran mayoría de estudios se han centrado en regiones con alto potencial geotérmico.

De los estudios realizados sobre la geoquímica de aguas termales en México destaca el realizado por Bernand-Romero (2012); en el cual se aborda la presencia de elementos traza y tierras raras (REE) en las aguas termales del Cinturón Volcánico Transmexicano, desde los campos geotérmicos de Acozulco, Puebla, hasta la caldera de La Primavera, Jalisco. En este estudio también se expusieron datos de aguas termales cuyas temperaturas oscilan desde los 26°C del Lago Los Negritos (Michoacán), que reportaron altas concentraciones de As (1890 mg/Kg), Rb (233 mg/Kg) y Sr (493 mg/Kg), hasta los 97 °C en el manantial Los Hervores (Michoacán).

Siebe et al. (2007) estudiaron los manantiales termales ricos en CO<sub>2</sub> de Jungapeo, en el Estado de Michoacán, justo en el límite sur de la Faja Volcánica Transmexicana. Estas aguas se caracterizan por temperaturas moderadas (28 a 32 ° C), acidez leve (pH de 5.5 a 6.5), tasas de descarga relativamente altas, efervescencia de CO<sub>2</sub> gas, claridad del agua en el punto de descarga y precipitadas de hierro hidratado, óxidos de sílice y carbonatos. Los análisis químicos e isotópicos (Deuterio, Oxígeno-18 y Tritio) de muestras de agua y gas indican que el origen del agua meteórico y con relativamente poco tiempo de residencia (edades de agua de 7 a 25 años). Las aguas se caracterizan químicamente por concentraciones de SiO<sub>2</sub> moderadas, Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> casi igual a Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub> alto, Cl<sup>-</sup> moderado a bajo, F<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bajo, B alto, Li moderado, mientras que Br y As son bajos. En contraste, Fe + Mn es excepcionalmente alto. Las muestras de gas son ricas en CO<sub>2</sub> sin otros gases como H<sub>2</sub>S o H<sub>2</sub> y muy bajos contenidos de CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub>, lo que indica que los gases no se derivan de altas temperaturas. Los análisis de <sup>13</sup>C del CO<sub>2</sub> muestran que la mayor parte del CO<sub>2</sub> parece originarse en el manto, pero también parte del CO<sub>2</sub> podría originarse en la degradación térmica de la materia orgánica

presente en las rocas cretáceas subyacentes. Las relaciones  $^3\text{He}/^4\text{He}$  que indica que un porcentaje pequeño de He magmático está presente en los gases. En conclusión, estas aguas son la expresión superficial de un reservorio geotérmico de baja temperatura que se origina por los efectos combinados de un alto flujo de calor regional y (posiblemente) del calor remanente liberado de los cuerpos de magma de andesita basáltica subyacentes.

Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrin, (2003) en la zona geotérmica de Araró, en el Estado de Michoacán, concluyen que hay evidencias de que en el subsuelo existe un reservorio geotérmico con fluidos de tipo clorurado sódico, dimensiones limitadas a un conducto estrecho vinculado probablemente con la falla Araró-Zimirao y con temperaturas medias a altas (220 °C). Las evidencias indican también que es un sistema convectivo de líquido dominante con salinidad del orden de ppm y descarga rápida con escasa pérdida de calor.

Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrin, (2007), constatan en el subsuelo de la zona de Ixtlán de los Hervores, en el Estado de Michoacán, la existencia de un yacimiento geotérmico de tipo de zona de fractura ancha, que corresponde a un segmento de la falla Ixtlán-Encinal. Las manifestaciones termales corresponden a aguas neutras cloruradas-sódicas y sobresaturados en sílice en su punto de descarga. Estos fluidos forman depósitos superficiales de sínter, el cual ha contribuido a silicificar y endurecer los sedimentos lacustres, formando la capa sello del sistema geotérmico. En un pozo de exploración se encontró una asociación de minerales hidrotermales formada por laumontita + cuarzo + calcita + clorita/esmectita + pirita. Estos minerales se pueden formar por la interacción de fluidos hidrotermales en ebullición y rocas basálticas y andesíticas subalcalinas y calcoalcalinas, a temperaturas entre 125 y 225 °C, siendo estos fluidos diluidos por agua meteórica. Los minerales son típicos de la facies zeolítica del metamorfismo regional. El probable yacimiento geotérmico tiene temperaturas moderadas (máxima de 225 °C) y está restringido a la zona de fractura ancha. Un yacimiento de este tipo se puede aprovechar para generar energía eléctrica con plantas geotermoeléctricas convencionales y/o para usos directos.

González-Guzmán et al. (2019), estudian la composición geoquímica e isotópica de las aguas y gases del área termal de Los Geiseres (al norte de la Faja Volcánica Transmexicana) y su relación con la tectónica regional. El agua es del tipo Na-HCO<sub>3</sub>, con

temperaturas que oscilaban entre 48 y 98 °C y un pH de 6.8 a 9.3. Los valores de los isótopos estables ( $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$ ) se separan de la línea meteórica mundial y local lo que sugiere un fraccionamiento por pérdida de vapor. Los geotermómetros de solutos revelan una temperatura de alrededor de 164 °C. Los gases son una mezcla entre aire y  $\text{CO}_2$ . Los datos de isótopos de He y las proporciones de  $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  indican que el helio está dominado por un componente radiogénico con una contribución considerable del manto (hasta 20.8%). Como no hay volcanismo activo en esta zona, la presencia de He se explica mejor por el transporte de gases a través de fallas activas que alcanzan el límite corteza-manto. El modelo hidrogeoquímico conceptual involucra un acuífero a ~1000 m de profundidad, que se recarga con agua meteórica, con un gradiente geotérmico alto (~153 °C/km) y un flujo ascendente rápido a la superficie a lo largo de discontinuidades relacionadas con la tectónica regional de graben y horst.

Jácome-Pérez et al. (2019), analizaron las aguas termales de unos manantiales ubicados en las zonas de La Escalera y Agua Caliente-Tzitzio, en Michoacán. Ambas zonas termales están alojadas en rocas sedimentarias del Cretácico Tardío al Eoceno. Los sistemas geotermales están controlados por la interacción de las estructuras geológicas de la caldera volcánica de La Escalera, el anticlinal de Tzitzio y las intersecciones de las fallas normales NE-SW y E-W, que son fallas relacionadas con la extensión intra-arco de la Faja Volcánica Transmexicana. Estas aguas tienen temperaturas de descarga de 50 °C, valores de pH de 6.2 - 8.5 y son del tipo Na-Cl y Na- $\text{HCO}_3$ . Hay una importante desgasificación difusa de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ . Los análisis sugieren la presencia de un componente magmático que alimenta a ambas áreas. Los geotermómetros catiónicos solo se pueden aplicar a muestras del área de La Escalera, que presentan un equilibrio parcial y un amplio rango de valores de temperatura, entre 139 y 246 °C, que no es concluyente. Sin embargo, es posible inferir la presencia de un campo geotérmico de temperatura media-baja, por lo que la temperatura es probablemente superior 120 °C. Estos recursos geotérmicos de baja a media temperatura podrían ser empleados para la generación de energía utilizando centrales de ciclo binario y para uso directo en agricultura.

Pérez-Martínez et al. (2020), llevaron a cabo un reconocimiento del área geotermal de Atotonilco el Alto-Santa Rita, ubicada al noreste del graben de Chapala, Jalisco. El área de se encuentra en el sector occidental del arco continental neógeno-cuaternario de la Faja Volcánica Transmexicana. El estudio tuvo como objetivo evaluar las características

hidrogeoquímicas del acuífero y su contexto geológico. Se recogieron muestras de agua de pozos, manantiales y un spa. El agua termal tenía un pH neutro a básico (7–8.6), con alta conductividad eléctrica (CE) (216–870  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) y sólidos disueltos totales (SDT) (142–575 mg/L). El agua fría tenía un pH ligeramente ácido a neutro (6-7) y rangos más altos de CE y SDT que el agua termal (419–943  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 277–623 mg/L, respectivamente). Se identificaron tres grupos de agua: aguas poco profundas con un componente meteórico, una mezcla de diferentes tipos de agua y agua termal. Los procesos que tienen lugar dentro del acuífero incluyen intercambio iónico, alteración de silicatos y mezcla. Se detectó un enriquecimiento anómalo de  $^{18}\text{O}$  en el manantial termal y aguas de pozo. Los resultados sugieren la presencia de un sistema hidrotermal con características semi-neutras a alcalinas de los fluidos geotérmicos. La temperatura del reservorio puede clasificarse como intermedia (entre 80 y 160 °C). Se trataría de un sistema convectivo no magmático de dominio extensional debido a las diferentes velocidades de retroceso de las placas de Cocos y Rivera. La distribución de las manifestaciones hidrotermales está controlada por un sistema de fallas NW -SE y el cruce de fallas ENE – WSW y E – W que enmarcan el graben de Chapala. La fuente de calor, probablemente, se origina por un adelgazamiento de la corteza terrestre debido a la tectónica extensional.

En el caso concreto del Estado de México se han inventariado 15 manantiales termales, los cuales se localizaron en los municipios de Tejupilco (1), Ixtapan del Oro (2), Apaxco (1), Sultepec (1), Temascalcingo (2), Tonicaco e Ixtapan de la Sal (8), siendo este último el sistema hidrotermal más estudiado (Paredes, 2014; Martínez-Florentino, 2015).

Martínez-Florentino et al. (2019), realizaron una caracterización hidroquímica de los manantiales termales y no termales de Ixtapan de la Sal y Tonicaco. Para esta región se propone un modelo conceptual que se basa en la existencia de un flujo de agua subterránea regional, con una zona de recarga localizada en las faldas del volcán Nevado de Toluca, que se calienta a cierta profundidad por efecto del alto gradiente geotérmico y de la actividad tectónica, y que se mezcla, posiblemente, con una salmuera geotérmica cuyas características se podrían asimilar a la salmuera del campo geotermal de Los Azufres (González-Partida et al., 2005). En la trayectoria de este flujo, desde la zona de recarga hasta su descarga a través de fallas, se puede producir la mezcla con aguas subterráneas de reciente infiltración que provocan procesos de mezcla y dilución.

## 1.2. HIDROQUÍMICA DE LAS AGUAS TERMALES

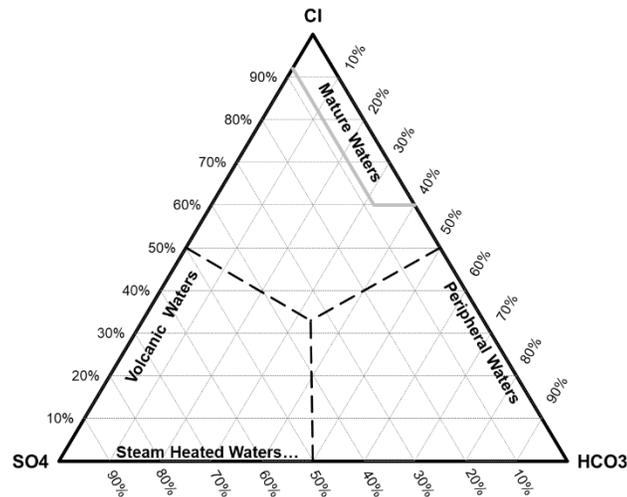
Dentro de las aguas naturales, se encuentran aquellas denominadas aguas termales, las cuales se distinguen del resto de las aguas por sus características en cuanto a temperatura, composición química y origen (Sánchez, 2000). El origen del agua en los sistemas hidrotermales es, en gran proporción, agua de origen meteórico (proveniente de la superficie) y, en menor proporción, agua de origen magmático (agua que se libera junto con otros fluidos de un magma). También puede haber una mezcla con agua connata (atrapada en los poros de la roca), con agua metamórfica y con agua marina (Custodio y Llamas, 1983; Morell et al., 2008; Cappaccioni et al., 2011; Sanliyüksel y Baba, 2011). Desde el punto de vista hidroquímico, el criterio de distinción entre el agua termal y la que no lo es, es su quimismo, el cual refleja la historia evolutiva del agua (Morell, 1995; Fagundo et al., 2004), que se caracteriza por la presencia de diversos elementos como son F<sup>-</sup>, Li, As, Ba y B, que normalmente están en bajas concentraciones pero en este tipo de aguas pueden alcanzar varios mg/L (Han et al., 2010; Orchamanea et al., 2015).

Existen distintos métodos para el estudio de las aguas termales, siendo el más común la evaluación de su composición química, la cual incluye los constituyentes mayoritarios, minoritarios y traza.

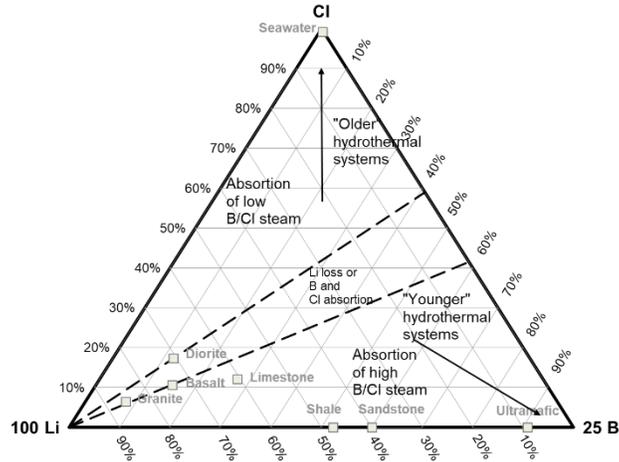
Hay métodos donde se abordan el estudio de los elementos conservativos que son aquellos elementos químicos que, una vez presentes en los fluidos, no interactúan con otras fases por ser químicamente inertes bajo ciertos rangos de condiciones termodinámicas. Suelen mantenerse constantes sus proporciones al sufrir dilución o ebullición. Algunos de estos elementos pueden ser Cl, Li, B y Cs (Nicholson, 1993). Además, están los elementos no conservativos que corresponden a especies químicamente reactivas, que responden a cambios del ambiente en que se encuentran. Las reacciones que controlan la presencia de estos elementos dependen de parámetros tales como la composición, temperatura y presión por lo que, estudiados de la manera adecuada, pueden proveer información de gran calidad respecto a las características de los fluidos geotérmicos en profundidad y los procesos que los han afectado (Giggenbach, 1991, Aravena, 2012).

Por otro lado, existen clasificaciones que se aplican para el estudio de fluidos geotermales. Estas clasificaciones permiten interpretar los procesos que ha sufrido el fluido geotermal en su ascenso. Esta clasificación se puede realizar con base, por ejemplo, en el diagrama ternario de iones mayoritarios (Cl-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>) de Giggenbach (1988) que ayuda a definir los procesos que ha sufrido el fluido geotermal en su ascenso y también su origen (Figura 1.1). Las aguas cloruradas neutras (*mature waters*) indican fluidos geotermales bien equilibrados debido a que el ascenso rápido de los fluidos permite retener la composición química original de éste. Estos fluidos, en su circulación a través del medio geológico, se pueden mezclar con aguas meteóricas subterráneas ricas en bicarbonato, por lo que se enriquecen en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, y quedan representados en la denominada zona de aguas periféricas del triángulo (*peripheral waters*). Por otro lado, se define la esquina o zona de las aguas sulfatadas, las cuales comúnmente se encuentran en sistemas geotermales volcánicos (Truesdell, 1991), donde la acidez es causada por HCl y/o HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, generando un pH≈2; sin embargo, a altas temperaturas estas aguas son casi neutras.

También es posible emplear el diagrama ternario de elementos conservativos (Li-Cl-B) (Figura 1.2), el cual sirve para diferenciar si los fluidos tienen diversos orígenes o bien un único origen, así como procesos de interacción con rocas diversas e interacciones con fase vapor (Giggenbach y Gouge, 1989).



**Figura 1.1.** Diagrama ternario de iones mayoritarios (Cl-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>) (Giggenbach, 1988)



**Figura 1.2.** Diagrama ternario de elementos conservativos (Li-Cl-B) (Giggenbach y Gougle, 1989)

### 1.3. ISÓTOPOS AMBIENTALES DEL AGUA

Un elemento químico posee un determinado número de protones, pero puede variar en el número de neutrones; los átomos con el mismo número de protones y diferente número de neutrones se llaman isótopos (Custodio y Llamas, 1983). En la naturaleza los isótopos más abundantes son los del Hidrógeno, Carbono, Oxígeno, Nitrógeno y Azufre (Freeze y Cherry, 1979).

De los elementos que conforman la molécula del agua, el Hidrógeno existe en tres formas:  $^1\text{H}$  (Hidrógeno o Protio), que constituye la mayor parte del hidrógeno natural 99.984%;  $^2\text{H}$  (Deuterio-D), siendo un isótopo estable, y  $^3\text{H}$  (Tritio-T), que es un isótopo radioactivo que existe en pequeñas cantidades (hasta 10-15 T/H). El Oxígeno presenta tres isótopos estables:  $^{16}\text{O}$  que representa el 99.76% del oxígeno natural,  $^{17}\text{O}$  que sólo existe en diminutas cantidades y  $^{18}\text{O}$  que es el isótopo más abundante después del  $^{16}\text{O}$  en concentración (Custodio y Llamas, 1983).

Las técnicas isotópicas se han aplicado en hidrología e hidrogeología a nivel mundial durante más de 50 años, constituyéndose en una herramienta muy valiosa para la investigación y la solución de problemas relacionados con el medio ambiente y la ingeniería (Fontes, 1986; Gonfiantini, 1986). La utilización de los isótopos estables del agua,  $^2\text{H}$  y  $^{18}\text{O}$ , tiene como objetivo identificar el origen del agua subterránea (meteórico,

agua marina, fósil, magmática y metamórfica), localizar zonas de recarga, distinguir aguas con una composición química similar, determinar el tiempo de infiltración e identificar los sistemas de flujo y los procesos de interacción agua-roca que ocurren en el acuífero, ya que son trazadores ideales porque son parte de la molécula de agua y no reaccionan como otros elementos disueltos en el agua (Fontes, 1986; Dickinson et al., 2006; Appelo y Postma, 2007; Valenzuela 2013).

Debido a la dificultad de medir cantidades o concentraciones reales de isótopos en una muestra se emplean relaciones del isótopo más abundante de un elemento dado con respecto a un estándar cuya relación entre los dos isótopos sea conocida (Kehew, 2001). La composición isotópica del agua es expresada por comparación con la composición isotópica del agua del océano. Para ello se emplea una muestra de agua del océano llamada *Standar Mean Ocean Water*, SMOW, y las unidades utilizadas son ‰ a partir del SMOW, y se representa por  $\delta^2\text{H}$  para el Deuterio y por  $\delta^{18}\text{O}$  para  $^{18}\text{O}$ .

En 1961, Harmon Craig descubrió que los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  en aguas naturales se correlacionan a escala global. La línea global de agua meteórica mundial está expresada por la ecuación 1.1:

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \text{‰} \quad \text{Ecuación 1.1}$$

La línea de Craig tiene una aplicación global y es una aproximación de muchas líneas meteóricas locas o regionales, las cuales difieren de la línea global debido a la variación de los parámetros climáticos y geográficos. Con base en esta línea se observa que las aguas empobrecidas isotópicamente están asociadas con regiones frías y las aguas enriquecidas con regiones calientes (Kehew, 2001; Fetter, 2001).

Para la región de la Faja Volcánica Transmexicana, específicamente para la Cuenca de México y áreas próximas, existe un estudio sobre la composición de  $^2\text{H}$  y  $^{18}\text{O}$  de las precipitaciones, aguas superficiales y aguas subterráneas que permitió definir una línea de agua meteórica regional (o local), la cual se describe con la ecuación 1.2 (Cortés et al., 1997):

$$\delta^2\text{H} = 7.97 \delta^{18}\text{O} + 11.03 \text{‰} \quad \text{Ecuación 1.2}$$

El uso de los datos isótopos de oxígeno e hidrógeno presentes en aguas termales ha permitido definir el origen del agua termal, los procesos de mezcla entre aguas de esta

naturaleza y de reciente infiltración, además de asociar las características de los sistemas termales con las de las formaciones geológicas (Chandrajith et al., 2013; Morales et al., 2016).

#### **1.4. GEOTERMÓMETROS**

Los geotermómetros son herramientas de bajo costo que se usan tanto para estimar la temperatura mínima del último equilibrio de los sistemas termales como para describir los principales procesos geoquímicos que ocurren en el interior de los reservorios, como puede ser los procesos de ebullición y de disolución, por ejemplo (El-Naqa y Abu Zeid, 1993; Torres et al., 1993; Arnórsson, 2000a, 2000b; Díaz-González, 2008). Estos geotermómetros se pueden clasificar en función de si están basados en datos experimentales o en datos empíricos. Los de naturaleza empírica son ecuaciones analíticas fundamentadas en bases de datos construidas con mediciones de temperatura y de composición química de fluidos muestreados en pozos o manifestaciones termales (Fournier, 1979; Nieva y Nieva, 1987; Verma y Santoyo, 1997).

Los geotermómetros experimentales se basan en experimentos de solubilidad de minerales (Fournier y Potter II, 1982; Pope et al., 1987; Mariner et al., 1993), en datos calorimétricos (Arnórsson y Stefánsson, 1999) o en estudios de interacción roca-agua en condiciones de equilibrio químico y termodinámico (Benjamin et al., 1983; Giggenbach, 1988; Grigsby et al., 1989; D'Amore y Arnórsson, 2000; Zheng et al., 2002).

Los geotermómetros también se pueden clasificar en tres grupos: i) geotermómetro de agua o soluto, ii) geotermómetro de gas o vapor y iii) geotermómetro de isótopos. Los geotermómetros de agua y de vapor, generalmente se asocian y se denominan geotermómetros químicos.

Los geotermómetros acuosos pueden ser clasificados en dos grupos (Fournier, 1991), los que se basan en la variación de la solubilidad de un mineral individual dependiente de la temperatura, y los que se basan en la dependencia que existe entre la temperatura y el intercambio catiónico que fija las razones de ciertos componentes disueltos (Berrios, 2015).

Para poder hacer uso de los geotermómetros se requiere que se cumplan los siguientes aspectos:

- a) Las reacciones agua-roca en función de la temperatura fijan la cantidad o cantidades de elementos disueltos en el agua.
- b) Existe un suministro adecuado de todos los reactivos.
- c) La reacción alcanza el equilibrio en el reservorio.
- d) No ocurre un reequilibrio de los constituyentes después de que el agua sale del acuífero donde se realizó la última interacción agua-roca.
- e) No ocurre mezcla entre aguas diferentes ni dilución durante la circulación del agua hacia la superficie o si la hay es posible la evaluación de los resultados de la mezcla.

Entre los geotermómetros de soluto más frecuentemente utilizados están los geotermómetros de  $\text{SiO}_2$ , y los que consideran los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  y  $\text{Li}^+$  (Fournier, 1979; Fournier y Truesdel, 1973; Verma y Santoyo, 1997; Vázquez-Morales, 2010).

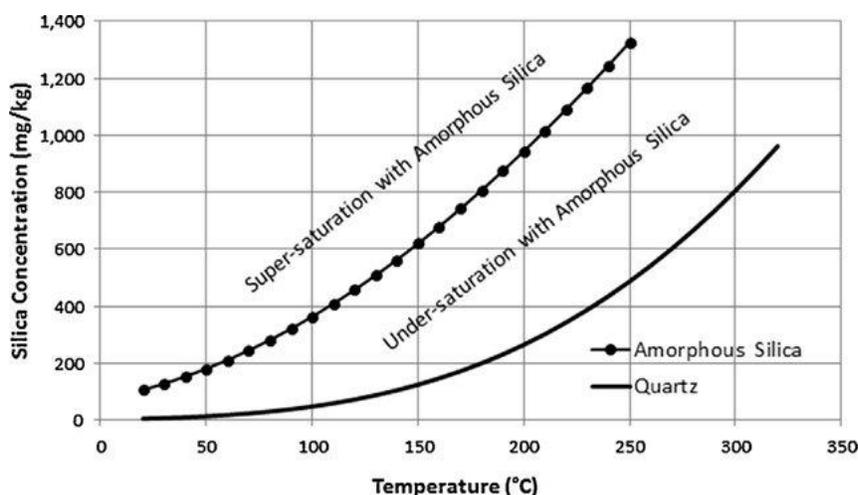
#### **1.4.1. Geotermómetros de sílice**

Uno de los geotermómetros más utilizado es el de sílice, que es un geotermómetro acuoso basado en que la solubilidad de la sílice aumenta en función de la temperatura y la presión, y estima la última temperatura de equilibrio (Fournier, 1991). Las principales características para tener en cuenta es que la sílice disuelta no sufre el efecto del ion común, la formación de complejos o la pérdida de componentes volátiles. Además, la sílice es un componente esencial de muchas rocas, por lo que la suposición de que existe abundante material silíceo por disolver es válida.

La solubilidad de los minerales de sílice es controlada principalmente por la temperatura a menos de 340 °C (Fournier 1991). La dependencia de la solubilidad de la sílice respecto a la temperatura fue descrita por Fournier (1973) y explica la existencia de diferentes curvas de equilibrio mineral dependiendo de la fase mineral que controla la solubilidad de la sílice. Para temperaturas menores a 120°C, la sílice amorfa es la fase considerada, para temperaturas superiores a 120° se consideran las fases de cuarzo y calcedonia, en donde la precipitación de una de estas fases depende de factores tales como la temperatura, tiempo de residencia y composición del fluido. Finalmente, para temperaturas superiores a los 180°C el cuarzo es la fase que controla la solubilidad (Figura 1.3).

Las ecuaciones que permiten la estimación de la temperatura del reservorio con los geotermómetros de sílice se presentan en el capítulo de materiales y métodos.

Un punto a tener en cuenta de utilizar este geotermómetro es que cuando se produce un efecto de ebullición, se produce una pérdida de vapor que provoca un enriquecimiento de las fases líquida en sus componentes no volátiles. Este efecto aumenta la concentración de sílice generando una sobrestimación de la temperatura. Por el contrario, si se produce un efecto de dilución por un proceso de mezcla, hay una subestimación de la temperatura provocada por la disminución de la concentración.



**Figura 1.3.** Gráfica donde se representa la dependencia de la solubilidad del cuarzo y de la sílice amorfa con respecto a la temperatura (Fournier and Rowe, 1977; Fournier, 1986).

#### 1.4.2. Geotermómetros de cationes

Entre los geotermómetros que se basan en la dependencia de la temperatura del intercambio catiónico se encuentran: Na/K (Ellis y Mahon, 1967; Fournier, 1979; Arnórsson et al., 1983), K<sup>2</sup>/Mg, Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973), Na-K-Ca corregido por Mg (Fournier y Potter II, 1973), Na/Li y Mg/Li (Nieva y Nieva, 1987). Las ecuaciones de estos geotermómetros para la estimación de las temperaturas se detallan en el capítulo de materiales y métodos.

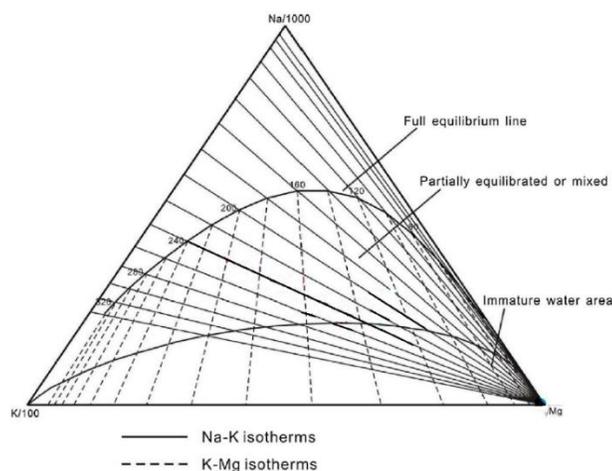
Uno de los geotermómetros más empleados es el **Na/K**, el cual emplea una relación de iones en lugar de las concentraciones de una sola especie química como la sílice y, por lo tanto, es menos probable que sea afectado por pérdidas de vapor y/o dilución. White (1965) y Ellis (1970) postularon que las concentraciones de Na/K eran controladas por

las reacciones de intercambio entre los minerales y el fluido hidrotermal, siendo estas reacciones lentas por debajo de los 300°C. Estas reacciones de intercambio afectan a la albita y al feldespato potásico. Este geotermómetro tiende a estimar temperaturas mayores que los geotermómetros de sílice, debido a que se reequilibra más rápido, por lo cual sirve para estimar temperaturas sistemas geotermales más profundos (Díaz-González, 2008).

Evidencias posteriores indicaron que, en aguas ricas en  $\text{Ca}^{2+}$  y salmueras geotérmicas, este geotermómetro no permitía estimar una temperatura razonable. Además, la relación Na/K puede ser modificada con respecto a la solución original del fluido por las reacciones de intercambio iónico con los minerales arcillosos (White, 1970; Weissberg & Wilson, 1977; Vázquez-Morales, 2010). La aplicación de este geotermómetro suele sobrestimar la temperatura en sistemas geotermales con temperaturas menores de 150°C o en aguas de mezcla.

El geotermómetro de  **$\text{K}^2/\text{Mg}$**  es un buen indicador de la temperatura de equilibrio del sistema debido a que el  $\text{Mg}^{2+}$  disminuye su concentración en el agua al aumentar la temperatura, ya que se incorpora a los minerales de alteración. Este geotermómetro es empleado en un rango de temperatura de 120-140°C, temperatura para la cual se produce un rápido reequilibrio cerca de la superficie y en donde el  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  disueltos no han alcanzado el equilibrio roca-fluido (Nicholson, 1993; D'Amore y Arnórsson, 2000).

Adicionalmente existe el **triángulo de Na-K-Mg** (Giggenbach, 1988). Este diagrama se definió para evitar los problemas de evaluar por separado, en términos prácticos, el geotermómetro  $\text{K}^2/\text{Mg}$  que proporciona indicios de la temperatura del reservorio a una escasa y mediana profundidad, así como para trayectorias de flujo de agua relativamente cortas, y, por otro lado, el geotermómetro de Na/K que indica temperaturas de reservorios más profundos (Giggenbach, 1988; Mendrinos et al., 2010). Este triángulo permite la evaluación simultánea de los efectos de la disolución de roca y del equilibrio en el sistema. Además, facilita la evaluación de la fiabilidad de las estimaciones de la temperatura de equilibrio y el manejo de muchas muestras simultáneamente (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Triángulo de Na-K-Mg (Giggenbach, 1988)

En referencia a la determinación del grado de equilibrio del sistema, en el triángulo Na-K-Mg se definen varios sectores; el sector de aguas inmaduras lo que indica que el agua y la roca no alcanza un equilibrio, o bien se produce una mezcla entre aguas de diferentes orígenes (Mohammadi et al., 2010), el sector en el que se define un equilibrio parcial y el sector del equilibrio total. Si las muestras no están en equilibrio no es posible aplicar geotermómetros basados en estos cationes.

Fournier y Truesdell (1973), propusieron el geotermómetro de **Na-K-Ca** para aguas con altas concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$ , el cual considera el equilibrio químico entre los feldespatos de Na-K y la transformación de los aluminosilicatos cálcicos a calcita. La principal ventaja de este geotermómetro Na-K-Ca en comparación con el geotermómetro de sílice, y especialmente con el geotermómetro Na/K, es que permite obtener valores de temperatura para aquellas aguas que no están equilibradas o que son ligeramente termales. Hay que considerar que la pérdida de  $\text{CO}_2$  por ebullición (que causa la precipitación de calcita) puede limitar su uso ya que implica la estimación de una temperatura más alta al disminuir la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  disuelto (Karingithi, 2009).

Más tarde Fournier y Potter (1979), notaron que, al aplicar este geotermómetro en aguas enriquecidas con  $\text{Mg}^{2+}$ , se estimaban temperaturas relativamente altas, por lo propusieron una corrección con base en la presencia de Mg. El geotermómetro de **Na-K-Ca corregido por Mg** se emplea en aquellas aguas geotérmicas salinas que no sufren procesos de mezcla y con alto contenido de  $\text{Mg}^{2+}$  disuelto, o bien cuando la temperatura

del sistema geotérmico es  $<180$  °C. Es aplicado usualmente en sistemas de baja temperatura, pero también tiene la limitante de que es necesario considerar la posible pérdida de  $\text{Ca}^{2+}$  por precipitación (Karingithi, 2009).

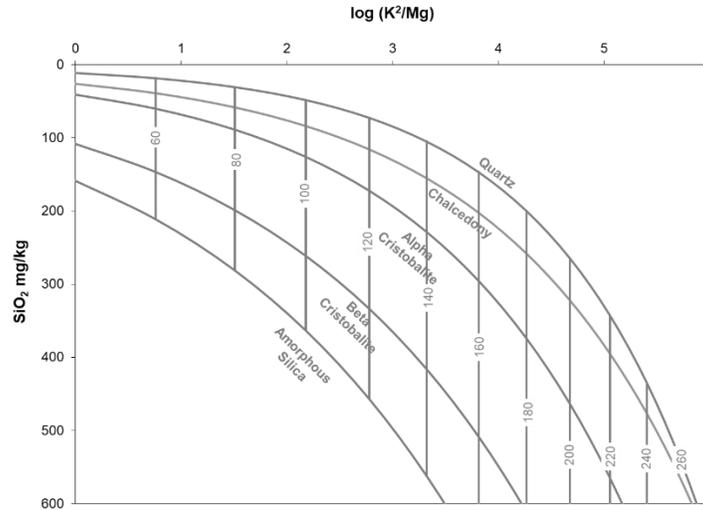
#### **1.4.3. Geotermómetros de Na/Li y Li/Mg**

La ocurrencia de litio como un elemento común en la mayoría de las aguas termales es conocida y discutida por White (1957). En estudios posteriores, Ellis y Wilson (1960), propusieron que una baja proporción de Na/Li está relacionada con zonas de alta temperatura. Posteriormente, Kharaka y Mariner (1989) propusieron una ecuación geotermométrica la cual no está afectada por la salinidad del fluido. Este geotermómetro se basa en el equilibrio de las reacciones de intercambio catiónico con arcillas y zeolitas. Se supone que la relación es constante a medida que el fluido asciende desde el reservorio hasta la superficie. Sin embargo, durante el enfriamiento, un cierto porcentaje de Li puede perderse de la solución e incorporarse a los minerales de alteración (Fouillac y Michard, 1981).

El geotermómetro de Li/Mg tiene el mismo campo de aplicación que el de  $\text{K}^2/\text{Mg}$  (Kharaka y Mariner, 1989).

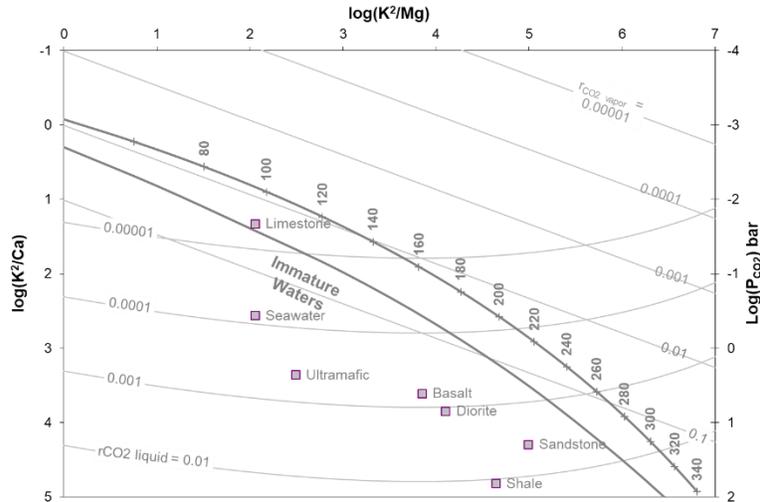
Como se observa, existe una gran cantidad de geotermómetros desarrollados por lo cual es necesario analizarlos cuidadosamente y elegir los que se adapten mejor a las condiciones del sistema, los que correspondan a las fases minerales que se consideran en equilibrio y los que sean congruentes con el entorno geológico.

También existen una serie de representaciones gráficas con base en geotermómetros que se utilizan para establecer el grado de aplicación de dichos geotermómetros. Un ejemplo es el gráfico de la figura 1.5 (Giggenbach y Goguel, 1989). Este diagrama representa el geotermómetro K-Mg vs la concentración de sílice. El gráfico usa el geotermómetro de calcedonia, que es más apropiado que el geotermómetro de cuarzo para aguas con baja temperatura. Al comparar estos dos geotermómetros de baja temperatura, aumenta la confianza en los resultados de temperatura obtenidos si ambos coinciden. Si no existe esta coincidencia podrían deberse a efectos de la dilución con otra agua, equilibrio con sílice amorfa, o quizás algún efecto residual de una zona ácida.



**Figura 1.5.** Gráfico donde se representa geotermómetro K-Mg vs la concentración de sílice (Giggenbach y Goguel, 1989)

En la figura 1.6 se yuxtapone geotermómetro  $K^2/Mg$  con el valor de la parcial presión de  $CO_2$  ( $P_{CO_2}$ ). Este gráfico se basa en el equilibrio entre el feldespato potásico, la calcita y la mica potásica en un lado y el  $Ca^{2+}$  y  $K^+$  disueltos en el otro. Giggenbach y Goguel (1989) se refieren a este gráfico como un "geoindicador" en lugar de un geotermómetro. El propósito del gráfico es determinar la  $P_{CO_2}$  a la última temperatura de equilibrio del agua con la roca, con base en el geotermómetro  $K^2/Mg$ . En este caso se asume que los valores de  $P_{CO_2}$  representa el equilibrio entre calcita y las otras fases minerales. Los valores de  $P_{CO_2}$  fuera del campo de "formación de calcita" solo puede ser interpretado cualitativamente. Si este es el caso, este gráfico solo serviría si el fluido está en equilibrio con la calcita en el subsuelo.



**Figura 1.6.** Gráfico donde se representa geotermómetro  $K^2$ -Mg y  $K^2$ /Ca vs  $P_{CO_2}$  (Giggenbach y Goguel, 1989)

### 1.5. ÍNDICE DE SATURACIÓN Y EQUILIBRIO MULTIMINERAL

La disolución de un mineral está controlada por la actividad iónica ( $Q$ ) y la constante de equilibrio termodinámica de cada mineral ( $K$ ). Las constantes de equilibrio son dependientes tanto de la temperatura como de la presión, aunque en el rango de presión en que ocurren los sistemas geotermales (0-200 bar) esta variable tiene un efecto muy limitado (Gendenjamts, 2003). Si se tiene en cuenta que cualquier reacción que está en equilibrio tiene una energía libre igual a cero, entonces  $Q=K$  y el índice de saturación mineral, definido como  $\log(Q/K)$ , es igual a 0 (Reed y Spycher, 1984).

Por lo tanto, en un gráfico  $\log(Q/K)$  vs. Temperatura, los valores del índice de saturación de todos los minerales que están en contacto con la solución van a converger a 0 a una misma temperatura si se alcanza el equilibrio. Esta temperatura corresponderá a la temperatura más probable del reservorio o acuífero origen de los fluidos geotermales. Cuando existen condiciones de desequilibrio, como podría ser el caso de mezcla de aguas, dilución, efectos de ebullición y separación de fases, esto se traduce en una fuerte dispersión de las curvas  $\log(Q/K)$  (Pang & Reed, 1998).

Para el estudio del equilibrio multimineral, en el que se consideran varios minerales y su índice de saturación para diferentes temperaturas, se deben elegir aquellos minerales

que se forman debido a la alteración hidrotermal y que concuerde con la geología de la zona o que se den en sistemas geotérmicos de forma general, y en especial aquellos que se formarían en un contexto geológico similar (Tole et al., 1993).

Entre los minerales que siempre deben ser considerados se encuentran el cuarzo, la calcedonia, feldespatos alcalinos (albita y microclina), y calcita. También se pueden considerar a la anhidrita, fluorita, zeolitas, esméctica, clorita, wakarita, prenita, epidota y mica.

Hay que tener en cuenta que el equilibrio termodinámico entre las fases minerales y el fluido geotermal sería suficiente para interpretar este equilibrio multimineral como un geotermómetro válido, pero procesos secundarios como son los de desgasificación de CO<sub>2</sub>, ebullición, dilución, mezclas de aguas y enfriamiento conductivo, entre otros, alteran la química del fluido en su ascenso lo que conlleva a interpretaciones incorrectas (Fournier y Truesdell, 1974; Arnórsson, 1983; Benavente, 2010). Pero si se considera un ascenso simple (sin dilución, ni ebullición en el subsuelo), se puede obtener una temperatura de equilibrio entre el fluido y las asociaciones de minerales de alteración que se encuentran a profundidad (Reed y Spycher, 1984).

## **1.6. MODELOS DE MEZCLA BASADOS EN LA ENTALPÍA**

Los modelos de mezcla son una herramienta efectiva en todas las etapas del estudio geotérmico. Entre los modelos más empleados están los diagramas de Entalpía-Cloruro, Entalpía-Sílice y Carbonato-Sílice/Cloruro.

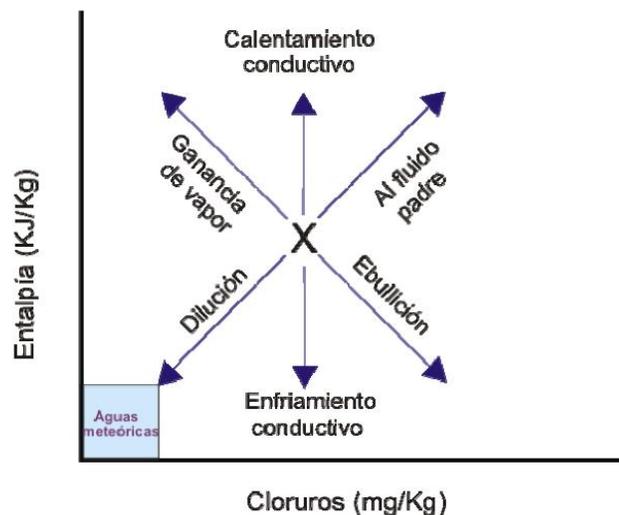
### **a) Modelo Entalpía-Cloruro**

Este tipo de diagrama es muy útil para definir tendencias en los procesos que ocurren en el subsuelo, tales como dilución, ebullición, enfriamiento y calentamiento conductivo, así como para detectar interrelaciones entre pozos o manantiales en un campo geotérmico.

Del mismo modo, son utilizados para determinar la temperatura y salinidad de los fluidos del reservorio o fluidos parentales y revisar los resultados obtenidos por medio de geotermometría. Ese tipo de análisis es particularmente útil cuando las aguas termales se han mezclado o reequilibrado en un reservorio (Nicholson, 1993).

Las direcciones y tendencias de los procesos que actúan sobre un determinado fluido geotérmico que aparecerían en un diagrama entalpía-cloruro se observan en la figura 1.7 (Nicholson, 1993). Los procesos que pueden ocurrir se describen a continuación:

- Dilución: proceso mediante el cual las aguas de origen geotérmico se mezclan y diluyen con aguas meteóricas, provocando que la temperatura y la concentración de los compuestos disminuyan de manera proporcional.
- Ebullición: las aguas termales pierden vapor, disminuye la temperatura y la entalpía y se incrementa la concentración de cloruro. Cuando las aguas se enriquecen en vapor, la entalpía aumenta mientras que la concentración de cloruro disminuye.
- Calentamiento conductivo: los fluidos son calentados al entrar en contacto con rocas de mayor temperatura. En este proceso, el sistema de mayor temperatura (roca almacenadora) tiende a ceder energía al fluido de menor temperatura para tratar de llegar a un equilibrio térmico por medio del proceso de conducción. Cuando esto ocurre no existe variaciones químicas, sino térmicas.
- Enfriamiento conductivo: este proceso es el proceso inverso al calentamiento conductivo y ocurre cuando el agua de origen geotérmico fluye a través de rocas con menor temperatura que la del fluido, por lo cual se enfría gradualmente al transferir calor a la roca por medio de conducción.



**Figura 1.7.** Direcciones y tendencias de los procesos subterráneos (Modificado por Gutiérrez-Cirlo, 2010; de Nicholson, 1993)

### **b) Modelo Entalpía-Sílice**

En el caso del diagrama Sílice-Entalpía, este proporciona una técnica simple de estimar la temperatura del agua termal cuando hay procesos de mezcla, puesto que la concentración de sílice se encuentra regulada por la temperatura (IGME, 1985). Este modelo maneja las aguas mixtas que han sufrido ebullición y las que no por separado, al contrario que el modelo de mezcla de Cloruro-Entalpía.

Para su aplicación es necesario cumplir tres supuestos básicos:

- No hay pérdida de calor después de la mezcla.
- La solubilidad del cuarzo controla el contenido de sílice del fluido del reservorio.
- No hay precipitación o disolución de sílice una vez que el fluido geotermal ha dejado del reservorio (antes o después de una mezcla).

Se tiene que hacer una selección cuidadosa de los manantiales (alta temperatura, gran caudal) para reducir algún error en el primer supuesto. También pueden surgir problemas cuando se trata de un sistema de entalpía muy alto ( $>275^{\circ}\text{C}$ ) ya que el cuarzo precipita rápidamente (Nicholson, 1993).

Este modelo implica el uso del geotermómetro de sílice que es un indicador químico fiable de la temperatura de un yacimiento cuando los sistemas tienen un alto contenido en sílice. En el diagrama se representa la sílice disuelta en relación con la entalpía del agua líquida en equilibrio con el vapor. Para simplificar el procedimiento se representa la entalpía en calorías.

### **c) Modelo Carbonato-Sílice/Cloruro**

Adicionalmente a los modelos de mezcla de Entalpía-Cloruro y Entalpía-Sílice, Arnórsson (1985) propuso el modelo Carbonato-Sílice/Cloruro. Este emplea la relación entre la sílice disuelta y el carbonato total (expresado como  $\Sigma\text{CO}_3$ ) en sistemas de alta temperatura, y es útil para estimar la temperatura del yacimiento donde la mezcla evita la ebullición.

Este modelo es un complemento útil para los diagramas de Entalpía-Cloruro y Entalpía-Sílice, y merece más consideración de la que ha recibido. Para obtener resultados significativos es esencial que las aguas de descarga se muestreen cuidadosamente para evitar la contaminación con el dióxido de carbono atmosférico, y se analicen con

precisión para asegurar que se hacen correcciones para otros ácidos débiles presentes (Arnórsson, 1985).

### **1.7. ESQUEMA CONCEPTUAL DE SISTEMAS HIDROTERMALES**

Un esquema conceptual (EC) es una serie de hipótesis y suposiciones que ofrecen una versión simplificada de la realidad, que integra la información geológica, hidrológica, hidrodinámica, hidráulica, hidroquímica e isotópica para ilustrar los procesos y flujos de agua de carácter regional, intermedio y local (Vélez et al., 2014).

Un EC debe ser dinámico en la medida en que se actualice la información de las variables hidrogeológicas de cantidad y calidad, y los valores de descarga y recarga (natural e inducida) a partir de un monitoreo permanente y sistemático que dé cuenta de la dinámica e interrelaciones con el medio físico, por lo tanto, a medida que se obtenga más información, se debe de evaluar y ajustar (Expósito, 2012).

Estos esquemas permiten abordar más fácilmente, entre otros aspectos, la identificación de las zonas de recarga, tránsito y descarga del agua termal y la relación con otros tipos de aguas. De esta forma, se representa la circulación del agua de recarga local, que generalmente es de origen meteórico, y que reacciona con las rocas con las que tienen contacto durante su circulación cambiando así sus propiedades químicas. Por otro lado, es indispensable tomar en cuenta la escala regional del flujo del agua, ya que es este flujo el que suele alimentar las áreas geotérmicas (Gibson y Hinman, 2013). Por medio de fallas o fracturas, el agua termal asciende a la superficie y, durante este ascenso a la superficie, el agua mantiene sus propiedades térmicas y químicas, pero llega a un punto en que al variar las condiciones de presión y temperatura el agua entra en reequilibrio cambiando sus propiedades (Asfin et al., 2014).

Un esquema conceptual de un sistema hidrotermal puede ayudar a determinar: las zonas de recarga, la presencia de diferentes tipos de aguas, las rutas de ascenso del agua asociadas a un posible sistema de fallas y fracturas, la interacción con el agua meteórica, así como los procesos hidrogeoquímicos que tienen lugar como consecuencia de los cambios de presión y temperatura durante el ascenso del agua termal (Pasvanoglu, 2013).

## CAPÍTULO 2 ZONA DE ESTUDIO

### 2.1. RASGOS GENERALES

El Estado de México se localiza al centro sur de la República Mexicana, dentro de los paralelos 19°25' y 20°20' de latitud Norte y los meridianos 98°30' y 100°30' de longitud Oeste.

Entre la variedad de climas que se presentan en el Estado de México, predomina sobre todo el templado o mesotérmico. Las temperaturas medias anuales en el sureste son mayores a 20°C, en tanto que en el centro y norte se encuentran por debajo de los 13°C. La precipitación media anual oscila entre 600 y 1800 mm. El clima templado se concentra en los valles altos de la parte norte, centro y este del estado. Sigue en importancia, por su influencia y extensión, el clima semifrío, que se encuentra distribuido en regiones del centro y este, principalmente en las cercanías de la ciudad de Toluca. En menor grado, se encuentra los climas cálido y semicálido, los cuales se localizan en el extremo sur, en los límites con el Estado de Guerrero. El clima frío rige en algunas zonas como son en los volcanes Nevado de Toluca, Iztaccihuatl y Popocatepetl.

Desde el punto de vista geológico, el Estado de México está comprendido por tres provincias geológicas: a) Complejo Orogénico Guerrero-Colima, b) Plataforma de Morelos y c) Faja Volcánica Transmexicana, (Ortega-Gutiérrez et al., 1992a y 1992b).

El Complejo Orogénico Guerrero-Colima es una provincia de edad Mesozoica, y de origen volcanosedimentario de ambiente geotectónico de arco insular submarino. Las secuencias (areniscas-tobas) están deformadas y afectadas por un metamorfismo regional de bajo grado. En algunas áreas, estas rocas mesozoicas están cubiertas por rocas sedimentarias y volcánicas del Terciario Inferior y Superior (IFOMEGEM, 2014).

La Plataforma de Morelos es de edad Mesozoica, de origen sedimentario marino y de ambiente geotectónico de plataforma. Está constituida principalmente por rocas carbonatadas y detríticas, depositadas en aguas someras con algunas facies de cuenca (IFOMEGEM, 2014).

En ambas provincias, las rocas más antiguas son del periodo Triásico-Jurásico y consisten en esquistos y granitos milonitizados. Sorbe estas, se presentan formaciones

mesozoicas sedimentarias y volcanosedimentarias marinas, formadas por calizas de plataforma y por una secuencia calcárea terrígena y arenoconglomerática. En el periodo Mesozoico, cuerpos ígneos de distinto tamaño y composición se emplazaron en la región e intrusieron a las formaciones mesozoicas. Finalmente, todas las formaciones fueron cubiertas por materiales volcánicos cenozoicos. Ambas provincias constituyen el suroccidente del Estado de México (Figura 2.1).

La Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) está compuesta por una secuencia de rocas volcánicas de composición andesítico-basáltica, formada por lavas y diversos materiales piroclásticos, que constituyen las grandes cadenas montañosas, como la Sierra Nevada y la Sierra de Las Cruces. El volcanismo de la FVTM se encuentra relacionado con los fenómenos de subducción de la placa de Cocos por debajo de la placa Norteamericana (IFOMEGEM, 2014).

La geología de la FVTM está representada por un basamento de rocas del Triásico - Jurásico, el cual está conformado por esquistos, que se encuentran cubiertos, en forma discordante, por rocas carbonatadas, con intercalaciones de materiales clásticos y volcánicos de edad Mesozoica. Finalmente, las rocas cenozoicas, esencialmente volcánicas, se encuentran en la parte superior de la serie estratigráfica junto con depósitos detríticos y derrames volcánicos del Cuaternario.

Las rocas ígneas intrusivas, emplazadas durante el Mesozoico, se localizan en el suroeste de la entidad y están representadas por granito, granodiorita, diorita y monzonita (INEGI, 2007).

Las principales estructuras geológicas que se presentan en el Estado de México son aparatos volcánicos formados por conos cineríticos y derrames de lava. Dentro de estos sobresalen los volcanes Popocatepetl, Iztaccíhuatl y Nevado de Toluca, todos ellos formados fundamentalmente por rocas andesíticas.

En cuanto a los sistemas de fallas, estos se establecieron durante el Cenozoico y el Cuaternario, y su origen está vinculado con una tectónica cortical de tipo distensivo. Las fallas resultantes se agrupan en sistemas orientados NNW-SSE, NNE-SSW y E-W (Figura 2.2).

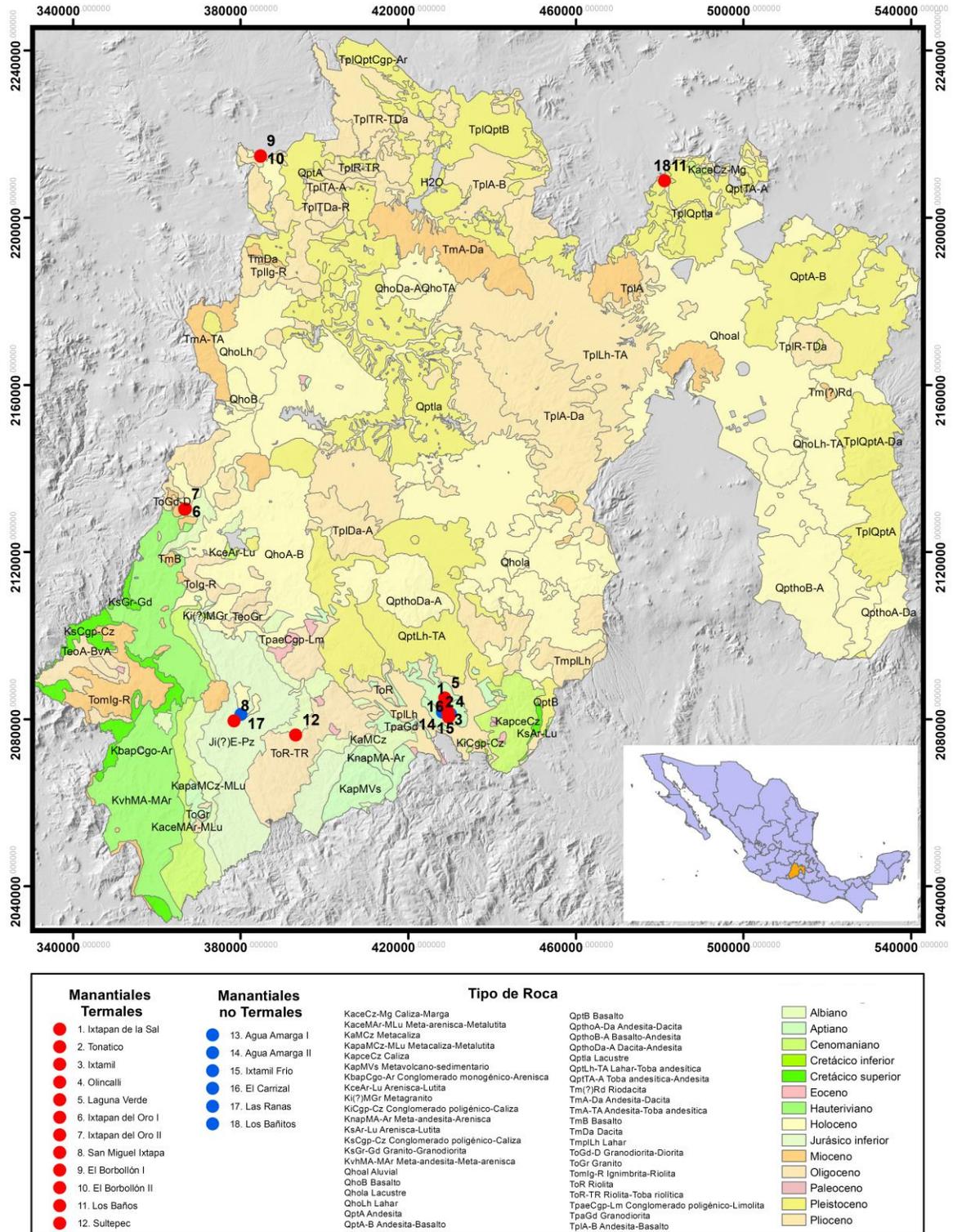
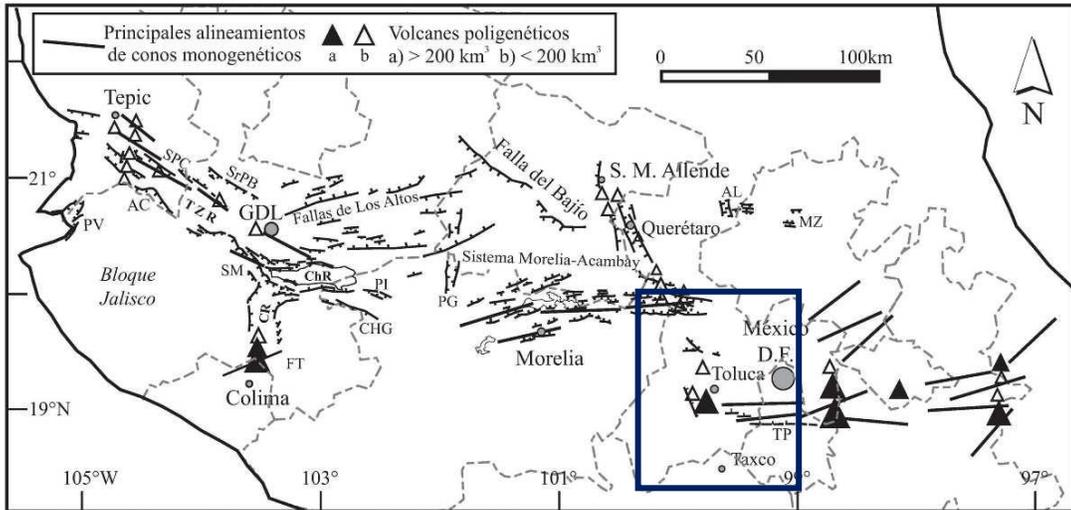


Figura 2.1. Mapa geológico del Estado de México (IFOMEGEM, 2014) y localización de los manantiales objeto de estudio



**Figura 2.2.** Sistema de fallas que afectan a la FVT (Gómez-Tuena et al., 2005). En recuadro la zona de estudio

El sistema estructural NNW-SSE es conocido como el sistema de fallas de Taxco-San Miguel, y la falla de Perales es la más representativa. El sistema NNE-SSW, que puede alcanzar orientaciones hasta ENE-WSE, es poco conocido y está evidenciado por los lineamientos tectónicos y por el drenaje superficial.

El sistema estructural E-W, conocido como sistema de fallas Morelia-Acambay (también nombrado Tula-Chapala), es el que tiene más presencia en el territorio. Son estructuras tectónicas de carácter muy regional que se circunscriben a la FVTM (Johnson, 1987; Johnson y Harrison, 1990). Este sistema es el más reciente y con actividad tectónica. Las fallas son numerosas y se pueden agrupar en varios sistemas entre los cuales destacan dos por su actividad e implicaciones geológico-ambientales: el sistema de Fallas La Pera y el sistema de Fallas de Acambay, entre ambos existe otro sistema de menor rango que es conocido como el sistema de Fallas de Ixtlahuaca.

## 2.2. MANANTIALES TERMALES EN EL ESTADO DE MÉXICO

En el Estado de México existen numerosos manantiales termales, localizándose también, en las inmediaciones de algunos de estos manantiales termales, otros manantiales de características no termales (Tabla 2.1). Dadas las características donde

se ubican los manantiales y el contexto geológico, se establecieron 5 regiones que se describen a continuación.

**Tabla 2.1.** Manantiales termales y no termales identificados en el Estado de México

	ID		Región	X	Y	Altitud (msnm)
Termales	M1	Ixtapan de la Sal	Ixtapan de Sal - Tonicato	428559	2083668	1886
	M2	Tonicato		429610	2080517	1720
	M3	Ixtamil		429397	2081789	1775
	M4	Olincalli		429732	2080619	1722
	M5	Laguna verde		428663	2085149	1954
	M6	Ixtapan del Oro I	Ixtapan del Oro	366798	2130381	1661
	M7	Ixtapan del Oro II		366628	2130311	1606
	M8	San Miguel Ixtapa	Tejupilco	378413	2079623	965
	M9	El Borbollón I	Temascalcingo	384687	2214795	2350
	M10	El Borbollón II		384703	2214731	2353
	M11	Los Baños	Apaxco	481164	2208879	2150
	M12	Sultepec	Sultepec	393123	2076255	1562
No termales	M13	Agua Amarga I	Ixtapan de Sal - Tonicato	428205	2081720	1772
	M14	Agua Amarga II		428117	2081690	1762
	M15	Ixtamil frío		429054	2081624	1750
	M16	El Carrizal		430077	2081252	1712
	M17	Las Ranas	Tejupilco	380749	2191869	1073
	M18	Los Bañitos	Apaxco	481168	2208937	2160

### 2.2.1. Región Ixtapan de la Sal-Tonicato

Los municipios Ixtapan de la Sal y Tonicato se localizan en la zona sur del Estado de México (Figura 2.3). Estos municipios limitan al norte con los municipios de Coatepec Harinas y Villa Guerrero, al sur con el Estado de Guerrero, al este con el municipio de Zumpahuacan y al oeste con el municipio de Zacualpan. Fisiográficamente, la zona se ubica en el límite entre la FVTM y la Sierra Madre del Sur.

Presenta dos tipos de clima, el primero, que abarca la mayor parte del territorio, es semicálido subhúmedo con lluvias en verano; mientras que en el sur se presenta un clima cálido subhúmedo con lluvias en verano. El promedio de temperatura varía entre

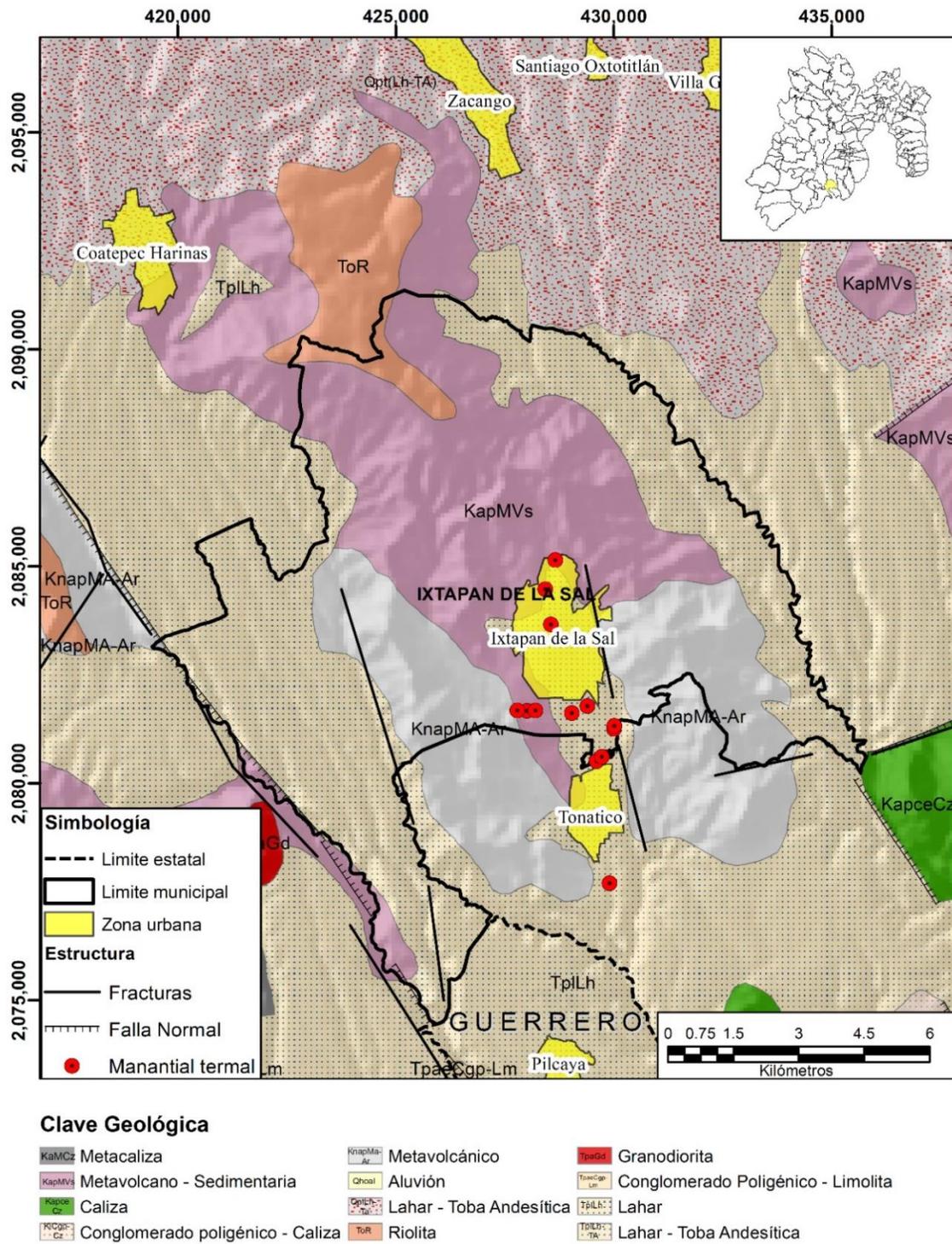
18 y 24 °C. En relación con la precipitación media anual, esta es de 1,136 mm con una concentración del 75% entre los meses de junio y septiembre (PDMIXS, 2006).

La red hidrográfica proviene de la falda del flanco sur de volcán Nevado de Toluca, excepto el río Sultepec y los arroyos los Chirimoyos y Cruz Negra, que provienen de lo alto de las serranías que forman parte de la Sierra La Goleta. Los arroyos principales son Calderón, San Mateo, San Gaspar, Los Tizantes, Salosto, Tecolotepec, El Chiquihitero, Culebrillas, Chiltepec, Florido, Arroyo Seco, Arroyo Salado, La Soledad, Los Encantos, Hacienda Guadalupe, Los Chirimoyos y Cruz Negra. Estos arroyos vienen a formar parte de las cuencas de los ríos Sultepec, Almoloya, Río de las Flores y Tlapala, y a su vez estos desembocan en el río Amacuzac, que es afluente del río Balsas (CONAGUA, 2015).

Se distinguen los ríos Calderón y Nenetzingo que corren de norte a sur y al unirse dan lugar al río San Jerónimo, que atraviesa al municipio de Tonicaco desembocando en el río Amacuzac. Al poniente y al sur de la cabecera municipal de Ixtapan de la Sal, corre el arroyo El Salado que nace en San Gaspar y se prolonga hasta unirse con el arroyo El Salitre y con el nombre de Salado fluye hacia el Estado de Guerrero (CONAGUA, 2015).

Desde el punto de vista geológico, en esta región se identifica una secuencia de lavas, tobas y lahares con algunas intercalaciones de pizarras y grauvacas, las cuales se encuentran de manera discordante sobre el esquisto (Jurásico superior- Cretácico inferior). Así mismo, se tiene la presencia de rocas calcáreas pertenecientes al periodo Cretácico (Figura 2.3).

Las características geológicas, geofísicas e hidrogeológicas permiten definir varias unidades hidrogeológicas en esta región, que forma parte del acuífero de Tenancingo, definido con la clave 1504 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS) (CONAGUA, 2015). Las secuencias volcánicas del Plio-Cuaternario, consistentes en andesitas y basaltos conforman las principales unidades hidrogeológicas con capacidad para almacenar y transmitir importantes volúmenes de agua subterránea, mientras que las calizas del Cretácico de la Formación Morelos funcionan como zonas de transmisión de agua a otros materiales (lateralmente en contacto) (CONAGUA, 2015).



**Figura 2.3.** Localización y geología de la región de Ixtapa de la Sal-Tonatico (IFOMEGEM; 2014)

Los manantiales termales que se encuentran en esta región son (Figura 2.3, Tabla 2.1):

**a) Laguna Verde**

Se localiza a un costado del Parque Acuático Ixtapan. La temperatura del agua oscila entre 25 y 27 °C. Es un manantial difuso, puesto que presenta varias salidas. El agua queda almacenada dando lugar a una laguna con coloración verdosa (Figura 2.4).



**Figura 2.4.** Manantial Laguna Verde

**b) Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal**

El manantial abastece a una parte de las albercas termales, las cuales son destinadas para uso recreativo (Figura 2.5). La temperatura de este manantial oscila desde 36 hasta 39 °C. Es posible medir parámetros in situ en el punto donde emana el agua. En este balneario existe otro manantial, el cual aporta agua al balneario; sin embargo, se encuentra completamente aislado y entubado, lo que impide el muestreo.



**Figura 2.5.** Manantial Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal

### c) *Balneario Municipal de Tonatico*

El agua del manantial es usada para llenar las albercas que se encuentran en las instalaciones (Figura 2.6), las cuales son empleadas para fines recreativos y terapéuticos. La temperatura oscila entre 35 y 37 °C.



**Figura 2.6.** Manantial Balneario Municipal de Tonatico

### d) *Ixtamil*

El manantial se encuentra en el fondo de una piscina, la cual es empleada para fines turísticos en el Centro Vacacional Ixtamil (Figura 2.7). Para acceder al manantial es necesario que drenen la piscina, actividad que se realiza semanalmente. La temperatura del agua varía de 33 a 36 °C.



**Figura 2.7.** Manantial Ixtamil

### e) *El Obispado - Olincalli*

El manantial “El Obispado” se localiza dentro del recinto conocido como los Baños del Obispado (Figura 2.8). Posee una temperatura entre 34 y 35 °C. Al principio del periodo de muestreo fue posible medir los parámetros in situ y obtener muestras para ser analizadas en laboratorio. Sin embargo, a partir del mes de agosto de 2014 el lugar quedó abandonado, lo que imposibilitó la obtención de datos del manantial, por lo que se tomaron los datos del manantial Olincalli, que se localiza a unos 50 metros de distancia (Figura 2.9). Este manantial es de uso privado. La temperatura oscila entre 34 y 36 °C.

En la región también se ubican cuatro manantiales fríos con temperaturas entorno a los 22 °C (Tabla 2.1).



**Figura 2.8.** Manantial Obispado



**Figura 2.9.** Manantial Olincalli

### 2.2.2. Región de Ixtapa del Oro

En la región predomina el clima semicálido, subhúmedo y con lluvias en verano. La temperatura promedio es de 17.7 °C, la temperatura mínima es de 0.0 °C, alcanzada en el período de invierno, y la máxima de 28.0 °C en verano. En cuanto a la precipitación promedio anual, ésta se establece en 1,278 mm (PDUMIO, 2003).

Existen importantes escurrimientos como es el caso del río Ixtapan, el cual está conformado por las subcuencas de los siguientes afluentes: Arroyo Grande, Arroyo Barranca Honda, Afluente del Río Ixtapan y El Salto, todos ellos pertenecientes a la Región Hidrológica 18 del Río Balsas.

El río Ixtapan es el principal proveedor de agua superficial en el municipio y está alimentado por afluentes provenientes de los municipios de Donato Guerra y Villa de Allende, así como por arroyos y manantiales de las mismas municipalidades (PDUMIO, 2013).

La región se localiza en el Faja Volcánica Transmexicana, subprovincia de "Mil Cumbres". La geología del área está relacionada con el sistema Xinantécatl (Nevado de Toluca). Las formaciones que afloran pertenecen al llamado segundo período eruptivo que es el momento en que las andesitas arrojadas provocan un ascenso del relieve y se origina la formación de nuevos macizos montañosos (Figura 2.10).

Gran parte de los cerros y lomeríos están constituidas por rocas efusivas del Terciario y postterciario, que tuvieron su origen en las dos últimas etapas de actividad volcánica en la región. Hacia el oeste, existen calizas descansando sobre pizarras arcillosas. Estas calizas corresponden al Cretácico medio e inferior y presentan una textura compacta. Por otro lado, existen además algunos cuerpos intrusivos de tipo ácido (granitos y granodioritas) que afloran al occidente del municipio (Figura 2.10). Este tipo de rocas está relacionado con la mineralización de algunas zonas donde existió la explotación de oro y plata. Se trata de depósitos epitermales de baja sulfurización y que se formaron a partir de salmueras de relativa baja salinidad, con evidencias de ebullición, y presentan contenidos altos en metales preciosos (Ag y Au) y más bajos en metales básicos (Zn, Pb, Cu, Mo, As, Sb, Hg) (Camprubi y Albinson, 2006).

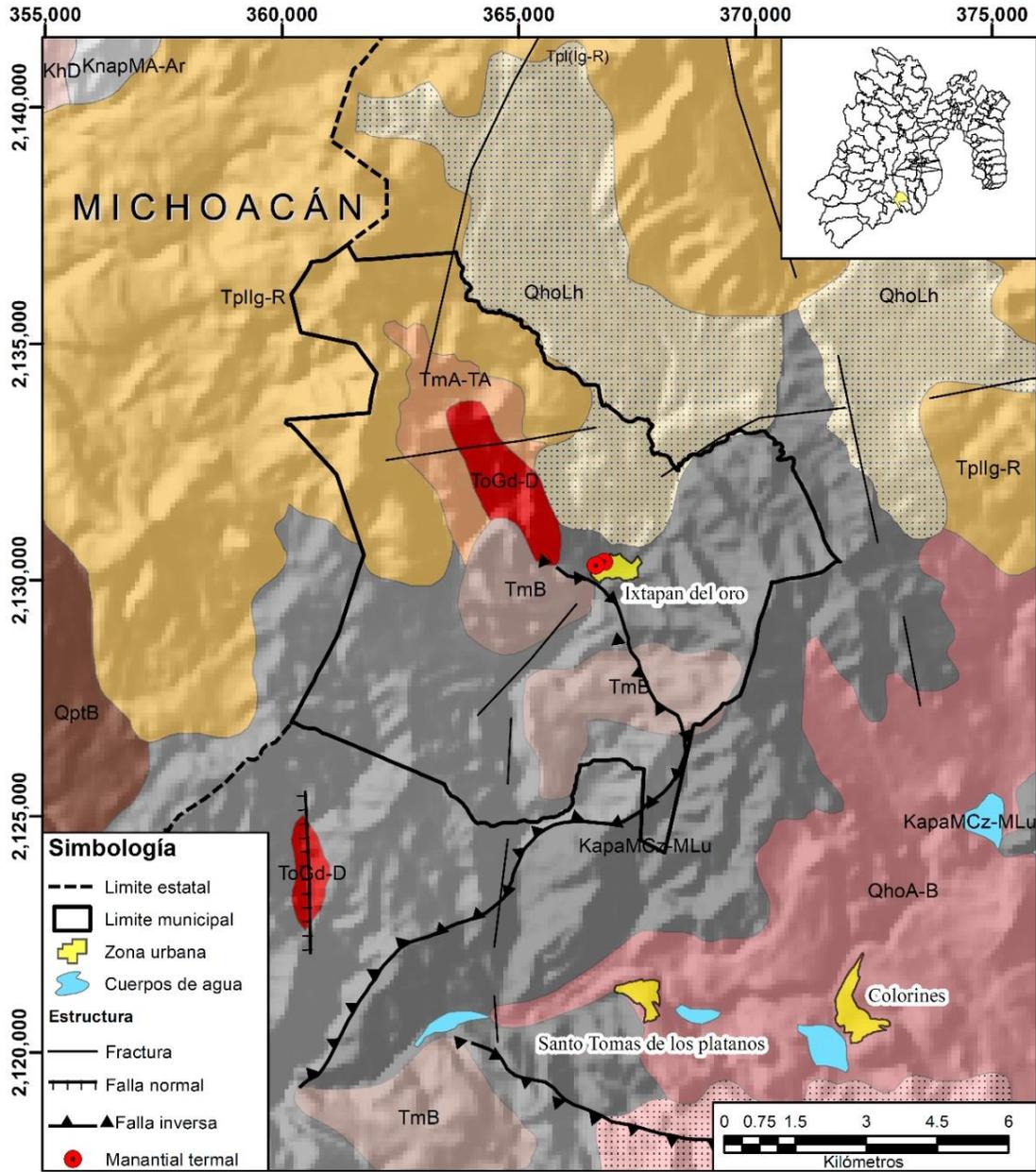


Figura 2.10. Localización y geología de la región Ixtapa del Oro (IFOMEGEM; 2014)

Esta actividad económica minera cerró por la incertidumbre financiera, aunque la zona constituyó un distrito minero de alta importancia en el Estado de México (PDUMIO, 2016).

En cuanto a su hidrogeología, la región queda enmarcado dentro del acuífero de Tenancingo, definido con la clave 1504 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS) (CONAGUA, 2015).

Existen dos manantiales de aguas termales, que son el principal atractivo turístico que el ayuntamiento explota. Un primar manantial se ubica en la parte norte del centro recreativo, abasteciendo a una alberca. Es el manantial de mayor caudal y con una temperatura del agua de 31 °C (Ixtapan del Oro I). El segundo manantial (Ixtapan del Oro II), abastece a una pequeña alberca y presenta una temperatura de 32 °C. En ambos manantiales el agua presenta una coloración ocre (Figura 2.11).



**Figura 2.11.** Manantiales Ixtapan del Oro I (izquierda) y II (derecha)

### **2.2.3. Región Tejupilco**

Esta región está ubicada al sur del Estado de México (Figura 2.12), donde predomina el clima semicálido subhúmedo, con una temperatura promedio al año entre 18 °C y 26 °C.. Es importante señalar que la precipitación anual promedio se ubica en el rango de 1,100 a 2,000 mm. La época de lluvia es generalmente durante los meses de junio a septiembre, aunque también se presentan en menor grado durante el invierno PDMT, 2013).

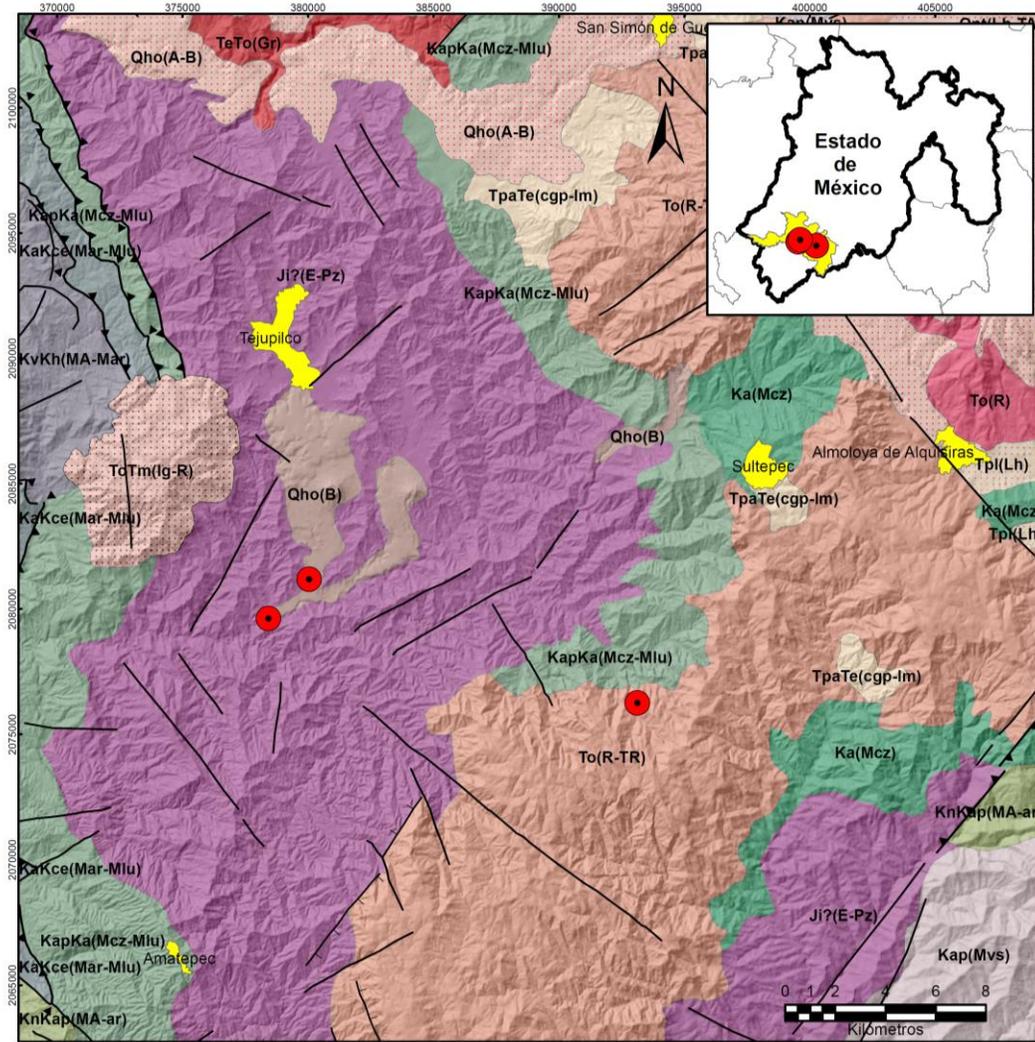
En la región se identifican dos corrientes principales. Al norte se localiza el río Grande de Temascaltepec, el cual marca el límite con el municipio de Zacazonapan. El segundo es el río Tejupilco que nace en las colinas de los cerros de Cacalotepec y la Cumbre, el cual recibe el nombre del río de San Simón, y que atraviesa el valle de Tejupilco, donde recibe a los ríos de Jalpan y Rincón del Carmen, y posteriormente forma la cascada denominada "El Salto". La zona de estudio pertenece a Región Hidrológica 18 Balsas.

La superficie es bastante accidentada, identificándose la Sierra de Pericones, la Sierra de Nanchititla o Cinacantla y la Sierra de Temascaltepec. Adicionalmente existen dos volcanes, uno de ellos es el Cerro Gordo y el otro es la Tinaja. La principal formación geológica está compuesta por esquistos (Jurásico). Este tipo de roca se encuentra ubicada en la parte centro y este del municipio, en las siguientes localidades: Acamuchitlán, Tejupilco, San Miguel Ixtapan, San Lucas del Maíz, Almoloya de las Granadas, Tenería, Rincón del Carmen y Pantoja (Figura 2.12). Las rocas volcánicas son fundamentalmente de composición riolítica y basáltica del Terciario y Cuaternario. Se aprecian numerosas fallas y fracturas de dirección N-S (SGM, 2006).

La región queda incluida entre el acuífero de Tenancingo, definido con la clave 1504 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS) y el acuífero de Temascaltepec, definido con la clave 1509 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS). Este acuífero de Temascaltepec está conformado por tres unidades hidrogeológicas (CONAGUA, 2008):

i) Materiales de permeabilidad alta que constituyen zonas de recarga y/o acuíferos de potencialidad alta. Son derrames volcánicos básicos que están fracturados, originando alta permeabilidad, que les permite constituir acuíferos de alta potencialidad, así como zonas de recarga importantes. En el caso de los materiales granulares, su potencialidad es menor por su reducido espesor y extensión lateral.

ii) Materiales de permeabilidad media que constituyen zonas de recarga y/o acuíferos de potencialidad media. Comprenden rocas que presentan permeabilidad media a alta, originada principalmente por fracturamiento. La mayor parte de estas unidades están conformadas por rocas ígneas extrusivas de composición intermedia. En las zonas en donde afloran, constituyen zonas de recarga y en el subsuelo conforman acuíferos de potencialidad media.



**SIMBOLOGÍA**

**Geología**

- Qho(A-B) Andesita-Basalto
- Qho(B) Basalto
- TpaTe (cgp-Im) Conglomerado poligénico-Limolita
- Ji? (E-Pz) Esquisto-Pizarra
- TeTo (Gr) Granito
- ToTm (lg-R) Ignimbrita-Riolita
- KnKap (MA-ar) Metaandesita-Arenisca
- Tpl(Lh) Lahar

- KvKh (MA-Mar) Metaandesita-Metarenisca
- KaKce (Mar-Mlu) Metarenisca-Metalutita
- Ka(Mcz) Metacaliza
- KapKa (Mcz-Mlu) Metacaliza-Metalutita
- Kap (Mvs) Metavolcano-sedimentario
- To(R) Riolita
- To (R-TR) Riolita-Toba riolítica

**Estructuras Geológicas**

- Falla Inversa
- Falla Normal
- Fractura
- Zona Urbana
- Manantiales

Figura 2.12. Localización y geología de las regiones Tejupilco y Sultepec (IFOMEGEM, 2014)

iii) Materiales de permeabilidad baja que constituyen zonas de barreras. Se agrupan rocas metamórficas; debido a su litología y fracturamiento escaso y discontinuo, su permeabilidad puede ser de baja a prácticamente nula. Por esta razón en superficie el agua de precipitación sólo escurre sobre ellas, mientras que en el subsuelo constituyen barreras al movimiento del agua.

El manantial termal se ubica en la comunidad de San Miguel Ixtapa, tiene una temperatura de aproximada de 30°C, y se localiza en la margen derecha del río Sultepec (Figura 2.13). Este manantial presenta alta salinidad, propiedad que ha permitido, desde tiempos prehispánicos hasta hoy en día, producir sal y comercializarla en la región. Asimismo, existe un manantial no termal, Las Ranas, con una temperatura de 28°C.



**Figura 2.13.** Manantial San Miguel Ixtapa y cosecha de sal

#### **2.2.4. Región de Temascalcingo.**

Esta región presenta un clima templado subhúmedo, con temperatura promedio de 15.4 °C, máxima de 31.8 °C y una mínima extrema de 1.4°C (PDMTM, 2016). Respecto a la

precipitación promedio anual, ésta fluctúa entre 750 y 900 mm, considerándose el período más importante de lluvias entre junio y septiembre donde se precipita el 75% del total (595 mm), mientras que el período de estiaje se observa entre los meses de noviembre a marzo (PDUMTM, 2005).

Temascalcingo pertenece a la Región Hidrológica 12 Lerma - Santiago, correspondiente a la cuenca tributaria del Bajo Lerma. Cuenta con escurrimientos intermitentes como es el caso del arroyo el Campanario y el arroyo Garay. El agua superficial proviene de los escurrimientos de las cimas del sistema volcánico (PDUMTM, 2005).

Los afloramientos corresponden a rocas volcánicas de la Era Cenozoica correspondiente al Mioceno - Plioceno. Los materiales aluviales se depositaron durante el Cuaternario. La zona se encuentra dentro de la fosa tectónica de Acambay, delimitada al sur por la falla de Pastores, y al norte por la falla de Acambay (Figura 2.14). La fosa se caracteriza por contener sistemas volcánicos complejos y amplias zonas de sedimentación. El complejo volcánico de Temascalcingo se compone por lavas andesíticas, dacíticas y basálticas, deformada por la actividad tectónica de la zona. Tan solo dentro de la estructura se llegan a contar hasta 32 fracturas y existen dos fallas que atraviesan el complejo con una dirección este - oeste, la mayor se ubica al norte y tiene una extensión de 6,750 m, mientras que la menor situada al sur alcanza los 3,000 m (GEM, 2005; SGM 2010).

El resto del sistema volcánico (cerro de Altamirano), se encuentra constituido por rocas ígneas extrusivas, y muestra en su estructura una serie de diez fallas en total, que mantienen un patrón de orientación de sureste – noroeste, así como cuarenta y dos fracturas. También en dicho sistema se llegan a contar hasta diez cráteres volcánicos (GEM, 2005; SGM 2010).

En cuanto a la caracterización hidrogeológica, la región queda enmarcada dentro del acuífero de Ixtlahuaca-Atzacomulco, definido con la clave 1502 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS) (CONAGUA, 2013). El acuífero de Ixtlahuaca-Atzacomulco está conformado por materiales lacustres y depósitos aluviales, de granulometría y porosidad variable; los primeros cubren al valle desde el sur de Ixtlahuaca hasta el norte de Atzacomulco. El acuífero se encuentra limitado al norte y noreste por rocas volcánicas básicas, al este y al sur por tobas y aglomerados, al suroeste por basaltos y al oeste por rocas de composición andesítica;

con un espesor un poco mayor a 300 m. Rodeando al valle se encuentran las rocas volcánicas lávicas con la mayor potencialidad hidrogeológica, que funcionan como zonas de recarga hacia el acuífero del valle (CONAGUA, 2002).

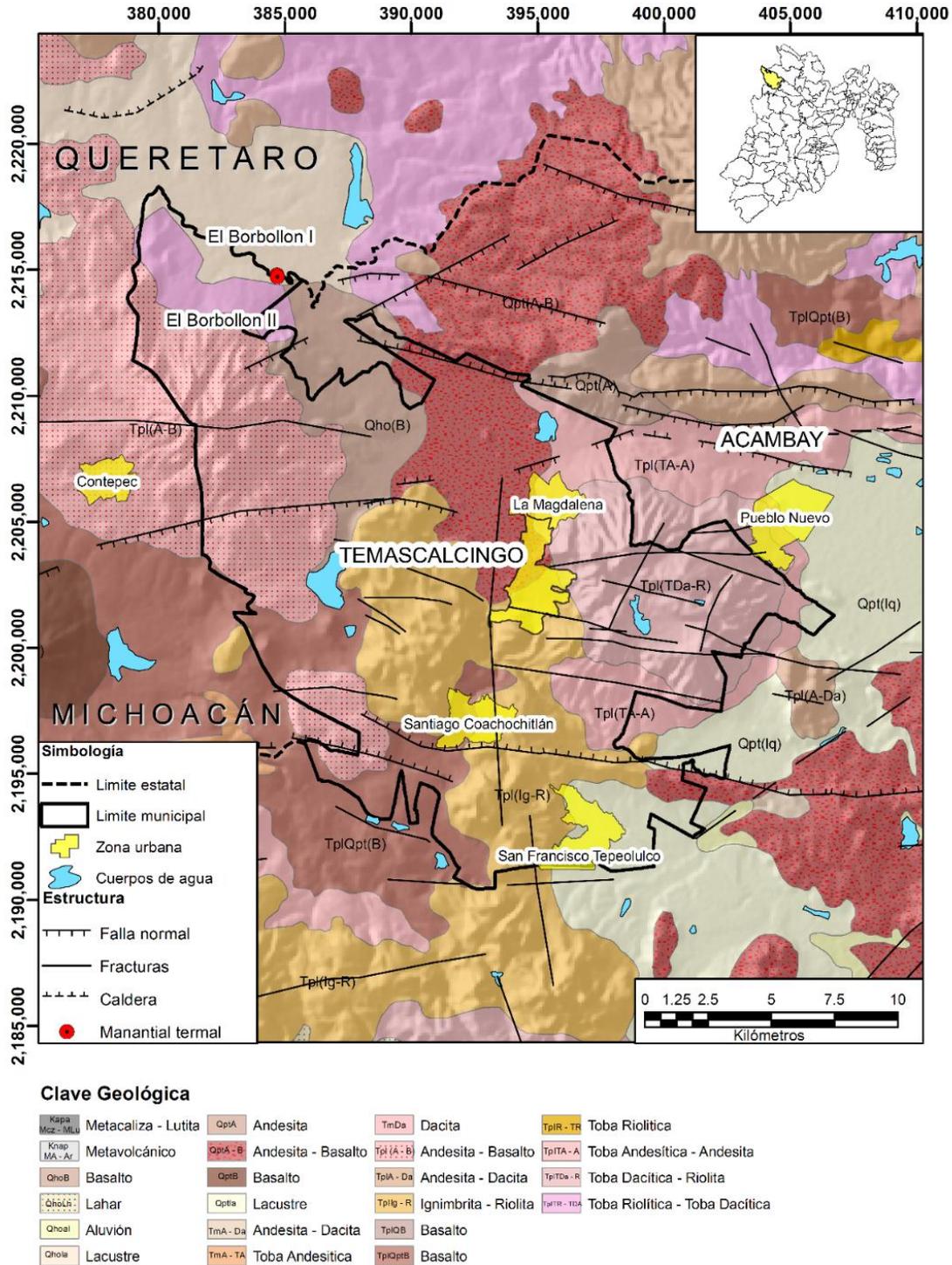


Figura 2.14. Localización y geología de la región de Temascalcingo (IFOMEGEM; 2014)

Dentro del Parque Ecoturístico el Borbollón se encuentra dos manantiales termales, uno de estos manantiales tiene una temperatura de 54 °C (Borbollón I) y otro de 33 °C (Borbollón II). Este último abastece una alberca (Figura 2.15).



**Figura 2.15.** Manantiales de Temascalcingo. El Borbollón I (izquierda) y II (derecha)

### **2.2.5. Región de Apaxco**

Esta región se encuentra al norte del Estado de México y en el extremo meridional del Valle de México a una altura promedio de 2,250 msnm (Figura 2.16). Predomina el clima templado subhúmedo, con una temperatura promedio de 12 a 16 °C. La precipitación anual varía entre 600 y 800 mm (PDUMA, 2003).

Apaxco se ubica en la Región Hidrológica (RH) 26 Pánuco, Subregión Hidrológica Río Tula, en la cuenca el Río Moctezuma. Específicamente, es la salida natural de esta cuenca hacia el norte por donde los cauces abandonan la región hidrológica del Valle de México, para incorporarse a los valles de Hidalgo. El principal recurso hidrológico permanente de Apaxco es el río Salado; mismo que atraviesa el territorio municipal de sur a norte y que recibe las descargas de drenaje del municipio, así como las aguas provenientes del Gran Canal del Desagüe de la Ciudad de México. Los afluentes más relevantes son: Zarco al norte del municipio, Treviño al poniente del municipio y La Noria al centro del municipio.

El territorio está constituido, principalmente, por rocas de edad Terciario y Cuaternario de tipo ígneo (basaltos y andesitas) y sedimentario (clásticas y volcanoclásticas),

especialmente en las áreas de planicie y lomerío bajo, mientras que, en las partes montañosas, predominan las calizas del Cretácico. El resto del territorio presenta materiales aluviales a lo largo del río Salado (Figura 2.16). En la región se observan fallas con diferentes direcciones, destacando una falla normal con una longitud aproximada de 5 km y con dirección NW-SE (Sistemas de fallas San Miguel Allende-Taxco).

La región se encuentra en zona sur del acuífero Valle del Mezquital, definido con la clave 1310 en el Sistema de Información Geográfica para el Manejo del Agua Subterránea (SIGMAS) (CONAGUA, 2013). La superficie del acuífero se encuentra en dos Subprovincias Fisiográficas (INEGI, 2007), la porción sur-suroriental en la subprovincia denominada Lagos y Volcanes de Anáhuac, que se distingue por estar conformada de montañas plegadas con orientación casi norte-sur, construidas a partir de secuencias marinas detríticas y calcáreas, separadas por valles aluviales y llanuras formadas a partir de antiguas cuencas lacustres, donde aparecen elevaciones aisladas; mientras que la región norte y occidental se encuentra en la subprovincia Llanuras y Sierras de Querétaro e Hidalgo, que se diferencia por la edificación de significativos espesores lávicos y piroclásticos característicos del Eje Neovolcánico.

Las evidencias geológicas e hidrogeológicas permiten definir la presencia de un acuífero libre a semiconfinado; heterogéneo y anisótropo constituido, en su porción superior, por una alternancia de materiales granulares aluviales, rocas volcánicas y sedimentos piroclásticos, que en conjunto presentan permeabilidad media y espesor promedio de 400 m; en su porción inferior está conformado por rocas volcánicas que presentan permeabilidad secundaria por fracturamiento.

Las fronteras, barreras al flujo subterráneo y el basamento hidrogeológico están representados por las mismas rocas volcánicas cuando a profundidad desaparece su fracturamiento, especialmente en las rocas riolíticas y, a mayor profundidad, por la secuencia de lutitas, limolitas y areniscas que constituyen las formaciones Mexcala y Soyatal (CONAGUA, 2013).

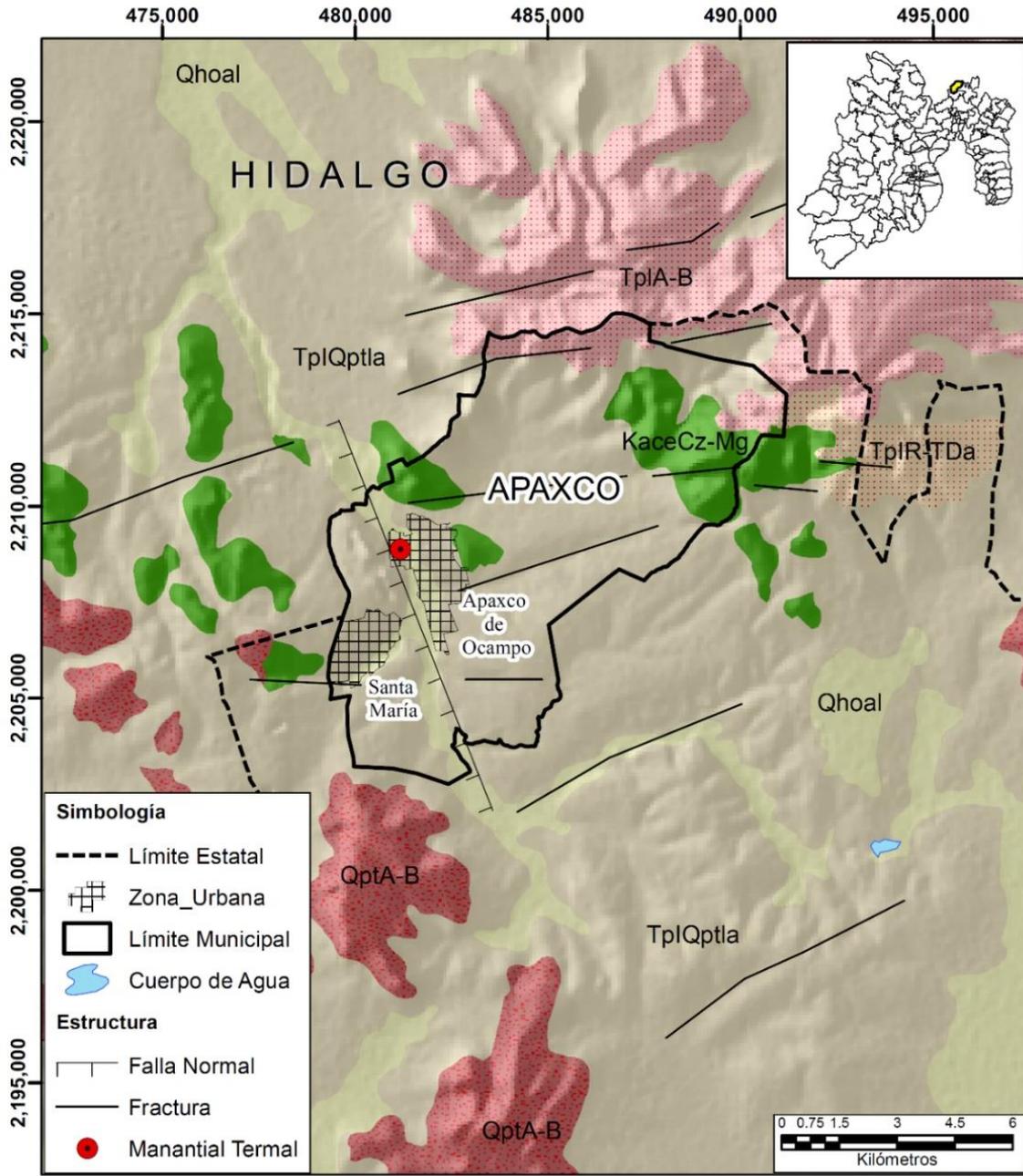


Figura 2.16. Localización y geología de la región de Apaxco (IFOMEGEM; 2014)

Existen dos manantiales, uno de ellos es termal y el otro no termal que es utilizado como fuente de abastecimiento de poblados cercanos y que presenta una temperatura de 18°C (PDUMA, 2003, IFOMEGEM; 2014). El manantial termal es conocido como los Baños de Apaxco (Figura 2.17) y se localiza a un costado de la cementera que lleva el mismo nombre. La comunidad emplea el agua para baños públicos y la temperatura del agua oscila alrededor de los 35 °C



**Figura 2.17.** Manantial de los Baños de Apaxco

### **2.2.6. Región de Sultepec**

La región se ubica en el extremo sur de la porción occidental del Estado de México. El rango de temperatura oscila entre los 14 y 26 °C, y su rango de precipitación entre 1,500 y 1,800 mm. Se distinguen diferentes climas: el semicálido subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad (47.23% del territorio), templado subhúmedo con lluvias en verano, de mayor humedad (28.49% del territorio), cálido subhúmedo con lluvias en verano, de humedad media (17.41% del territorio) y cálido subhúmedo con lluvias en verano, de menor humedad (6.87% del territorio) (INEGI, 2007).

El relieve se compone en la parte oriente por una zona de bosques, así como, pequeños lomeríos y algunas elevaciones que se localizan al centro y oriente, las cuales corresponden a las derivaciones de la falda del Nevado de Toluca.

El área pertenece a la Región Hidrológica 18 Balsas y en ella se definen dos grandes cuencas hidrológicas: la primera tiene una dirección de norte a sur y está recorrida por el río Sultepec que nace en el lugar llamado Los Remedios y desemboca en el río Balsas.

La segunda cuenca se ubica en la parte occidental y la conforman los ríos la Unión, Sta. Cruz Texcalapa, y San Hipólito, lo cuales son afluentes del río Cutzamala (PDMS, 2016).

Los afloramientos corresponden al periodo Cretáceo Tardío-Paleoceno y las rocas mesozoicas se originaron por la orogenia Laramide, lo cual provocó cambios en las condiciones geográficas del ambiente marino a continental con una intensa erosión de las rocas preexistentes, provocando levantamientos en diferentes cuencas y depresiones, en donde fueron depositadas sedimentos. Otro elemento importante de la geología lo constituyen las rocas volcánicas del Oligoceno que conforman principalmente la sierra de Sultepec – La Goleta, y las rocas metamórficas del Jurásico (Figura 2.12). Hay que destacar la presencia de antiguas minas para la extracción de plata (SGM, 2006).

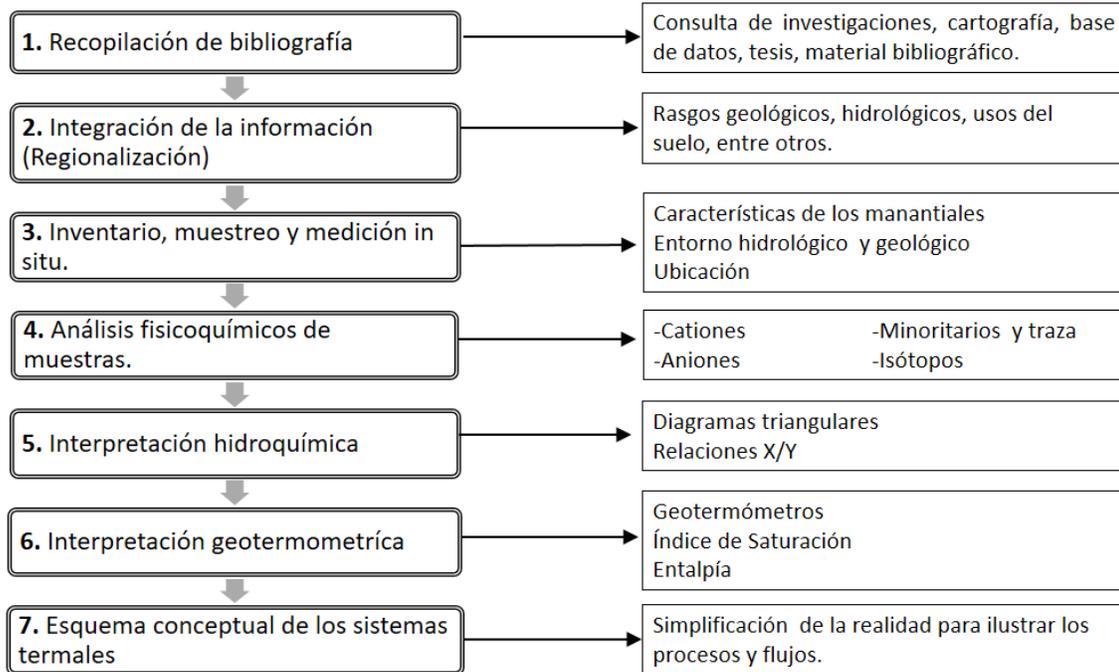
El manantial de Sultepec presenta una temperatura de 34 °C y es empleado por la comunidad para fines recreativos por lo que se ha construido una alberca (Figura 2.18).



**Figura 2.18.** Manantial de Sultepec y panorámica

## CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS

El proceso metodológico que se sigue en el desarrollo de la presente investigación se presenta de forma esquemática en la Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Esquema metodológico del estudio

### 3.1. RECOPIACIÓN DE LA INFORMACIÓN BIBLIOGRÁFICA Y CARTOGRÁFICA

Se revisó el acervo bibliográfico como son tesis, artículos, libros e investigaciones disponibles, tanto en la red como en formato físico, con el fin de estudiar las características de los manantiales termales, su origen y funcionamiento, y de esta manera conocer los procesos que ocurren. Además, se consultaron publicaciones enfocadas en la hidroquímica e isotopía de aguas termales y campos geotérmicos y se lleco acabo una búsqueda de casos de estudio con características similares a los manantiales termales estaudiados, tanto en México como en el mundo,

Adicionalmente, se recopiló información cartográfica, basada en la topografía, edafología, hidrología y geología, en escala 1:50,000 y 1:250,000. La información fue almacenada en formato digital y físico.

La consulta de información se realizó en bibliotecas de instituciones públicas (UAEMex, UNAM, UAM), hemerotecas, mapotecas y en organismos públicos tales como Organismos de Cuenca, Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI), Comisión de Aguas del Estado de México (CAEM), IFOMEGEM (Instituto del Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de Mexico) y ayuntamientos.

### 3.2. INTEGRACIÓN DE LA INFORMACIÓN GEOLÓGICA, HIDROLÓGICA E HIDROGEOLÓGICA DE LA ZONA DE ESTUDIO

El software empleado para la organización, integración y síntesis de la información espacial a través de capas para ser representados en mapas temáticos fue ArcGis y TerrSet. Las capas de información topográfica, clima, geología, tectónica, hidrología, hidrogeología y pendientes fueron referenciadas en sistema geográfico UTM 14N (Tabla 3.1).

**Tabla 3.1.** Capas en el Sistema de información Geográfica (SIG)

Capa	Fuente
DEM (Modelo de elevación digital)	Elaboración propia
Geología	IFOMEGEM // SGM
Hidrología	IFOMEGEM //INEGI
Centros urbanos	IFOMEGEM
Puntos de muestreo	ELABORACIÓN PROPIA
Clima	IFOMEGEM //INEGI
Tectónica	IFOMEGEM //SGM
Hidrogeología	CONAGUA

### 3.3. REALIZACIÓN DEL INVENTARIO DE MANANTIALES Y CAMPAÑAS DE MUESTREO

Las actividades que corresponden al inventario y campañas se retomaron del proyecto desarrollado en los años 2014, 2015 y 2016 por el grupo de trabajo de Hidrología Subterránea del IITCA, sobre manantiales termales del Estado de México.

Respecto al inventario de manantiales termales, para algunos manantiales ya se contaba con informes sobre su ubicación y algunas características fisicoquímicas; sin embargo, de otros manantiales solamente se disponían de información verbal y de folletos. Es por ello por lo que la localización e identificación de cada uno de los manantiales se efectuó con recorridos de campo y contacto con personal de ayuntamientos y pobladores de la región.

En campo se obtuvo información sobre ubicación, geometría y características de la captación, régimen de operación, descargas y usos del agua. La ubicación geográfica fue definida con base en un sistema de posicionamiento global (GPS-Garmin). Durante esta actividad también se recopilaron datos sobre la geología y tectónica del entorno. Así mismo se conformó un archivo fotográfico de cada uno de los manantiales.

Los parámetros fisicoquímicos que se determinaron in situ fueron pH, conductividad eléctrica (CE), potencial redox, sólidos disueltos totales (SDT), temperatura del agua, y temperatura ambiente con apoyo del equipo un multiparamétrico OrionStar A329 integrado con termómetro, pHmetro, electrodo redox y conductivímetro. El electrodo de pH fue calibrado (en campo y laboratorio) con estándares de pH 4.0, 7.0 y 10.0. Para la CE se calibró con soluciones patrones de 420  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y de 12.9  $\text{mS}/\text{cm}$ . También se determinó la alcalinidad según la NMX-AA-036-SCFI-2001, con uso de fenolftaleína y naranja de metilo como indicadores y de ácido sulfúrico para su valoración. Los valores de alcalinidad se transformaron en concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$ , con la ecuación propuesta por Deutsch (1997).

En las campañas de muestreo se tomaron muestras de agua para el análisis de cationes, aniones, elementos minoritarios, traza e isótopos. En el caso de aniones ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}$ ) se empleó un recipiente de 500 mL, que se enjuagó con agua del manantial (3 veces) y se llenó completamente, sin dejar aire en el interior. Para los cationes y elementos minoritarios y traza, se recolectaron muestras en recipientes con capacidad de 250 mL.

Para ello, el agua se filtró en campo haciéndola pasar a través de una membrana de nitrato de celulosa de 0.45  $\mu\text{m}$ , y se acidificó con  $\text{HNO}_3$  puro, hasta obtener un  $\text{pH} \leq 2.0$ . En ambos casos se sellaron los recipientes con parafilm, para evitar su contaminación y derrame durante su traslado. Todos los muestreos se realizaron teniendo en cuenta los protocolos establecidos (APHA-AWWA-WFPC, 2005). Las muestras se mantuvieron resguardadas e identificadas en hieleras a una temperatura aproximada de  $4^\circ\text{C}$ . En laboratorio fueron puestas en refrigeración ( $4^\circ\text{C}$ ) hasta el momento de su análisis.

Para el análisis de isótopos de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  se recolectaron muestras de agua en botellas de vidrio color ámbar de 125 mL con cuello angosto, y selladas herméticamente con tapa y contratapa. Al momento de tomar la muestra, se minimizó el contacto del agua con la atmósfera, para evitar alterar la composición isotópica. Para el caso de la preparación y conservación, no fue necesario filtrar la muestra. La conservación de la muestra fue a temperatura ambiente en un lugar a fresco y seco.

### **3.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS E ISOTÓPICAS DEL AGUA TERMAL**

Los análisis fisicoquímicos e isotópicos se llevarán a cabo en diferentes laboratorios.

- a) El análisis de cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) y elementos minoritarios y trazas (Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, Si) se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental, Campus UNAM-Juriquilla, mediante Espectrometría de Emisión Óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES).
- b) La determinación de aniones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{F}^-$ ) se llevó a cabo en el Laboratorio de Calidad del Agua del IITCA. La concentración de  $\text{Cl}^-$  se valoró por volumetría empleando  $\text{AgNO}_3$  y cromato de potasio. En el caso de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$ , a través del método de HACH. Los fluoruros se determinaron con un potenciómetro de ion selectivo.
- c) La determinación de la composición isotópica de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  se efectuó mediante la técnica de Espectrometría de Masas en el Laboratorio de Hidrología Isotópica del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), en un espectrómetro de masa FINNIGAN DELTA-S.

Los contenidos de  $^{18}\text{O}$  y  $^2\text{H}$  se referenciaron al estándar de la SMOW, y se expresaron como desviación en tanto por mil (‰) respecto al patrón SMOW. La precisión de los resultados ( $1\sigma$ ) es de una desviación máxima de 0.08 ‰ para el  $\delta^{18}\text{O}$  y 0.9 ‰ para el  $\delta^2\text{H}$ .

En cuanto a la concentración de sílice, esta fue calculada estequiométricamente a partir de la concentración de silicio.

### 3.5. INTERPRETACIÓN HIDROQUÍMICA E ISOTÓPICA

La interpretación hidrogeoquímica permite describir las propiedades químicas del agua en términos de las familias de agua y de los procesos hidrogeoquímicos dominantes. Como primera etapa se efectuó la revisión de los resultados químicos de las muestras de agua, aplicando la condición de electro-neutralidad para seleccionar los datos con un porcentaje de error menor o igual al 5%.

Con base en los resultados de los análisis físicos y químicos se realizaron clasificaciones utilizando técnicas gráficas con apoyo el software AquaChem ya que estas técnicas gráficas se utilizan ampliamente en hidrogeología pues son herramientas útiles para clasificar los tipos de aguas y realizar comparaciones entre varias muestras (diagramas triangulares, Piper, expandidos de Durov, Stiff, diagramas de dilución y mezcla, diagramas de estabilidad para diversos sistemas).

También se calcularon relaciones iónicas como son  $\text{Na}/\text{Ca}$ ,  $\text{Na}/\text{Mg}$ ,  $\text{Na}/\text{Cl}$ ,  $(\text{Na}+\text{K})/\text{Cl}$ ,  $(\text{Na}+\text{K})/(\text{Ca}+\text{Mg})$  (Gemici et al., 2003) y se evaluó la presencia de los elementos traza y su relación con el resto de las propiedades fisicoquímicas del agua (Han et al., 2010).

Así mismo, se utilizó la huella isotópica para establecer posibles orígenes del agua (Sanliyuksel y Baba, 2011; Asfin et al., 2014; Morales et al., 2016). El fraccionamiento isotópico de la precipitación pluvial producido durante los mecanismos y procesos de recarga natural, imprime una característica especial en el agua, misma que se mantiene inalterada una vez que el agua pasa de la zona no saturada a la saturada. Sus características reflejan la historia del agua previa a la infiltración, por lo que tomando como referencia la composición isotópica de la precipitación local, esta información puede utilizarse para interpretar los procesos que ocurrieron durante la recarga natural de agua subterránea (Davraz et al., 2016).

### 3.6. INTERPRETACIÓN GEOTERMOMÉTRICA

Se estimaron los valores de temperatura con diversos geotermómetros con la ayuda del software AquaChem y de la hoja de cálculo "Liquiq-Analysis V-3" elaborada por Powell y Cumming (2010). Adicionalmente, en esta hoja de cálculo se incluyen gráficos donde se presentan combinaciones de diferentes geotermómetros y parámetros (geoindicadores). Aquellos geotermómetros no incluidos en esta hoja se calcularon directamente aplicando las ecuaciones definidas por los diferentes autores (Tablas 3.2 y 3.3).

Los geotermómetros se pueden clasificar en aquellos que se basan en cómo la temperatura influye en la disolución de minerales, un ejemplo sería los geotermómetros de sílice, y en aquellos que están basados en cómo la temperatura incide en las reacciones de intercambio de iones entre minerales específicos y el fluido termal, siendo un ejemplo de éstos los geotermómetros de cationes (Tablas 3.2 y 3.3).

El geotermómetro de sílice indica la última temperatura de equilibrio con base en la solubilidad de los minerales silíceos (cuarzo, calcedonia, cristobalita, sílice amorfa), la cual está controlada por la temperatura y la presión a diferentes rangos (Fournier, 1991; Arnórsson, 2000a). Para su aplicación hay que tomar en cuenta la concentración de sílice total y el pH ya que para un pH entre 5 y 9, es necesario realizar una corrección para obtener la concentración de sílice como  $H_4SiO_4$  y así evitar una sobreestimación (Arnórsson, 2000b).

Entre los geotermómetros de cationes más usados están el de Na/K y  $K^2/Mg$ . El geotermómetro de Na/K se basa en que las reacciones de intercambio entre los minerales y el fluido hidrotermal son lentas por debajo de los  $300^\circ C$ . Este geotermómetro tiende a estimar temperaturas mayores que los geotermómetros de sílice, debido a que se reequilibra más rápido, por lo cual sirve para estimar temperaturas de sistemas profundos (Díaz-González, 2008).

El geotermómetro de  $K^2/Mg$  es un buen indicador de la temperatura de equilibrio del sistema debido a que el  $Mg^{2+}$  disminuye su concentración en el agua al aumentar la temperatura ya que se incorpora a los minerales de alteración. Este geotermómetro es empleado en un rango de temperatura de  $120-140^\circ C$ , porque en este rango los minerales

involucrados en el geotermómetro de Na/K no alcanza un equilibrio (Nicholson, 1993, D'Amore y Arnórsson, 2000).

También se empleó el triángulo de Na/K/Mg (Giggenbach, 1988) ya que con este diagrama se puede establecer el grado de equilibrio de las muestras de agua, de forma tal que si las muestras se ubican en el campo de muestras no equilibradas no es posible aplicar geotermómetros tales como Na/K o K<sup>2</sup>/Mg (Mohammadi et al., 2010; Oyuntsetseg et al., 2015).

Para el caso de aguas con altas concentraciones de Ca<sup>2+</sup>, se puede aplicar el geotermómetro de Na-K-Ca (Fournier y Truesdell, 1973). Se basa en el equilibrio entre los feldespatos de Na-K y la transformación de los aluminosilicatos cálcicos a calcita. La principal ventaja de este geotermómetro en comparación con el geotermómetro de cuarzo, y especialmente con el geotermómetro Na/K, es que permite obtener valores de temperatura para aquellas aguas no equilibradas o aguas termales de baja temperatura. Hay que considerar que la pérdida de CO<sub>2</sub> (que causa la precipitación de calcita) puede limitar su uso ya que implica la estimación de una temperatura más alta al disminuir la concentración de Ca<sup>2+</sup> disuelto (Karingithi, 2009). El geotermómetro de Na-K-Ca corregido por Mg (Fournier y Potter, 1979) se emplea en aquellas aguas geotérmicas salinas que no sufren procesos de mezcla y con alto contenido de Mg<sup>2+</sup> disuelto, o bien cuando la temperatura del sistema geotérmico es <180 °C. Es usualmente aplicado en sistemas de baja temperatura, pero también tiene la limitante de que es necesario considerar la posible pérdida de Ca<sup>2+</sup> por precipitación (Karingithi, 2009).

Para hacer uso de los geotermómetros, Fournier (1977) estableció que para su aplicación hay que considerar la existencia de equilibrio químico entre fluido y mineral a profundidad, la presencia en cantidades adecuadas de las especies químicas involucradas y el reequilibrio por efecto del ascenso hacia la superficie o por procesos secundarios (ebullición o dilución). Por otro lado, la aplicabilidad de geotermómetros químicos en reservorios de baja temperatura es materia de debate, dado que la mayoría de los geotermómetros fueron desarrollados y calibrados para sistemas de alta temperatura y entalpia (Fournier, 1977; Arnórsson 1983; Mohammadi et al., 2010) por lo que siempre es necesario aplicar varios geotermómetros, así como otros métodos para determinar dicha temperatura (Li, 2018).

**Tabla 3.2.** Geotermómetros de Sílice (S= SiO<sub>2</sub> mg/kg). Resultados en °C

Geotermómetro		Ecuación	Rango (°C)
Cuarzo (sin pérdida de vapor, convectivo)	Fournier, (1977)	$t = \frac{1309}{5.19 - \log S} - 273.15$	25-250
Cuarzo (después de la pérdida de vapor, adiabático)	Fournier, (1977)	$t = \frac{1522}{5.75 - \log S} - 273.15$	25-250
Cuarzo	Fournier - Potter (1982)	$t = -42.198(\pm 1.345) + 0.28831(\pm 0.01337)S - 3.6686 * 10^{-4}(\pm 3.152 * 10^{-5})S^2 + 3.1665 * 10^{-7}(2.424 * 10^{-7})S^3 + 77.034(\pm 1.216) \log S$	25-900
Cuarzo	Fournier - Potter (1982)	$t = -53.5 + 0.112365S - 0.5559 * 10^{-4}S^2 + 0.1772 * 10^{-7}S^3 + 88.390 \log S$	N/A
Cuarzo	Arnórsson et al. (1988a)	$t = -55.3 + 0.3659S - 5.3954 * 10^{-4}S^2 + 5.5132 * 10^{-7}S^3 + 74.360 \log S$	0-350
Cuarzo	Arnórsson et al. (1988a)	$t = -66.9 + 0.1378S - 4.9727 * 10^{-5}S^2 + 1.0468 * 10^{-8}S^3 + 87.84 \log S$	0-350
Cuarzo	Verma (2000)	$t = \frac{1175(\pm 31.7)}{4.88(\pm 0.08) - \log S} - 273.15$	N/A
Calcedonia	Fournier (1977)	$t = \frac{1032}{4.69 - \log S} - 273.15$	0-250
Calcedonia	Arnórsson et al (1983b)	$t = \frac{1112}{4.91 - \log S} - 273.15$	25-180
Amorphous silica	Fournier (1977)	$t = \frac{731}{4.52 - \log S} - 273.15$	25-250
Amorphous silica	Arnórsson (2000)	$t = -121.6 + 0.2694S - 1.8101 * 10^{-4}S^2 + 7.5221 * 10^{-8}S^3 + 55.114 \log S$	0-350
Moganita	Gislason et al. (1996)	$t = -30.7 + 0.53113S + 1.2578 * 10^{-4}S^2 - 5.9241 * 10^{-7}S^3 + 19.576 \log S$	0-200
β Cristobalita	Fournier (1977)	$t = \frac{781}{4.51 - \log S} - 273.15$	25-250
α Cristobalita	Fournier (1977)	$t = \frac{1000}{4.78 - \log S} - 273.15$	<120
Sílice modificada	Verma -Santoyo (1997)	$t = -44.119 + 0.24469S - 1.7414 * 10^{-4}S^2 + 79.305 \log S$	20-210

Tabla 3.3. Geotermómetros de Cationes. Resultados en °C

Geotermómetro		Ecuación	Rango (°C)	Notas
Na-K	Arnórsson (2000)	$t = 733.6 - 770.55[\log(Na_m/K_m)] + 378.189[\log(Na_m/K_m)]^2 - 95.753[\log(Na_m/K_m)]^3 + 9.544[\log(Na_m/K_m)]^2$	0-350°C	Moderada salinidad Concentración en mol/kg
Na-K	Díaz González et al (2007)	$t = \frac{833}{\log \frac{Na}{K} + 0.908} - 273.15$	30-350°C	Concentración en mg/kg
Na-K	Truesdell, (1976)	$t = \frac{855.6}{0.8573 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	100-275	Concentración en mg/kg
Na-K	Fournier-Truesdell (1973)	$t = \frac{777}{0.700 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	N/A	Concentración en mg/kg
Na-K	Fournier (1979)	$t = \frac{1217(\pm 93.9)}{1.438 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	0-250	Concentración en mg/kg
Na-K	Tonani (1980)	$t = \frac{833}{0.788 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	25-250	Concentración en mg/kg
Na-K	Arnórsson et al (1983b)	$t = \frac{1319}{1.699 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	250-350	Concentración en mg/kg
Na-K	Nieva-Nieva (1987)	$t = \frac{1178}{1.470 + \log \frac{Na_m}{K_m}} - 273.15$	N/A	Concentración en mol/kg
Na-K	Giggenbach et al. (1988)	$t = \frac{1390}{1.75 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	>180	Concentración en mg/kg
Na-K	Verma-Santoyo (1997)	$t = \frac{1289(\pm 76)}{0.615 + \log \frac{Na}{K}} - 273.15$	N/A	Concentración en mg/kg
K <sup>2</sup> -Mg	Giggenbach (1988)	$t = \frac{4410}{14 + \log \frac{K^2}{Mg}} - 273.15$	N/A	Concentración en mg/kg
K <sup>2</sup> -Mg	Fournier (1991)	$t = \frac{2330}{7.35 + \log \frac{K^2}{Mg}} - 273.15$		Log (K <sup>2</sup> /Mg) > 1.25 No aplica
K <sup>2</sup> -Mg	Fournier (1991)	$t = \frac{1077}{4.033 + \log \frac{K^2}{Mg}} - 273.15$		Log (K <sup>2</sup> /Mg) < 1.25 No aplica

Tabla 3.3 Geotermómetros de Cationes (Continuación). Resultados en °C

Geotermómetro		Ecuación	Rango (°C)	Notas
Li-Mg	Kharaka-Mariner (1989)	$t = \frac{2200}{5.470 - \log \frac{Li}{Mg^{0.5}}} - 273.15$	0-350	Concentración en mg/kg
Na-Li	Fouillac-Michard (1981)	$t = \frac{1000(\pm 47)}{\log \frac{Na_m}{Li_m} + 0.389(\pm 0.11)} - 273.15$	N/A	Cl < 0.3 mol/kg
Na-Li	Fouillac-Michard (1981)	$t = \frac{1195(\pm 75)}{\log \frac{Na_m}{Li_m} - 0.13(\pm 0.25)} - 273.15$	N/A	Cl ≥ 0.3 mol/kg
Na-Li	Kharaka et al (1982)	$t = \frac{1590}{\log \frac{Na}{Li} + 0.779} - 273.15$	0-350°C	Concentración en mg/kg
Na-Li	Verma -Santoyo (1997)	$t = \frac{1049(\pm 44)}{\log \frac{Na_m}{Li_m} + 0.44(\pm 0.10)} - 273.15$	N/A	Concentración en mol/kg Cl < 0.3 mol/kg
Na-Li	Verma -Santoyo (1997)	$t = \frac{1267}{\log \frac{Na_m}{Li_m} + 0.07} - 273.15$	N/A	Concentración en mol/kg Cl ≥ 0.3 mol/kg
Na-Ca	Tonani (1980)	$t = \frac{1096.7}{3.08 - \log \frac{Na}{Ca^{0.5}}} - 273.15$		
K-Ca	Tonani (1980)	$t = \frac{1930}{3.861 - \log \frac{K}{Ca^{0.5}}} - 273.15$	N/A	
Na-K-Ca	Fournier-Truesdell, (1973)	$t = \frac{1647}{\log \frac{Na_m}{K_m} + \beta \left( \log \frac{Ca_m^{0.5}}{Na_m} + 2.06 \right) + 2.47} - 273.15$	0-250	$\beta=4/3$ para $t < 100^\circ\text{C}$ $\beta=1/3$ para $t > 100^\circ\text{C}$ $\log \frac{Ca_m^{0.5}}{Na_m} < 0$
Na-K-Ca con Mg corregido	Fournier - Potter (1979)	<p><math>T = T_{Na-K-Ca} - \Delta t_{Mg} \text{ } ^\circ\text{C}</math></p> <p><math>R = (Mg / Mg + 0.61Ca + 0.31K) * 100</math></p> <p><b>Si R varía de 1.5 a 5</b></p> $\Delta t_{Mg} = -1.03 + 59.971 \log R + 145.05 (\log R)^2 - 36711 \frac{(Lg R)^2}{T_{NaKCa}} - 1.67 * 10^7 \frac{\log TR}{T_{NaKCa}^2}$ <p><b>Si R varía de 5 a 50</b></p> $\Delta t_{Mg} = 10.664 - 4.7415 \log R + 325.87 (\log R)^2 - 1.032 * 10^5 \frac{(\log R)^2}{T_{NaKCa}} - 1.968 * 10^7 \frac{(\log R)^2}{T_{NaKCa}^2} + 1.605 * 10^7 \frac{(\log R)^3}{T_{NaKCa}^2}$ <p>No aplicar la corrección de Mg su <math>\Delta t_{Mg}</math> es negativo o <math>R &lt; 1.5</math>. Si <math>R &gt; 50</math>, asumir que la temperatura = temperatura media en el manantial T es la temperatura del Na-K-Ca geotermómetro en °Kelvin.</p>	0-250	Esta corrección solo es aplicable cuando la temperatura calculada con el geotermómetro de Na-K-Mg es > 70 °C

También se puede inferir la temperatura del reservorio estudiando la variación de los índices de saturación con la temperatura (equilibrio multimineral) (Fridriksson y Ármannsson, 2007). Para llevar a cabo este análisis se calculó del índice de saturación (IS) con relación a diferentes minerales, usando el software PHREEQC (Afsin et al., 2014). La mineralogía fue inferida con base en la información geológica que se recopiló.

El IS indica si una solución está en equilibrio con la fase sólida o si es sobresaturada o subsaturada en relación con la fase sólida. El valor de 1 significa una sobresaturación de diez veces y un valor de -2 una subsaturación de doscientas veces en relación con cierta fase de un mineral. En la práctica, el equilibrio puede asumirse para un rango de -0.2 a 0.2. Si en una solución se determina el valor del IS por debajo de -0.2, se entiende que se encuentra subsaturada en relación con dicho mineral y si el IS del agua excede +0.2 se asume que esta sobresaturada con respecto al mineral respectivo (Merkel y Planer-Friedrich, 2002).

### **3.7. MODELOS DE MEZCLA BASADOS EN LA ENTALPIA**

La mezcla de agua geotérmica con agua fría se puede producir después de que ocurre un enfriamiento conductivo del agua caliente; así como antes, durante o después de la ebullición. Esta mezcla es más propensa a ocurrir cuando hay un cambio de permeabilidad. En las perforaciones llevadas a cabo en zonas geotérmicas se ha demostrado que el potencial de presión del flujo geotermal ascendente, en muchos sistemas geotérmicos, es menor que el del cuerpo de agua subterránea fría. Cuando este es el caso, el agua subterránea fría ingresa al sistema geotérmico y se mezcla con el agua caliente que sube.

El modelo de mezcla de Cloruro-Entalpia permite estimar la temperatura del componente del agua termal por medio de un diagrama que se construye de la siguiente manera (Nicholson, 1993):

- Dibuja la entalpia en el eje Y, de 0 hasta 1500 o 2000 kJ/kg, y la concentración de Cl<sup>-</sup> en el eje X.
- Calcular la temperatura del agua de la fuente termal mediante el empleo de algún geotermómetro químico. Convertir la temperatura calculada en entalpia utilizando las tablas de vapor (Keenan et al., 1969).

- Una vez calculada la entalpía para las muestras individuales dibujar los puntos en el diagrama.
- Posteriormente, se dibuja una línea recta entre dos puntos, uno desde 0 mg/L (o la concentración de Cl<sup>-</sup> del agua superficial) y la entalpía correspondiente a la pérdida de vapor a 100°C (2676 kJ/kg)
- A lo largo de estas líneas, hay que marcar las entalpías calculadas con anterioridad.
- Posteriormente, dibujar otras dos líneas correspondientes al agua fría (no termal). Ambas se originan en los puntos correspondientes al agua fría (no termal) con pendientes que forman un triángulo con la primera línea que abarca todos los puntos correspondientes a las aguas termales.
- La entalpía del agua termal del flujo parental corresponde con el vértice del triángulo. Convertir la entalpía calculada en temperatura utilizando las tablas de vapor (Keenan et al., 1969).

### **3.8. INTEGRACIÓN DEL ESQUEMA HIDROGEOLÓGICO**

Con base en la integración de la información recopilada y generada durante la investigación (litología, orientación de las estructuras geológicas, topografía, clima, zonas de recarga, flujo subterráneo, manantiales termales, manifestaciones no termales, modelación hidroquímica, isotopía y geotermometría) se propuso un esquema hidrogeológico conceptual sobre el origen y comportamiento del agua termal (Pasvanoglu, 2013), el cual se validó en los diferentes sistemas hidrotermales para definir si es posible tener un esquema o es necesario definir un esquema para cada manifestación hidrotermal.

Para la integración de la información se realizaron trabajos cartográficos para obtener diferentes mapas temáticos con ayuda del SIG y se elaboraron esquemas donde se plasmó toda la información recopilada y generada durante la investigación.

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. ARTÍCULO 1. HYDROGEOCHEMISTRY, ISOTOPES AND GEOTHERMOMETRY OF IXTAPAN DE LA SAL –TONATICO HOT SPRINGS, MEXICO

En este epígrafe se muestra el primer artículo de investigación publicado realizado, en el cual se presentan los resultados obtenidos del estudio de los manantiales de la región de Ixtapa de la Sal – Tonicato, cuyo objetivo fue aplicar métodos hidrogeoquímicos, isotópicos y de geotermometría para establecer el origen y los posibles procesos hidrogeoquímicos que afectan a los manantiales termales de dicha región, los cuales presentan una temperatura de surgencia inferior a 40°C y son considerados como manifestaciones de un sistema de baja entalpia.

Martínez-Florentino, A.K., Esteller, M.V., Domínguez-Mariani, E., Expósito, J.L. Paredes, J. (2019) Hydrogeochemistry, isotopes and geothermometry of Ixtapan de la Sal–Tonicato hot springs, Mexico. *Environmental Earth Sciences* 78:600. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8600-x>



## Hydrogeochemistry, isotopes and geothermometry of Ixtapan de la Sal–Tonatico hot springs, Mexico

A. K. Martínez-Florentino<sup>1</sup> · M. V. Esteller<sup>1</sup> · E. Domínguez-Mariani<sup>2</sup> · J. L. Expósito<sup>1</sup> · J. Paredes<sup>3</sup>Received: 31 January 2019 / Accepted: 23 September 2019  
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

### Abstract

The Ixtapan de la Sal–Tonatico hot springs are located in the geological setting of the Trans-Mexican Volcanic Belt, on the border of the Morelos–Guerrero Basin, which is carbonated region with limestone and silicic rocks. The temperature, electrical conductivity and pH of the thermal waters are 25.7–37.2 °C, 9520–13,920  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and 5.90–6.88, respectively. The hydrochemical family is NaCl ( $\text{Cl}^-$  mean concentration of 2198 mg/L and  $\text{Na}^+$  mean concentration of 1396 mg/L). The minor and trace elements that are notable for their high concentrations are B (19.69–23.58 mg/L), Li (6.09–8.06 mg/L), Sr (4.80–6.18 mg/L) and As (0.30–1.97 mg/L). Isotope data ( $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ) show  $\delta^{18}\text{O}$  enrichment of the thermal waters, which may be a result of isotopic exchange with the host rock at high temperatures, although the value was very small, which may be due to mixing with groundwater near the surface. The water samples were oversaturated with calcite, dolomite and quartz, verified in the field by the presence of precipitated rocks (travertines). The samples were undersaturated with chalcedony, silica gel, cristobalite, celestite and strontianite. Several chemical geothermometers and the results from multicomponent equilibrium suggest a reservoir temperature between 90 and 130 °C. Meanwhile, a temperature of 129 °C was estimated with the Cl–enthalpy mixing model. According to the conceptual model of the functioning of this system, considering that flow is characterized by the heating of water at deep zones due to the high geothermal gradient caused by recent tectonic activity. This water rises to the surface through fractures and faults. As it rises, thermal water mixes in different proportions with Ca– $\text{HCO}_3$  groundwater.

**Keywords** Hot springs · Hydrogeochemistry · Geothermometry · Stable isotopes · Mixing · Mexico

### Introduction

Hot springs can be classified based on different criteria, such as their hydrogeological sources and physiochemical properties. In terms of source, three categories exist and are related to the presence of igneous, sedimentary and

metamorphic rocks. With regard to physiochemical properties, the most widely used classification of hot springs is the one that takes into account major ions (Giggenbach 1988; 1991; Alfaro and Wallace 1994; Afşin et al. 2006; Jean et al. 2016). Investigations of these physiochemical properties, as well as the geological settings, water–rock interactions, and mixing processes of different waters (thermal and non-thermal), can contribute to understanding the hydrodynamics of hot springs, their recharge mechanisms, and their sources (Rafighdoust et al. 2015; Jean et al. 2016).

The physiochemical properties particularly valuable are temperature, ion concentrations (including  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ ) and minor and trace elements (particularly B,  $\text{F}^-$ , Li, Br and As). By studying these properties, a preliminary hydrochemical characterization can be developed, for example, based on Giggenbach's Cl– $\text{HCO}_3$ – $\text{SO}_4$  ternary diagram (1998) of major ions, which helps to define processes through which geothermal fluid passing as it ascends, as well as its source can be inferred.

✉ M. V. Esteller  
mvestellera@uaemex.mx

<sup>1</sup> Instituto Interamericano de Tecnología y Ciencias del Agua (IITCA), Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro Coatepec S/N, 50130 Toluca, Estado de México, Mexico

<sup>2</sup> Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Lerma, Av. de las Garzas 10, 52005 Lerma De Villada, Estado de México, Mexico

<sup>3</sup> Consorcio para el Estudio de Zonas Metropolitanas (CentroMet), Camino a Los Olvera 44, 76904 Corregidora, Querétaro, Mexico

The Li–Cl–B ternary diagram of conservative elements can also be used to determine whether the fluids have different sources or only one, as well as interaction processes with different rocks and with the vapor phase (Giggenbach and Goguel 1989). Other chemical elements that can be studied include rare earth elements and their anomalies (Fowler et al. 2018; Sener 2019), since they identify water–rock interactions (precipitation, sorption) and even the lithology of the rocks with which the geothermal fluid has been in contact.

Geothermometers is another tool that is helpful for studying hot springs. These have been used for decades to infer the temperature of geothermal fields and to help interpret hydrochemical data (Arnórsson 2000a). Geothermometers can be classified by how temperature affects the dissolution of minerals (for example, the quartz geothermometer) or by how temperature affects ion exchange reactions between specific minerals and the thermal fluid (for example, cation geothermometers).

Cation geothermometers are widely used because they are not affected by secondary processes (ebullition or dilution), as opposed to geothermometers based on individual components such as silica (Arnórsson 2000a; Mohammadi et al. 2010; Afsin et al. 2014; Oyuntsetseg et al. 2015). Various types of cation geothermometers exist, whose selection is according to the minerals that are in equilibrium. Giggenbach's (1998) Na–Ca–Mg ternary diagram can aid in this selection since this diagram can help to determine the degree of equilibrium of the water samples. For instance, if the samples are located outside the equilibrium area in the diagram it would not be possible to apply geothermometers such as Na/K or K<sup>2</sup>/Mg (Han et al. 2010a, b; Mohammadi et al. 2010; Oyuntsetseg et al. 2015).

If this was the case, other methods would need to be used to estimate temperature, such as the analysis of multi-mineral (or multicomponent) equilibrium (Fournier and Truesdell 1973; Asta et al. 2012; Gökgöz and Akdağoğlu 2016), which can be applied when there is a simple ascending of thermal fluids (with no dilution or ebullition). This method makes possible to obtain the equilibrium temperature with mineral alteration associations found at deep zones. With the aid of computer programs (GeoT), optimization techniques have been proposed so that this method can be used (Peiffer et al. 2014; Spycher et al. 2014). The objective of these techniques is to quantify the degree of dilution of the geothermal fluid, the loss of gas that may have occurred, and to optimize other parameters that are unknown (for example, when no data for a chemical element exist).

The study of oxygen and hydrogen isotopes is another tool that can help to infer the source as well as define water–rock interaction processes (Cappaccioni et al. 2011; Chandrajith et al. 2013; Oyuntsetseg et al. 2015; Pasvanoğlu 2013). There are other isotopes that also have been studied to help to define conceptual models for the functioning of these

geothermal systems, for example, boron to determine the existence of fossil water or mixture with sea water (Awaleh et al. 2018),  $\delta^{13}\text{CDIC}$ ,  $^{14}\text{C}$  and  $^3\text{H}$  (tritium) to estimate residence time and the mixing process (Pasvanoğlu and Çelik 2019; Awaleh et al. 2018; Cappaccioni et al. 2011), and Sr ( $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ ) to establish water–rock interaction processes (Han et al. 2010a, b).

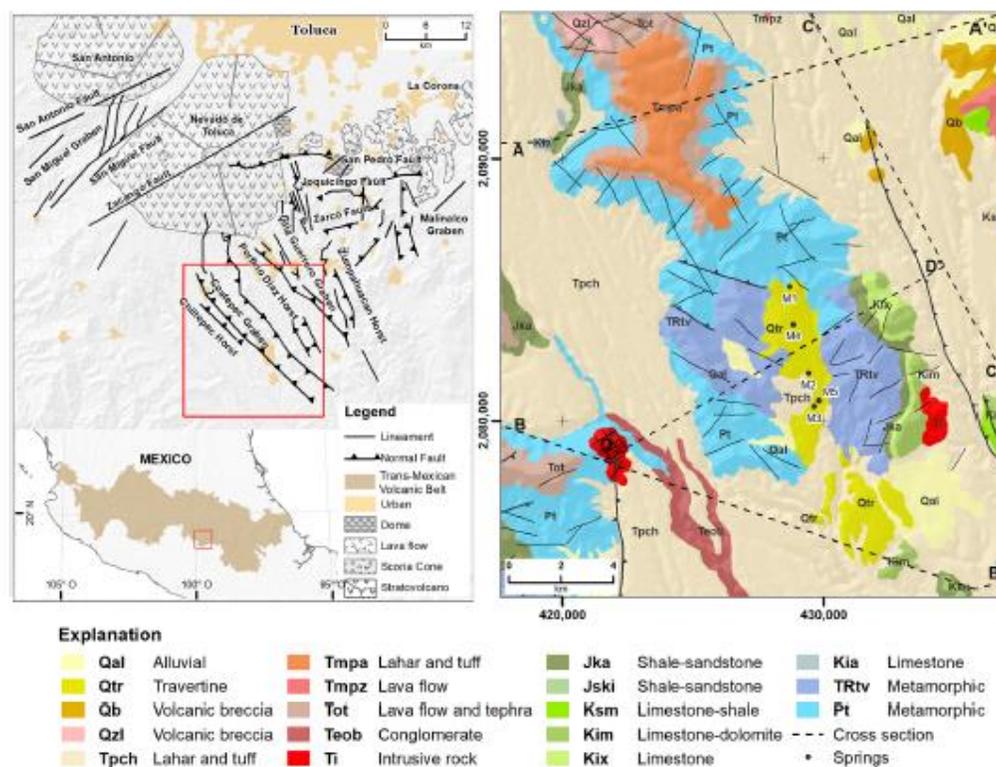
Since the methods described above have their limitations when applied to low-temperature (< 100 °C) geothermal systems, various methods need to be used to study those systems (Arnórsson 2000a; Karingithi 2007, 2009; Afşin et al. 2014). Therefore, the aim of the present investigation was to apply hydrogeochemical, isotopic and geothermometric methods to determine the source of thermal water and possible hydrogeochemical processes affecting the Ixtapan de la Sal and Tonatico hot springs. These springs are located in the Mexican Republic, their suggested temperature is under 40 °C, and they are considered to be emerging from a low-enthalpy system.

## Geological setting

The Ixtapan de la Sal and Tonatico region is in the southern portion of the State of Mexico, Mexico, at an average altitude of 1700 masl (Fig. 1). The climate is semi-hot sub-humid, with an annual mean temperature between 18 and 24 °C and annual mean precipitation of 1136 mm, most of which occurs between June and September. The hydrographic network originates on the southern flank of the Nevado de Toluca volcano, at an altitude of 4680 masl; except for the Sultepec River, which is originated from the top of the mountain range.

The study area is located on the border of the geological provinces of the Trans-Mexican Volcanic Belt (TMVB), and the Morelos–Guerrero Basin. The TMVB is built on the southern boundary of the North American plate, which is subducted by the eastern part of the Cocos plate. The Morelos–Guerrero Basin province is in a region having a highly complex structure. Some of the outcrops of this province are formed from Mesozoic rock sequences, including both platform sedimentary rocks and volcanic sedimentary rocks (marginal sea-volcanic island arcs) (Campa 1978). Next, a more detailed description of the main outcrops in the study area is presented (Juan-Perez 1994; SIIMA 2001; SGM Servicio Geológico Mexicano 2011).

The Metamorphic Complex (Pt and TRtv) is composed of alternating metalava, metatuff, metasandstone and metalutite, which were exposed to pressures and temperatures corresponding to greenschist facies. Its mineralogy includes feldspar, chlorite, sericite and epidote, which have a porphyroblastic texture with abundant milky quartz segregations. The metalavas are green, with mineralogy composed



**Fig. 1** a Location of the Ixtapan de la Sal–Tonatico region in tectono-dynamic context of the Trans-Mexican Volcanic Belt (modified from García-Palomo 1998). b Geological map and location of sam-

pling points in the study area (modified from IFOMEGEM 2014; SGM Servicio Geológico Mexicano 2011; Juan-Pérez 1994)

primarily of feldspar and epidote. The weathering that is present is low and the fracturing is moderate in the meta-volcanic rocks and scarce in the metasedimentary rocks. It is discontinuous in both and filled with material from the same rock. The main outcrop is in the area of the Ixtapan de la Sal locality (Fig. 1).

The Xochicalco Formation (Kix) is composed of a series of dark gray, laminated limestone with thin intercalations of black silica (flint) layers and bands. This is located in the eastern portion of Ixtapan de la Sal and southwestern Tonatico. Another sequence that has been identified is Cretaceous lutite, sandstone and limestone, which make up the Mexcala Formation (Ksm) and the Morelos Formation (Kim), the latter composed of a sequence of interstratified limestone and dolomite, beige to dark gray in color (Fries 1960). All these formations are from the Cretaceous period (early–late).

Granodiorite (Ti) is one of the Cenozoic rocks found in the study area, which is an intrusive rock located in the

southeast, 7 km east of Tonatico (Fig. 1). It is in a light gray intrusive, weathered to ochre, and presents abundant plagioclase phenocrysts and quartz, and to a lesser degree chlorite and dark minerals. A sequence of clastic deposit is also present, of the same age, which is exclusively composed of fragments from volcanic rocks from the Nevado de Toluca Volcanic System, known as the Chontalcoatlán Formation (Tpch) (D' Cserna and Fries 1981). Travertines (Qtr) are also among this group of rocks from the Cenozoic period, which are made of carbonate rocks deposited in an endorheic basin. These rocks are brown in color and weathered to white. In general, travertine is very porous, and while it does not present fracturing it does present traces of dissolution. Lastly, alluvium (Qal) is also found, composed of deposits from the weathering and erosion of older units.

Also, in the study zone, and smaller in area, are outcrops of volcanic breccia (Qb), lahars and tuffs (Tmpa, Tot), as well as lava flows and pyroclasts (Tmpz, Tot).

The cartographed normal faults located in the eastern and western portions of the study area are associated with the NW–SE fault system. This may possibly be related to the source of the hot springs (Juan-Perez 1994). About this NW–SE fault system, Campa (1978) reported five deformations that were active in this region during the Mesozoic and Cenozoic periods. Two regional fault systems from the last deformation phase (Plio-Quaternary) are remarkable, one with an NE–SW orientation and the other with an NW–SE orientation. The older system is the NW–SE, which is known as the Taxco-San Miguel de Allende fault systems. The contracting and expanding activity began during the Laramide Orogeny period (from the Oligocene to the Miocene), occurred during at least four deformation events that led to the formation of the Sierra Madre Occidental and the beginning of the Trans-Mexican Volcanic Belt (Alaniz-Álvarez et al. 2002).

In the geological cross-section profiles of Fig. 2, the thrust of the metamorphic units (more ancient) on the sedimentary units is observed (Ksm, Kix and Kim). The sedimentary units present folding due to compression and distension events. On these units, materials of volcanic origin of diverse composition are deposited.

In profiles A–A' and B–B', the volcanic materials are of Tertiary age and with thicknesses ranging from 100 meters to 500 meters. In the C–C' profile, in addition to observing Tertiary volcanic deposits, Quaternary materials can be seen to the north of the study area. These materials are the product of the most recent activity of the Nevado de Toluca volcano and reach thicknesses of 900 m on the slopes of the volcano.

In sections B–B', C–C' and D–D' magma intrusions (Ti and Qb) are observed, indicating the presence of magmatic chambers, these being possibly the thermal water's heat sources. The outcrop of intrusive material to the east and west of Ixtapan de la Sal is observed.

The D–D' section shows the thrust of the metamorphic Jurassic formations on the sedimentary formations of the Cretaceous, a phenomenon that defines the course of some of the streams and rivers of the region. It is also observed that the alluvial units of the Quaternary (Aquifer in granular materials) have a thickness less than 100 m.

Another important aspect is the fractures that are observed in the sections, covered by volcanic deposits for that, do not appear on the surface; however, its depth reaches the basement, in order that, these systems function as a preferential way for thermal water flow.

## Materials and methods

Nineteen water samples were collected from the hot springs during the rainy and dry seasons of years 2014 and 2015 (Fig. 1). During the dry season, five samples were collected

in May 2014 and January 2015. At rainy season, samples were collected in August 2014 and June 2015, with a total of nine samples (4 in August and 5 in June). Also, field data (temperature, pH, electrical conductivity and total dissolved solids) were collected and the concentration of chloride was determined every 2 weeks for 1 year.

Sampling procedures and the analytical methods were based on APHA–AWWA–WPCF (2005). The parameters measured in the field were temperature, pH, electrical conductivity (EC) and total dissolved solids (TDS), using multi-parametric equipment (Orion Start<sup>®</sup>). The alkalinity was analyzed immediately after water collection by the titration method, using methyl orange as an indicator and a concentrated solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.09 N). Alkalinity values were transformed into HCO<sub>3</sub><sup>−</sup> concentrations using the equation proposed by Deutsch (1997), and P<sub>CO2</sub> values were calculated with PHREEQC software (Parkhurst and Appelo 2013).

For the analysis of cations, minor, and trace elements, the samples were filtered with a 0.45 μm cellulose nitrate membrane filter. They were then acidified with HNO<sub>3</sub> (pH < 2.0) and kept on ice in a portable cooler. About the anions, 1000 mL samples were collected and stored at the laboratory in refrigeration at 4 °C. The samples used to determine oxygen-18 and deuterium isotopes were collected in 100 mL amber glass bottles with a narrow neck and hermetically sealed to prevent contact between the water and the atmosphere. These samples were stored at room temperature.

At the IITCA Water Quality Laboratory, NO<sub>3</sub><sup>−</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2−</sup> were analyzed with U–UV spectrophotometry, Cl<sup>−</sup> was analyzed with volumetry (potassium dichromate as an indicator and a solution of AgNO<sub>3</sub>), and F<sup>−</sup> with a selective ion electrode (Orion<sup>®</sup>). Major cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>) and minor and trace elements (Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sr, Tl and Zn) were analyzed with the inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) technique at the Geochemistry Laboratory of the UNAM-Juriquilla Campus. Silica concentration was calculated stoichiometrically based on the silicon concentration. Accuracy of the results and limit of quantification are presented in Tables 1 and 2.

Deuterium and oxygen-18 were determined in the Isotope Hydrology Laboratory of the Mexican Institute of Water Technology (IMTA, Spanish acronym) using Finnigan Delta-S mass spectrometry with a double inlet. The results were expressed as deviation from the VSMOW pattern, in parts per thousand (‰). The precision of the results (1σ) is one maximum deviation of 0.08 ‰ for δ<sup>18</sup>O and of 0.9 ‰ for δ<sup>2</sup>H.

Samples were also collected from non-thermal springs. In these places, in situ data were measured and water samples were collected for the analysis of major, minor and trace ions, as well as for isotopes. The present study only

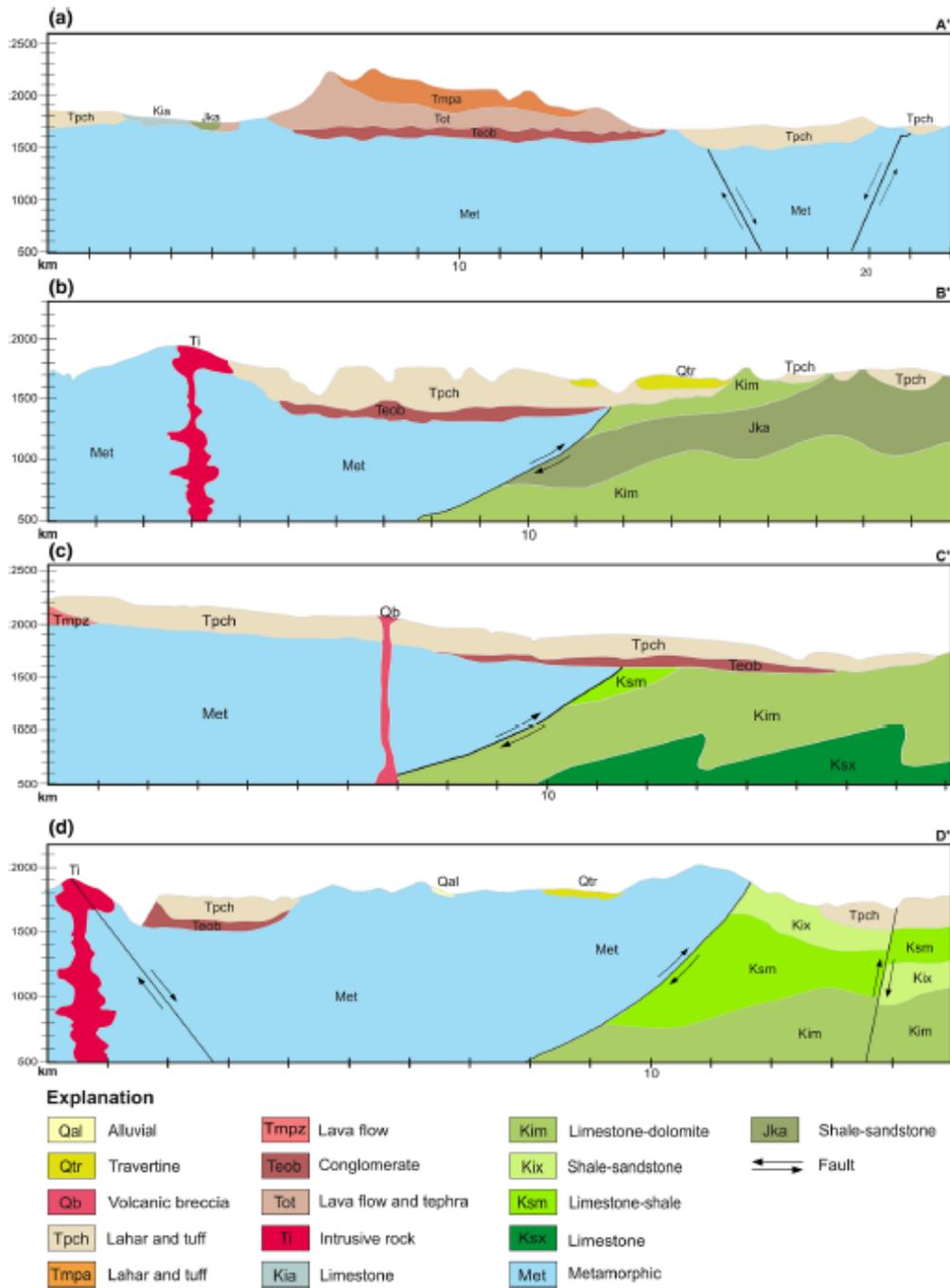


Fig. 2 Geological sections through of the Ixtapan de la Sal–Tonatico region (cross-section profile of the region shown in Fig. 1)

**Table 1** Field measurements and ion composition of waters collected from hot springs of the Ixtapan de la Sal–Totonuco region (T<sup>a</sup> in °C, EC in µS/cm, concentrations in mg/L, ρCO<sub>2</sub> in atm, BE: Charge balance error; M1 Laguna Verde, M2 Ixtamil, M3 Totonuco, M4 Ixtapan, M5 Obispo-Ohticalli, q.l. quantification limit)

ID	Date	T <sup>a</sup>	pH	EC	TDS	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ρCO <sub>2</sub>	BE (%)
M1-M	May-14	27.8	5.90	9600	4.71	627.6	91.4	1499.2	146.4	2349.2	1633.5	976.8	25.47	0.31	10 <sup>0.22</sup>	-2.0
M1-A	Aug-14	28.3	6.10	10,220	5.01	538.4	77.8	1307.6	126.7	1980.0	1762.9	735.9	24.91	0.31	10 <sup>0.06</sup>	-2.9
M1-Ja	Jan-15	25.7	6.22	10,550	5.17	622.0	89.8	1427.6	160.3	2365.8	1690.9	904.7	29.23	<0.23	10 <sup>-0.27</sup>	-3.5
M1-J	Jun-15	29.2	6.53	12,550	6.15	625.5	78.2	1487.5	123.9	2349.1	1570.1	897.1	28.31	<0.23	10 <sup>-0.54</sup>	-1.4
M2-M	May-14	34.4	5.98	9520	4.67	582.4	84.0	1397.6	134.4	2219.5	1532.7	976.7	25.41	0.31	10 <sup>-0.19</sup>	-3.3
M2-A	Aug-14	34.3	6.30	10,190	5.00	578.0	74.9	1379	132.1	1961.6	1695.8	702.7	23.86	0.31	10 <sup>-0.21</sup>	0.8
M2-Ja	Jan-15	33.1	6.58	10,810	5.30	674.6	96.0	1463.4	144.6	2232.3	1679.9	814.4	29.11	<0.23	10 <sup>-0.00</sup>	1.2
M2-J	Jun-15	36.1	6.22	10,290	5.04	598.0	81.3	1316.0	118.3	2157.1	1524.2	852.6	29.95	<0.23	10 <sup>-0.19</sup>	-2.9
M3-M	May-14	35.0	5.90	9520	4.67	595.8	79.8	1429.2	137.8	2160.8	1613.6	957.0	25.49	0.31	10 <sup>0.22</sup>	-2.0
M3-A	Aug-14	35.9	6.20	9740	4.77	552.8	78.5	1300.0	123.6	1943.0	1683.6	916.1	22.24	0.30	10 <sup>-0.30</sup>	-3.3
M3-Ja	Jan-15	35.6	6.30	10,190	5.00	620.6	88.9	1348.2	136.6	2070.6	1668.9	739.8	28.22	<0.23	10 <sup>-0.30</sup>	0.2
M3-J	Jun-15	37.1	6.39	10,360	5.08	635.0	80.1	1286.5	124.3	1919.6	1537.2	871.1	28.96	2.51	10 <sup>-0.36</sup>	0.5
M4-M	May-14	35.4	6.10	10,170	4.99	597.8	86.5	1451.2	139.4	2268.9	1540.0	938.6	24.21	0.31	10 <sup>0.04</sup>	-2.0
M4-A	Aug-14	35.8	6.20	10,380	5.09	610.0	82.8	1462.0	137.3	2294.6	1738.5	761.6	23.96	0.31	10 <sup>-0.09</sup>	-1.7
M4-Ja	Jan-15	34.3	6.24	12,930	6.34	646.0	97.4	1342.8	137.6	2127.1	1723.9	918.4	28.79	<0.23	10 <sup>-0.39</sup>	-2.0
M4-J	Jun-15	37.2	6.17	13,290	6.51	639.5	84.5	1354.0	129.9	2303.5	1614.1	952.7	28.81	<0.23	10 <sup>-0.12</sup>	-3.8
M5-M	May-14	34.9	6.30	9680	4.75	581.0	81.6	1398.4	137.9	2423.7	1460.4	903.4	26.12	0.31	10 <sup>-0.18</sup>	-4.8
M5-Ja	Jan-15	36.6	6.40	10,630	5.21	722.8	91.1	1556.6	151.0	2403.9	1685.4	887.2	29.78	<0.23	10 <sup>-0.40</sup>	0.9
M5-J	Jun-15	34.0	6.88	10,830	5.31	596.5	76.6	1320.5	118.9	2249.0	1657.9	835.5	28.56	<0.23	10 <sup>-0.86</sup>	-5.1
Mean		33.72	6.26	10,612.6	5.17	613.9	84.3	1396.2	134.8	2198.9	1632.4	871.7	26.92		10 <sup>0.27</sup>	
Max		37.20	6.88	13,290.0	6.51	722.8	97.4	1556.6	160.3	2423.7	1762.9	976.8	29.95		10 <sup>0.27</sup>	
Min		25.70	5.90	9520.0	4.67	538.4	74.9	1286.5	118.3	1919.6	1460.4	702.7	22.24		10 <sup>-0.18</sup>	
SD		±0.5	±0.01	±1%	±0.5	42.0	6.4	75.1	10.7	156.8	81.7	83.4	2.33		10 <sup>0.27</sup>	
Accuracy						0.9667	0.0133	0.003	0.003	0.003	0.007	0.23				
q.l.																

**Table 2** Minor ion composition and isotopic data of waters collected from hot springs in Ixtapan de la Sal–Tonatico region (concentrations in mg/L; isotopic analysis relative to SMOW, *M1* Laguna Verde, *M2* Ixtami, *M3* Tonatico, *M4* Ixtapan, *M5* Obispado-Olinalcá, *q.l.* quantification limit)

ID	B	As	Li	Sr	Fe	Mn	Ba	F <sup>-</sup>	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
M1-M	23.33	1.48	7.28	5.72	1.94	0.15	0.042			
M1-A	21.75	0.45	7.67	5.83	0.28	0.15	0.037			
M1-Ja	22.80	0.30	7.58	5.81	0.04	0.16	0.032	1.40	-8.29	-64.1
M1-J	21.23	0.39	7.42	5.70	0.04	0.15	0.030	1.60		
M2-M	22.18	0.48	7.08	5.31	0.05	0.15	0.039			
M2-A	20.65	0.49	7.20	5.32	0.04	0.11	0.039			
M2-Ja	23.15	0.64	7.23	5.51	0.31	0.15	0.032	1.40	-8.92	-67.9
M2-J	22.31	0.47	6.48	4.80	0.07	0.16	0.030	1.62		
M3-M	22.34	1.97	6.98	5.45	2.60	0.17	0.041			
M3-A	19.69	1.72	8.06	6.18	1.91	0.13	0.037			
M3-Ja	22.56	1.66	6.90	5.17	2.20	0.14	0.032	1.40	-8.86	-68.2
M3-J	21.66	1.64	7.07	5.28	2.39	0.14	0.031	1.61		
M4-M	22.08	1.67	7.68	5.75	2.10	0.13	0.039			
M4-A	22.09	1.89	6.93	5.42	2.13	0.15	0.040			
M4-Ja	23.58	1.53	6.38	5.54	2.00	0.14	0.030	1.50	-8.66	-68.2
M4-J	22.76	1.63	6.20	5.49	2.25	0.15	0.031	1.64		
M5-M	22.87	0.55	6.46	5.34	0.09	0.15	0.040			
M5-Ja	23.21	1.74	6.09	5.61	2.27	0.15	0.032	1.20	-8.82	-66.9
M5-J	21.17	0.54	6.46	5.37	0.10	0.15	0.029	1.51		
Mean	22.16	0.92	6.99	5.50	0.46	0.15	0.035	1.48		
Max	23.58	1.97	8.06	6.18	2.60	0.17	0.042	1.64		
Min	19.69	0.30	6.09	4.80	0.04	0.11	0.029	1.20		
SD	0.96	0.62	0.54	0.29	1.04	0.01	0.004	0.13		
q.l.	0.005	0.0123	0.0273	0.0053	0.0037	0.0007	0.0003	0.01		

considered data corresponding to the concentration of  $\text{Cl}^-$  and isotopes. The  $\text{Cl}^-$  concentrations were used to estimate the enthalpy. The isotopic data were used to compare possible similarities and differences in the  $\delta^{18}\text{O}$  vs.  $\delta^2\text{H}$  plot. Other chemical data were not used. The physical and chemical characteristics of these non-thermal springs can be found in Esteller et al. (2019).

Before treatment of the data, the balance error was calculated to verify the quality of the analysis. This resulted in values between -5.1 and 1.2% (Table 1). The treatment of the data began with a classification based on Piper diagram and Giggenbach's (1988)  $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3$  ternary diagram. The classification was also performed using conservative ions based on the  $\text{Cl-Li-B}$  ternary diagram proposed by Giggenbach and Goguel (1989).

Equilibrium temperatures in the geothermal reservoir were calculated using different geothermometers, with the help of the Liquid-Analysis spreadsheet (version 3) developed by Powell and Cumming (2010). This sheet also included graphs of combinations of different geothermometers and parameters (geoindicators). The geothermometers that were not included in this spreadsheet were calculated directly applying equations defined by different authors.

The analysis of multi-mineral equilibrium consisted of estimating the reaction coefficient (Q) for the different

minerals and temperatures. By comparing the reaction coefficient (Q) and the equilibrium constant (K), it was possible to evaluate the state of equilibrium, or saturation of the water with respect to a mineral, as represented by its saturation index (Pang and Reed 1998; Arnórsson 2000a; Chatterjee et al. 2017). This study used the WATEQ database from the PHREEQC program (Parkhurst and Appelo 2013). The saturation indices were calculated for the range -3 to +3, with temperatures between 20 and 180 °C, and an iteration of eight steps every 20 °C, in order to encompassing the estimated temperatures of the reservoir and the discharge. A saturation index (SI) under zero indicates that the water is undersaturated with respect to a specified mineral and an SI over zero means it is oversaturated with respect to the mineral phase.

## Results and discussion

### Hydrogeochemistry

Table 1 presents the results from the field determinations and the chemical analyses. The temperature of the thermal waters ranged from 27 °C in the Laguna Verde spring (M1) to 36 °C in the Tonatico (M3) and Ixtapan (M4) springs.

The temperature of the Laguna Verde spring (M1) was always under 30 °C. The maximum temperature registered was 29.2 °C in the month of June, and the minimum was 25.7 °C in the month of January. It is worth noting that this spring's outcrop is diffuse, producing a lagoon, and therefore, the samples were collected in the lagoon itself, which is exposed to environmental variations. The temperatures of spring water ranged from 33.1 to 36.1 °C in the Ixtamil spring (M2), 35.0–37.1 °C in Tonatico (M3), 34.3–37.2 °C in Ixtapan (M4), and 34.0–36.6 °C in the Obispado-Olincalli spring (M5).

With respect to pH, it was acidic and had a slight seasonal variation, with a range of 5.8–6.6 in the dry season (May and January) and slightly higher, 6.1–6.8, in the rainy season (August and June). It is also noted that the lowest pH values corresponding to the highest alkalinity values, represented as bicarbonate (Table 1).

Some variations in the EC were also found, with samplings ranging from 9.5 to 12.9 mS/cm in the dry season and from 9.6 to 13.2 mS/cm in the rainy season. With regard to TDS, the highest concentrations were reported in May (dry season), with over 7000 mg/L.

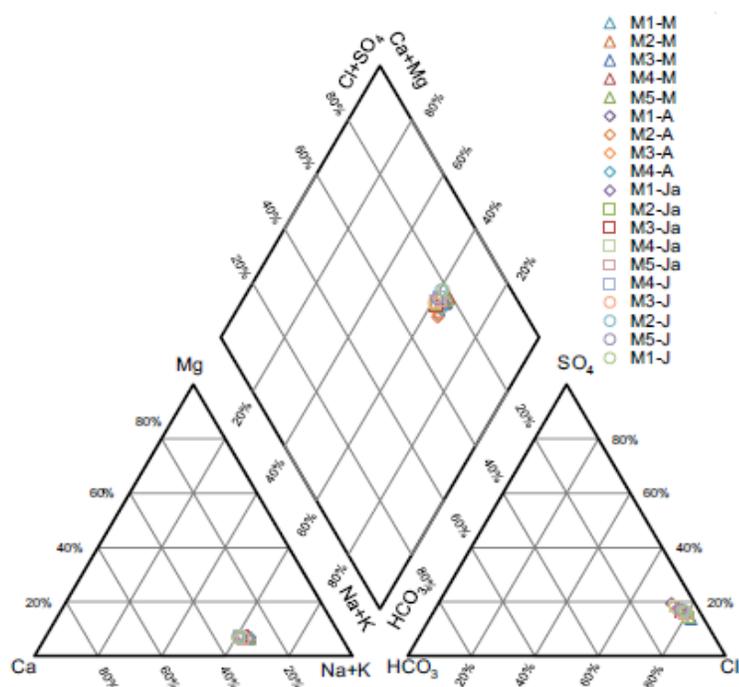
With respect to anions, high concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  were notable, with maximum values of 2423 and

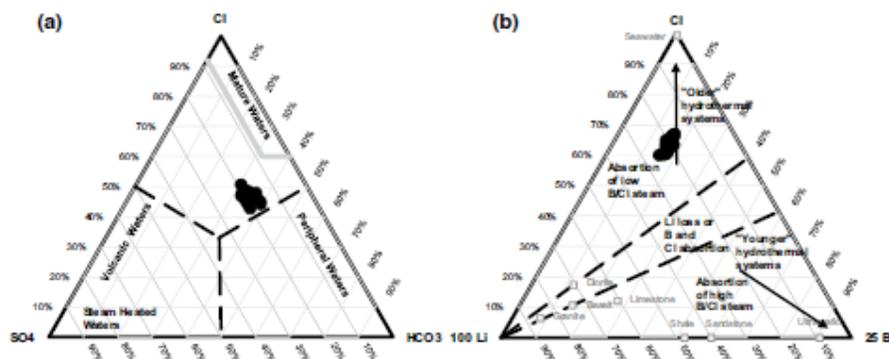
1762 mg/L, respectively. And  $\text{SO}_4^{2-}$  concentrations ranged from 702 to 977 mg/L. With respect to cations,  $\text{Na}^+$  was dominant, followed by  $\text{Ca}^{2+}$ , with values of 1300 and 600 mg/L, respectively. Lower concentrations of  $\text{K}^+$  were found, with a maximum value of 160 mg/L, and  $\text{Mg}^{2+}$  with a maximum concentration of 97 mg/L. Silica concentrations ranged from 20 to 30 mg/L.

The Piper diagram (Fig. 3) clearly shows that the salinity of the thermal waters was related to  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$ , and the representation of the samples in this diagram shows minimal dispersion. The  $\text{Cl}-\text{SO}_4-\text{HCO}_3$  ternary diagram (Fig. 4a) shows that all samples are clustered, and they are located between the areas classified as "mature" and "periphery" waters, which may indicate a mixing process between chloride and bicarbonate waters (Nicholson 1993).

The high values of  $\text{Cl}^-$  ion can have several sources, since its presence is related to the availability of salts that can be leached from rocks in the reservoir, reactions between magmatic HCl and minerals that constitute the rocks, water-rock interactions in regional flow systems, and the presence of brines connected with geothermal fields (Giggenbach 1991; Nicholson 1993; González-Partida et al. 2005; Siebe et al. 2007). In the case of bicarbonate ions, in union with  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  cations, these can originate from the interaction

**Fig. 3** Piper diagram of samples collected in this study (M1 Laguna Verde, M2 Ixtamil, M3 Tonatico, M4 Ixtapan, M5 Obispado-Olincalli)





**Fig. 4** a Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> ternary diagram (Giggenbach 1988) and b Li-Cl-B ternary diagram (Giggenbach and Goguel 1989) for water samples from the study area

of the thermal fluid with limestone and dolomite from the Morelos Formation (Kim) and the Xochicalco Formation (Kix). These formations may constitute aquifers with secondary porosity resulting from fracturing or dissolution processes. The Mezcala Formation (Ksm), composed of lutite, sandstone, and limestone, is considered an aquitard (Morales-Casique et al. 2017).

The minor and trace elements (Table 2) worth noting because of their high concentrations are B (19.69–23.58 mg/L), Li (6.09–8.06 mg/L), Sr (4.80–6.18 mg/L) and As (0.30–1.97 mg/L). Concentrations of Fe and Mn were found, with a maximum value of 2.6 mg/L for Fe and 0.17 mg/L for Mn. The presence of B may be related to the deep circulation of water or fluids from magma bodies, and even with the presence of geothermal brine (Arnósson et al. 2007; Pasvanoğlu and Gültekin 2012). High concentrations of As and Sr are common for water that is in contact with volcanic rocks (Smedley and Kinniburgh 2002; Pasvanoğlu 2013).

In Mexico, the presence of these elements has been identified in various geothermal fields, including Los Azufres and Los Humeros, both located in the TMVB. In Los Humeros, concentrations of As in geothermal fluids ranged from 2 to 73 mg/L and B from 66 to 3100 mg/L (González-Partida et al. 2001; López et al. 2012). In Los Azufres, As values ranged from 1 to 58 mg/L and B from 136 to 669 mg/L (González-Partida et al. 2000; Birkle et al. 2010). And in the sodium chloride water samples from low-temperature hot springs located in the same geothermal field, the maximum As value was 3 mg/L, the maximum B value was 77 mg/L, and the maximum Li was 6.9 mg/L (González-Partida et al. 2000, 2005). Also, these authors suggest that the source of these sodium chloride waters, with high B contents and low Mg concentrations, may be come from the deep circulation

of these waters through the crust and a water-rock interaction at high temperatures. About Li, due to its high geothermal mobility, the thermal waters and regional flows are enriched with this chemical element.

In areas of the TMVB that are not related to geothermal fields, in hot springs located in Jungapeo (Michoacán), Siebe et al. (2007) reported the presence of B with values ranging from 3 to 41 mg/L and Li in the range of 0.23–2.03 mg/L. They suggest that the source of these waters is the mixing of meteoric water with CO<sub>2</sub>-enriched thermal fluids, the latter resulting from the regional flow and a remnant of heat from a basaltic magma body. The mixture is slightly acidic bicarbonate water that reacts with volcanic rocks and rises to the surface through faults. In the Ixtlan springs in Hervores (Michoacán), with water temperatures ranging from 60 and 86 °C, Viggiano-Guerra and Gutiérrez-Negrín (2007) found concentrations of B between 5 and 15 mg/L and a Cl<sup>-</sup> of 440 mg/L. While in the Araro springs (Michoacán), with a temperature of 71 °C, average concentrations of 825 mg/L have been found for Cl<sup>-</sup>, 55 mg/L for B, and 5.4 mg/L for Li (Viggiano-Guerra and Gutierrez-Negrin 2003). In both cases, the proposed source of these waters is the existence of sodium chloride hydrothermal fluid with a neutral pH and medium to high temperatures (125–250 °C), which discharges through conduits connected with fault systems.

Figure 4b, corresponding to the Li-Cl-B ternary diagram, shows all the samples forming a unique set, which indicates a single source. The samples are also near the Cl vertex and far from the B and Li vertices, for which the B/Cl ratio is low (average values of 0.03 for this ratio). This is consistent with the fact that, at low temperatures, B remains in a volatile form in fluids rich in Na<sup>+</sup> and Cl<sup>-</sup>. This low ratio also indicates that the source of the thermal water is not exclusively magmatic, since if it were the B/Cl ratio would

be higher (Pope and Brown 2014; Hernández-Morales and Wurl 2016). This fact would indicate a possible mixing with non-thermal water, which would alter this hydrochemical ratio.

Li, B and  $\text{Cl}^-$  are considered being conservative elements. Of these, Li is the element that is least liable to modification by secondary processes, and it can, therefore, be used as a tracer for initial dissolution processes in deep zones, as well as a reference for evaluating the possible source of other conservative elements (Giggenbach 1991). Figure 5 shows that the seasonal variation in the concentrations of these conservative ions is not significant during the dry (May and January sampling) and rainy (August and June samplings) seasons. And a slight decrease only in B was found during the rainy season, indicating some effect from local recharge due to the infiltration of rainwater, which affects the chemistry of thermal water. This supposition also seems to be verified by Fig. 6, which presents the electrical conductivity and  $\text{Cl}^-$  concentrations in these springs throughout the study period, on a biweekly scale (every 2 weeks), and which presents some seasonal variation (especially  $\text{Cl}^-$ , with lower values during the rainy season).

Other hydrogeochemical indices were also evaluated. The Na/Li ratio was between 77 and 48, which would indicate that the sources of these springs relate to a high-temperature system (values between 60 and 80 are typical for this type of system, Nicholson 1993). A Na/Ca ratio over 50 indicates that there is no mixing with non-thermal water, while in the present case study the values varied around 2, which may be related to mixing with water from carbonate aquifers.

### Isotope geochemistry

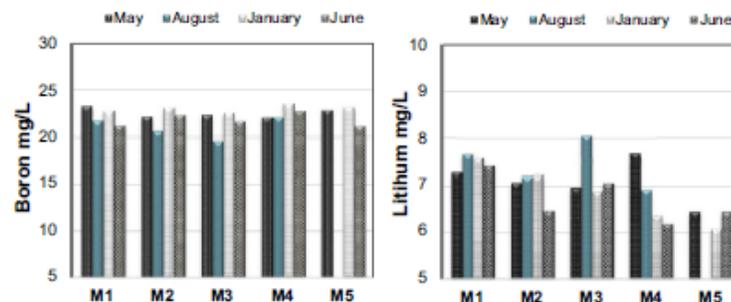
The analysis of the  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^2\text{H}$  values represents the first evaluation of this type in the study region (Table 2). These data were compared with the global meteoric water line (GMWL) and the local meteoric line corresponding to central Mexico (LMWL), proposed by Cortés et al. (1997)

(Fig. 7). The  $\delta^{18}\text{O}$  values ranged from  $-8.29$  to  $-8.92$  ‰ and  $\delta^2\text{H}$  ranged from  $-64.1$  to  $-68.2$  ‰. The Laguna Verde sample (M1) was found to be outside the thermal waters group, with values between  $\delta^2\text{H} = -64.1$  and  $\delta^{18}\text{O} = -8.29$  (Table 2), which may be due to the effect of evaporation of this water body (because the sample was collected in January during the dry season). The rest of the samples had a slight positive shift in the  $\delta^{18}\text{O}$  values. This  $\delta^{18}\text{O}$  enrichment presented values between 1.01 and 1.33 (based on the local meteoric line) and may be the result of three processes: isotopic exchange with the host rock, mixing of waters from different sources, or enrichment of heavy isotopes due to ebullition and evaporation processes. In this case, the enrichment may be from isotopic exchange with the host rock at high temperatures, although the value is very small, it could be a result of various causes (Cortés et al. 1997; González-Partida et al. 2005), including insufficient temperature for isotopic exchange or the system did not have time to reach equilibrium with the surrounding rock. Another possible cause is the effect of mixing with meteoric water at surface levels, which for this case study is the most likely reason. These data are similar to those reported by González-Partida et al. (2005) for low-temperature thermal springs, with values between  $-64.5$  and  $-65.6$  for  $\delta^2\text{H}$ , and between  $-8.5$  and  $-8.9$  for  $\delta^{18}\text{O}$ , and those of Siebe et al. (2007) with values between  $-61$  and  $-68$  for  $\delta^2\text{H}$  and between  $-8.7$  and  $9.6$  for  $\delta^{18}\text{O}$ .

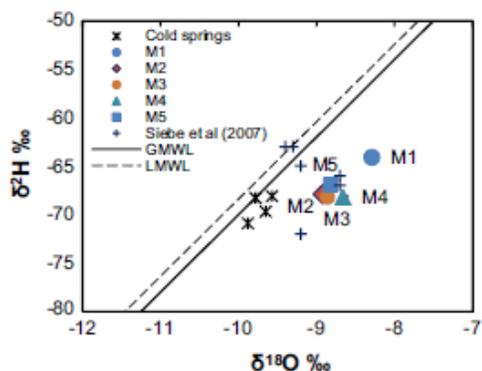
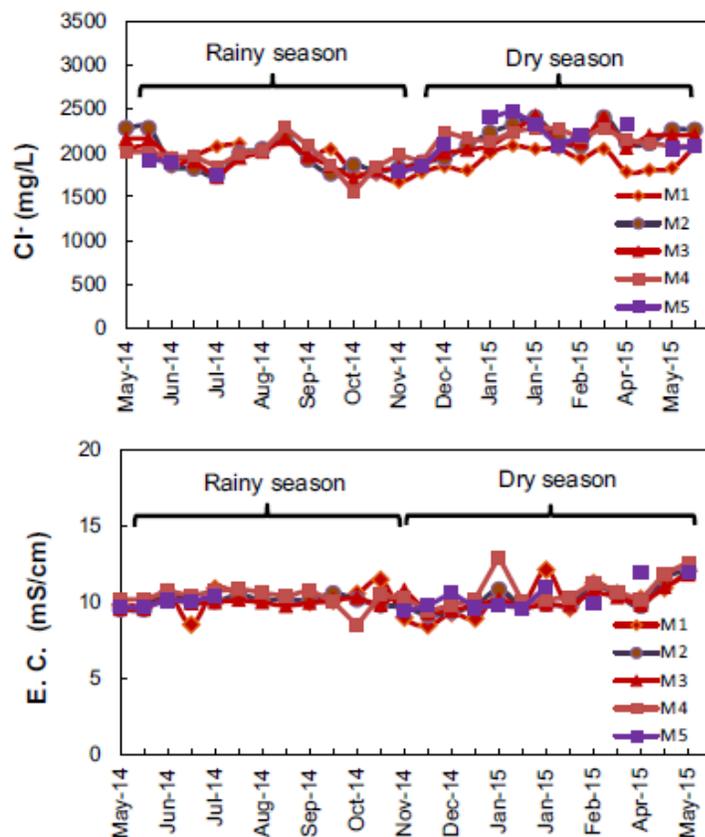
### Classical geothermometry

With regard to geothermometers, Fournier (1977) established that their application requires taking into account the existence of chemical equilibrium between fluid and minerals at deep levels, the presence of adequate amounts of the chemical species involved, and re-equilibrium from the effect of rising to the surface or from secondary processes (ebullition or dilution). The applicability of this chemical geothermometers in low-temperature

**Fig. 5** Comparison of B and Li concentrations in water samples from hot springs during the period 2014–2015 (M1 Laguna Verde, M2 Ixtamil, M3 Tonalico, M4 Ixtapan, M5 Obisipado-Olinalli)



**Fig. 6** Variations over time in electrical conductivity (mS/cm) and chloride concentration (mg/L) for hot springs during the period 2014–2015 (*M1* Laguna Verde, *M2* Ixtamil, *M3* Tonatico, *M4* Ixtapan, *M5* Obispado-Olincalli)



**Fig. 7** Relationship between  $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in water samples. GMWL is global meteoric water line ( $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$  ‰, Craig 1961) and LMWL is local meteoric water line ( $\delta^2\text{H} = 7.97 \delta^{18}\text{O} + 11.03$  ‰, Cortés et al. 1997)

reservoirs is subject to debate given that the majority of the geothermometers were developed and calibrated for high-temperature and enthalpy systems (Fournier 1977; Arnórsson 1983; Mohammadi et al. 2010). Therefore, several geothermometers always need to be applied, as well as other methods to determine the temperature of the reservoir. In addition, hydrogeochemical information related to deep thermal fluids is lost as these rise to the surface (Li et al. 2018).

It has also been shown that the chemical reactions on which soluble mineral geothermometers are based can operate differently in highly metamorphic terrains than in waters from tectonically active terrains or volcanoes (Chandrajith et al. 2013). This is also true when carbonate material is present; as this case, the use of Ca–Mg geothermometers (Chiodini et al. 1995) is more suitable than other cation geothermometers (Na–K, K<sup>2</sup>–Mg or Na–K–Ca), which would be more limited since the water would not have reached the equilibria on which those geothermometers are based (namely reactions between albite

**Table 3** Temperature equations (in °C) for silica and cation geothermometers used in this study

Geothermometer	References	Equation	Note
Amorphous silica	Fournier (1977)	$t = \frac{731}{4.52 - \log S} - 273.15$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
β Cristobalite	Fournier (1977)	$t = \frac{781}{4.51 - \log S} - 273.15$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
α Cristobalite	Fournier (1977)	$t = \frac{1000}{4.78 - \log S} - 273.15$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
Chalcedony	Fournier (1977)	$t = \frac{1032}{4.69 - \log S} - 273.15$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
Chalcedony	Arnórsson (1983)	$t = \frac{1112}{4.91 - \log S} - 273.15$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
Quartz	Fournier and Potter (1982)	$t = -42.2 + 0.28831S - 3.6686 \times 10^{-4}S^2 + 3.1665 \times 10^{-7}S^3 + 77.034 \log S$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
Quartz	Fournier and Potter (1982)	$t = -53.5 + 0.11236S - 0.5559 \times 10^{-4}S^2 + 0.1772 \times 10^{-7}S^3 + 88.390 \log S$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
Quartz	Arnórsson (2000a, b)	$t = -55.3 + 0.3659S - 5.3954 \times 10^{-4}S^2 + 5.5132 \times 10^{-7}S^3 + 74.36 \log S$	S = SiO <sub>2</sub> mg/kg
Na-K	Fournier (1979)	$t = \frac{1217}{\log \frac{Na}{K} + 1.438} - 273.15$	Concentration: mg/Kg
Na-K	Giggenbach (1988)	$t = \frac{1300}{\log \frac{Na}{K} + 1.75} - 273.15$	Concentration: mg/kg
K <sup>2</sup> -Mg	Fournier (1991)	$t = \frac{2330}{\log \frac{K^2}{Mg} + 7.35} - 273.15$	Log (K <sup>2</sup> /Mg) > 1.25 Concentration: mg/kg
K <sup>2</sup> -Mg	Giggenbach (1988)	$t = \frac{4410}{\log \frac{K^2}{Mg} + 14.0} - 273.15$	Concentration: mg/kg
Na-K-Ca	Fournier and Truesdell (1973)	$t = \frac{1647}{\log \frac{Na}{Ca} + \beta \left( \frac{Ca^{0.5}}{Na} + 2.06 \right) + 2.47} - 273.15$	β = 4/3 for t < 100 °C and $Log \frac{Ca^{0.5}}{Na} > 1$ β = 1/3 for t > 100 °C or if $Log \frac{Ca^{0.5}}{Na} < 1$ Concentration: mol/kg
Na-K-Ca Mg correction	Fournier and Potter (1979)	$T = T_{Na-K-Ca} - \Delta T_{Mg}$ °C $R = (Mg/Mg + 0.61Ca + 0.31K) \times 100$ If R from 1.5 to 5 $\Delta T_{Mg} = -1.03 + 59.971 \log R + 145.05(\log R)^2 - 36.711 \frac{(\log R)^2}{T_{Na-K-Ca}} - 1.67 \times 10^7 \frac{\log R}{T_{Na-K-Ca}^2}$ If R from 5 to 50 $\Delta T_{Mg} = 10.664 - 4.7415 \log R + 325.87(\log R)^2 - 1.032 \times 10^5 \frac{(\log R)^2}{T_{Na-K-Ca}} - 1.968 \times 10^7 \frac{(\log R)^2}{T_{Na-K-Ca}^2}$ Do not apply a Mg correction if ΔT <sub>Mg</sub> is negative or R < 1.5 If R > 50, assume a temperature = measured spring temperature T is Na-K-Ca geothermometer temperature in Kelvin	
Na-Li	Fouillac and Michard (1981)	$t = \frac{3000}{\log \frac{Na}{Li} + 0.389} - 273.15$	Cl <sup>-</sup> < 0.3 M Concentration: mol/kg
Na-Li	Kharaka and Mariner (1989)	$t = \frac{1590}{\log \frac{Na}{Li} + 0.779} - 273.15$	Concentration: mg/Kg
Na-Li	Verma and Santoyo (1997)	$t = \frac{1049}{\log \frac{Na}{Li} + 0.44} - 273.15$	Cl <sup>-</sup> < 0.3 M Concentration: mol/kg
Mg-Li	Kharaka and Mariner (1989)	$t = \frac{2200}{\log \frac{Mg}{Li} + 5.479} - 273.15$	Concentration: mg/kg

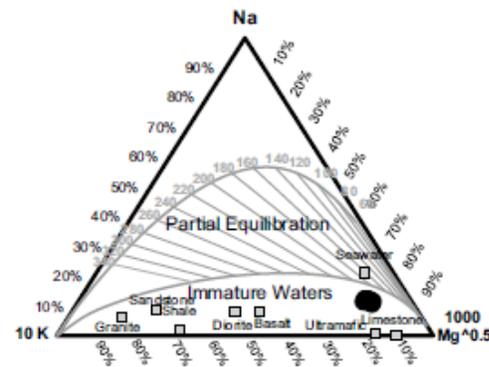
and potassium feldspar), although results have been obtained in some carbonate systems (Marini et al. 2000; Blasco et al. 2018). Other factors that further complicate the use of geothermometers in this type of water is its acidic pH because of the

presence of CO<sub>2</sub> gas (Table 1), making it more difficult for the water to reach equilibrium with the minerals in the reservoir due its aggressive character (Blasco et al. 2018).

Table 3 shows the equations of the geothermometers used to calculate the temperature.

As a first step, the silica geothermometer was applied. This indicates the last equilibrium temperature based on the solubility of siliceous minerals (quartz, chalcedony, cristobalite, amorphous silica), which is controlled by the temperature and pressure at different ranges (Fournier 1991; Arnórsson 2000a). For its application, total silica concentration and pH have to be taken into account, since obtaining the concentration of silica acid ( $H_4SiO_4$ ) requires a correction when pH values are between 5 and 9, to prevent overestimation (Arnórsson 2000b). The results obtained demonstrate that temperatures estimated based on amorphous silica and beta- and alpha-cristobalite geothermometers (Fournier 1977) were not consistent, while chalcedony geothermometers (Fournier 1977; Arnórsson 1983) resulted in a 43–50 °C temperature range, which is slightly higher than the sample temperature. Quartz geothermometers (Fournier and Potter 1982; Arnórsson 2000a) resulted in temperatures ranging from 65 to 85 °C. These findings may indicate an underestimation of temperature because of the effect of dilution from mixing with cold groundwater and, as a consequence, equilibrium with siliceous mineral phases was not reached (Mohammadi et al. 2010). Or, as previously indicated, equilibrium was not reached due to the effect of the water's acidity and aggressiveness.

Another option to calculate water temperature is the use of geothermometers that are based on relationships among cations. Given that these geothermometers consider cation exchange reactions (Na and K with feldspars) as long as there is equilibrium; their application could be limited in the present case. As a first step in demonstrating its applicability, Giggenbach's (1988) Na–K–Mg ternary diagram was used; this considers Na/K and  $K^2/Mg$  geothermometers and enables to determine the samples' degree of equilibrium. If the samples are not in equilibrium (or at least partially), the cation geothermometers cannot be applied. Figure 8 shows that all the samples fell in the area of immature waters, indicating that equilibrium between water and rock was not reached, or mixing occurred among waters from different sources (Mohammadi et al. 2010; Han et al. 2010a, b). In addition, it is important to mention that the Na/K geothermometer is not recommended for springs with travertine deposits, although it has been used in some low-temperature reservoirs that have fluids with long residence times (Karingithi, 2007). With this Na/K geothermometer, average temperatures of 229.8 °C were obtained with the Giggenbach (1988) equation and 214.4 °C with the Fournier (1979) equation. These very high values confirm what is shown in Fig. 8, which indicates that the samples did not reach equilibrium with the mineral phases on which this geothermometer is based (Na and K exchange with feldspars) and, therefore, the temperature was overestimated.



**Fig. 8** Water-rock equilibrium temperatures (Giggenbach 1988) using relative Na, K and Mg concentrations in the Ixtapan–Tonatico water samples

The  $K^2/Mg$  geothermometer is applied in areas where rocks have high  $Mg^{2+}$  contents and represents the last equilibrium conditions between water and rock. It is used in low-temperature systems in which rapid re-equilibrium occurs near the surface, and where dissolved  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  have not reached rock–fluid equilibrium. Values between 101 and 109 °C were obtained with this geothermometer using the Giggenbach (1988) equation, and between 182 and 203 °C with the Fournier (1991) equation (Table 4).

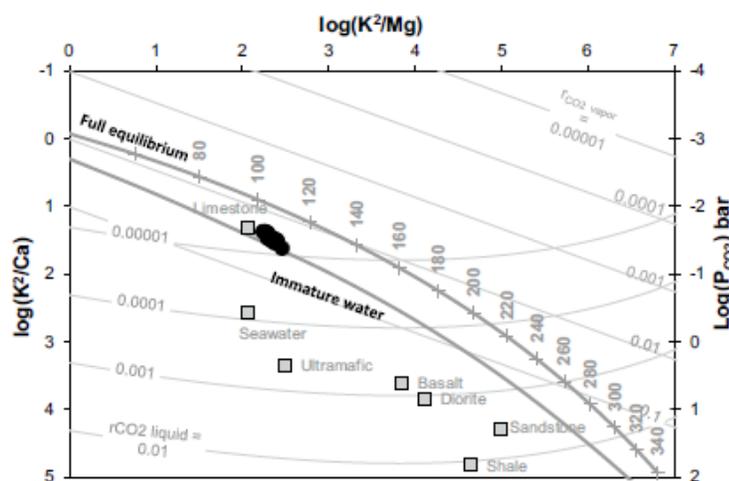
The K–Mg–Ca geoinicator diagram proposed by Giggenbach and Goguel (1989) juxtaposes the  $K^2/Mg$  geothermometer with partial  $CO_2$  pressure, considering equilibrium between potassium feldspar, calcite, and K-mica, and the amount of dissolved  $Ca^{2+}$  and  $K^+$  (Mutlu 1998; Powell and Cumming 2010). Figure 9 shows all the samples falling below the equilibrium line (line where K-feldspar, illite and chlorite coexist), but between the calcite formation and immature waters line, indicating that the water samples have high  $P_{CO_2}$  values, as can be seen in Table 1, and that Ca–Al silicate dissolves and the calcite appears as a newly formed mineral (at a temperature between 100 and 120 °C).

The Na–K–Ca geothermometer can be applied for waters with high calcium concentrations (Fournier and Truesdell 1973). This is based on the equilibrium between Na–K feldspar and the transformation of calcium aluminosilicate to calcite. The primary advantage of this geothermometer over quartz, and especially over the Na/K geothermometer, is that temperature values can be obtained for waters that are not in balance or for low-temperature thermal waters. It is necessary to take into account that the loss of  $CO_2$  (caused by the precipitation of calcite) can limit its use, since that implies the estimation of a higher temperature resulting from

**Table 4** Chemical geothermometers for Ixtapan de la Sal–Tonatico waters (M1 Laguna Verde, M2 Ixtamil, M3 Tonatico, M4 Ixtapan, M5 Obispado-Olincalli)

ID	Na–K–Ca <sup>a</sup>	Na–K–Ca Mg corr <sup>b</sup>	K–Mg <sup>c</sup>	K–Mg <sup>d</sup>	Na–Li <sup>e</sup>	Na–Li <sup>f</sup>	Na–Li <sup>g</sup>	Mg–Li <sup>h</sup>
M1-M	187.6	99.9	106.1	194.8	186.9	240.9	196.4	120.5
M1-A	186.1	100.1	104.2	189.5	227.4	254.9	214.4	124.6
M1-Ja	186.5	105.0	108.9	203.0	217.3	247.5	204.8	122.0
M1-J	186.5	100.1	103.5	187.6	211.1	242.9	199.0	123.5
M2-M	187.6	102.4	104.8	191.2	212.6	244.0	200.4	121.0
M2-A	186.1	100.1	105.9	194.4	215.6	246.2	203.2	123.3
M2-Ja	185.7	106.8	105.0	191.7	210.1	242.2	198.0	119.5
M2-J	184.7	100.5	101.7	182.5	209.9	242.0	197.8	118.8
M3-M	185.2	103.6	106.2	195.3	209.1	241.4	197.0	121.3
M3-A	194.7	103.1	103.4	187.2	233.3	259.2	219.9	126.0
M3-Ja	187.1	100.7	104.5	190.2	213.6	244.7	201.3	119.3
M3-J	187.8	100.6	103.3	186.9	220.7	250.1	208.1	121.6
M4-M	188.0	97.1	105.5	193.1	217.0	247.2	204.5	123.0
M4-A	186.6	108.3	105.6	193.6	206.2	239.2	194.3	120.5
M4-Ja	184.3	106.2	103.4	187.2	206.4	239.3	194.4	115.6
M4-J	184.1	107.1	103.8	188.3	203.0	236.8	191.2	116.9
M5-M	181.1	101.7	106.0	194.5	203.8	237.4	192.0	118.6
M5-Ja	181.3	105.3	107.0	197.4	188.5	225.8	177.5	115.2
M5-J	183.0	100.3	102.7	185.2	209.3	241.5	197.2	119.6
Mean	186.0	102.5	104.8	191.2	210.3	243.2	199.3	120.5
Max	194.7	108.3	108.9	203.0	233.3	259.2	219.9	126.0
Min	181.1	97.1	101.7	182.5	186.9	225.8	177.5	115.2
SD	2.9	3.1	1.7	4.9	11.1	7.1	9.0	2.9

<sup>a</sup>Fournier and Truesdell (1973); <sup>b</sup>Fournier and Potter (1979); <sup>c</sup>Giggenbach (1988); <sup>d</sup>Fournier (1991); <sup>e</sup>Fouillat and Michard (1981); <sup>f</sup>Kharaka and Mariner (1989); <sup>g</sup>Verma and Santoyo (1997); <sup>h</sup>Kharaka and Mariner (1989)

**Fig. 9** K–Mg–Ca geoinicator diagram (Giggenbach and Goguel 1989) for the Ixtapan–Tonatico waters

lower dissolved  $Ca^{2+}$  concentration (Karingithi 2009). The Na–K–Ca geothermometer with Mg correction (Fournier and Potter 1979) is used for saline geothermal waters that

do not undergo mixing and that have high dissolved Mg contents, or when the temperature of the geothermal system is  $< 180$  °C. While it is typically applied in low-temperature

systems, it is the limitation of needing to consider the possible loss of  $\text{Ca}^{2+}$  due to precipitation (Karingithi 2009). The Na–K–Mg geothermometer resulted in an average value of 186 °C, and 103 °C with Mg correction (Table 4).

The Li/Mg geothermometer has the same field application as the previous K<sup>2</sup>/Mg (Kharaka et al. 1982). The Na/Li geothermometer is based on cation exchange equilibrium between clay and zeolites (Kharaka and Mariner 1989). The ratio of these two elements is presumably constant as the fluid rises from the reservoir to the surface. Nevertheless, during cooling, a certain percentage of Li can be lost from the solution and incorporated in alteration minerals, or participate in exchange reactions (Fouillac and Michard 1981). Temperatures between 186 and 233 °C were obtained with the Fouillac and Michard (1981) Na/Li geothermometer, and between 225 and 259 °C with the Kharaka and Mariner (1989) formulation (Table 4). Using Verma and Santoyo (1997) equation, the temperature ranged from 177 to 219 °C (Table 4). According to these data, it can be said that the temperature was overestimated, which could be due to this geothermometer being indicated for waters in volcanic and granitic environments and, therefore, its application in environments with carbonates may be limited. In the case of the Li/Mg geothermometer (Kharaka et al. 1982), the estimated temperature ranged from 115 to 126 °C (Table 4).

In summary, as can be seen, while the results differed according to the geothermometer used, they coincided

among samplings. These discordant results indicate the difficulty of selecting the most suitable geothermometer. All of which is due to a lack of precise knowledge about the mineralogy of the reservoir and chemical conditions in deep zones, deriving from uncertainty about the rock–water equilibrium and mixing processes. A similarity is worth noting between the Na–K–Ca geothermometer with Mg correction and K<sup>2</sup>–Mg, as well as Li/Mg, considering that the uncertainty for chemical geothermometers is  $\pm 20$  °C (Fournier and Potter 1982).

### Multicomponent solute geothermometry

Table 5 shows that, at the field temperature, the water in the springs was oversaturated with calcite, dolomite, and quartz, which clearly indicates the possibility of precipitation of these minerals. This fact was verified in the field by the presence of precipitates found at the bottom and sides of the pools filled with the thermal waters. It is necessary to keep in mind that calculated  $p\text{CO}_2$  values (Table 1) are generally higher than atmospheric pressure ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3.52}$ ) and, therefore, degasification occurs when  $\text{CO}_2$ -saturated thermal water emerges at the surface and carbonate minerals tend to precipitate.

Meanwhile, the water samples were undersaturated with chalcedony, silica gel, cristobalite, celestite, and strontianite.

**Table 5** Calculated saturation index variations with respect to minerals for hot spring waters (M1 Laguna Verde, M2 Ixtamil, M3 Tonatico, M4 Ixtapan, M5 Obispo-Olinalcá)

ID	Calcite $\text{CaCO}_3$	Dolomite $(\text{MgCa})(\text{CO}_3)_2$	Strontianite $\text{SrCO}_3$	Celestite $(\text{SrSO}_4)$	Quartz $\text{SiO}_2$	Chalcedony $\text{SiO}_2$	Silica gel $\text{SiO}_2$	Cristobalite $\text{SiO}_2$
M1-M	0.02	-0.41	-1.59	-0.73	0.26	-0.16	-0.69	-0.13
M1-A	0.22	0.00	-1.32	-0.80	0.25	-0.17	-0.70	-0.14
M1-E	0.17	-0.13	-1.38	-0.70	0.35	-0.08	-0.61	-0.04
M1-J	0.55	0.59	-1.09	-0.77	0.29	-0.13	-0.66	-0.10
M2-M	0.30	0.19	-1.35	-0.78	0.22	-0.18	-0.71	-0.16
M2-A	0.43	0.42	-1.21	-0.86	0.14	-0.26	-0.79	-0.24
M2-E	0.65	0.89	-1.05	-0.84	0.25	-0.16	-0.69	-0.14
M2-J	0.30	0.19	-1.35	-0.78	0.22	-0.18	-0.71	-0.16
M3-M	0.10	-0.23	-1.55	-0.74	0.16	-0.24	-0.77	-0.22
M3-A	0.32	0.23	-1.24	-0.68	0.09	-0.31	-0.83	-0.29
M3-E	0.39	0.38	-1.30	-0.85	0.19	-0.20	-0.73	-0.19
M3-J	0.51	0.58	-1.16	-0.76	0.19	-0.21	-0.73	-0.19
M4-M	0.27	0.15	-1.35	-0.73	0.13	-0.26	-0.79	-0.25
M4-A	0.37	0.32	-1.29	-0.84	0.12	-0.27	-0.80	-0.26
M4-E	0.36	0.35	-1.29	-0.74	0.22	-0.18	-0.71	-0.16
M4-J	0.32	0.20	-1.37	-0.74	0.18	-0.21	-0.73	-0.20
M5-M	0.44	0.47	-1.20	-0.78	0.17	-0.23	-0.75	-0.21
M5-E	0.54	0.64	-1.19	-0.80	0.21	-0.19	-0.71	-0.17
M5-J	0.93	1.40	-0.69	-0.76	0.22	-0.18	-0.71	-0.16

The results from the different crystalline forms of silica help to explain the values obtained with the silica geothermometers, given that the quartz geothermometer was the sole that estimated temperatures considered consistent. These data of SI also indicate that the equilibrium of silica was controlled by quartz (present in volcanic and carbonate rocks in the Xochicalco Formation (Kix)). Fournier (1983) reported that the equilibrium of quartz can be reached at temperatures as low as 70 °C, while at lower temperatures

equilibrium with chalcedony controls the dissolution of silica. In the present study, the SI of quartz was slightly above equilibrium, indicating that the silica content was preserved and, therefore, re-equilibrium between rock and fluid during the circulation of the fluid was minimal. This stability can be attributed to rapid ascending flow through fractured zones and faults in the region, with a loss of heat as it rises (Cinti et al. 2009; Chandrajith et al. 2013).

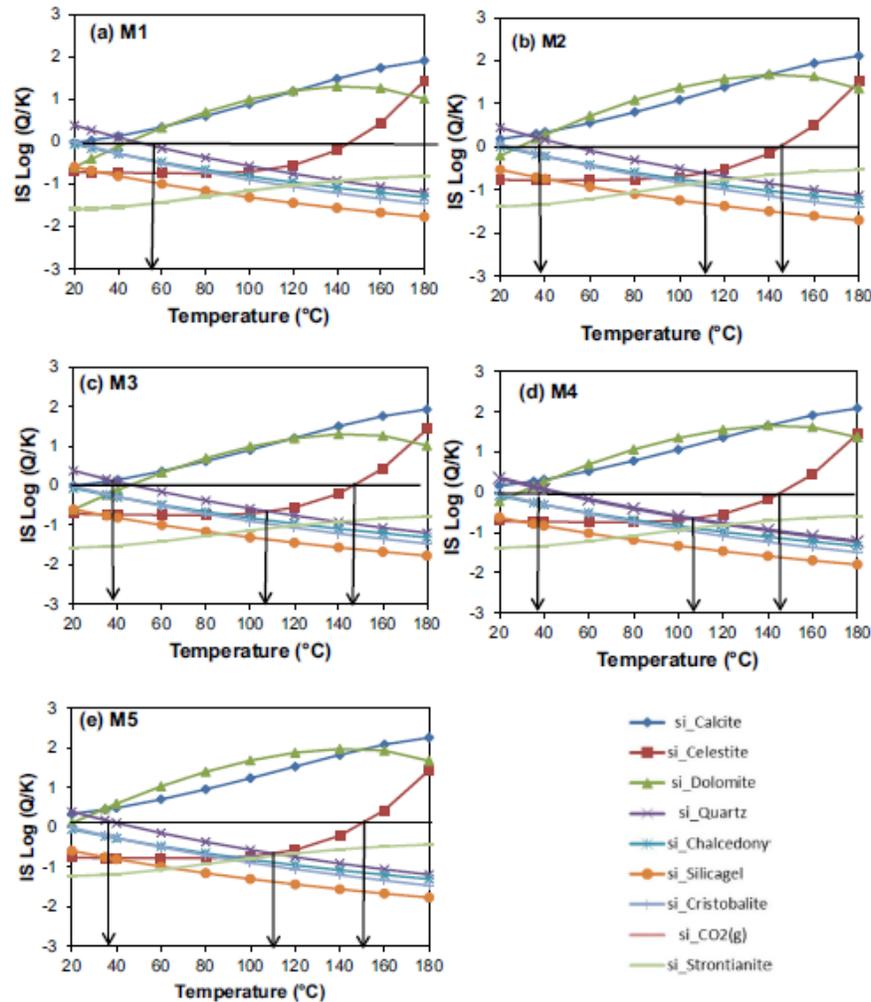


Fig. 10 Mineral equilibrium diagrams for the Ixtapan de la Sal–Tonatico waters (M1 Laguna Verde, M2 Ixtamil, M3 Tónico, M4 Ixtapan, M5 Obispado-Olinalli)

The simulation of equilibrium states at different temperatures is another method used to determine reservoir temperature, especially when the host rock is not volcanic (Mohammadi et al. 2010). Figure 10 presents the variation in the SI for calcite, celestine, dolomite, quartz, chalcedony, silica gel, cristobalite, and strontianite mineral phases in the function of temperature. The sample from May is presented as an example. Similar results were obtained from the rest of the samples.

The only mineral in equilibrium at high temperatures was celestine ( $\text{SrSO}_4$ ), in a narrow range of  $140 \pm 5$  °C. At that temperature range, carbonate minerals are oversaturated, which would indicate control by the presence of  $\text{CO}_2$  gas. Meanwhile, the siliceous minerals (quartz, chalcedony, silica gel) were undersaturated, which could indicate a dilution process since the saturation curves shifted concurrently toward lower SI values when this process was produced. In this case, the curves converge at around 110 °C.

Thus, multicomponent geothermometry provided a narrower estimation of the temperature than the values obtained with silica and cation geothermometers, which ranged from 65 to 85 °C and from 102 to 120 °C, respectively.

### Mixing model

Assuming possible mixing between thermal waters and recently infiltrated carbonate waters, a mixing model was evaluated to estimate the reservoir's temperature. Different mixing models exist to estimate the temperature of geothermal systems that are affected by mixing with non-thermal waters, including silica–enthalpy, chloride–enthalpy, and

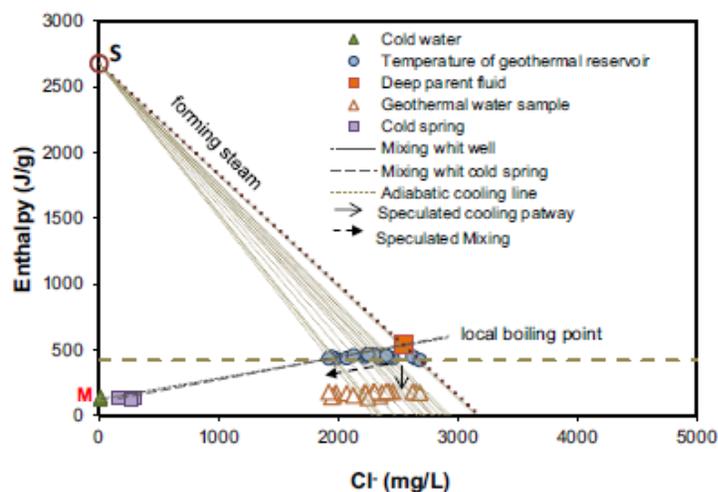
bicarbonate silica (Nicholson 1993). The chloride–enthalpy mixing model proposed by Fournier (1979) describes dilution, ebullition, conductive cooling and heating processes in geothermal fluid in the subsoil. It can also be used to determine the temperature and salinity of fluids in a reservoir or parental fluids (Wang et al. 2018). This type of analysis is particularly useful when thermal waters have mixed or reached re-equilibrium, whereas classical geothermometers have limitations since hydrochemical information is lost as the fluid ascends (Li et al. 2018), as seems to have occurred in the present case study.

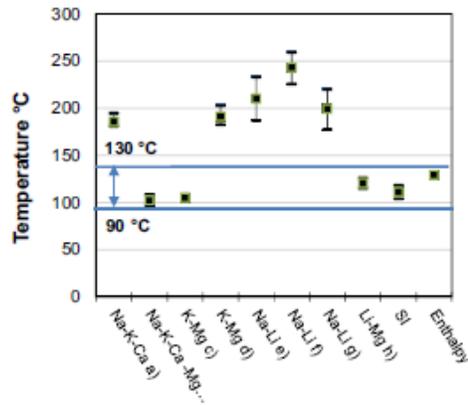
Enthalpy versus  $\text{Cl}^-$  of the samples upon the temperature was estimated using the Na–K–Ca geothermometer with Mg correction and the concentration of  $\text{Cl}^-$  corresponding to various samples of thermal waters and cold springs, as seen in Fig. 11. According to the data presented by this figure, the enthalpy of the parental fluid was estimated to be 556 J/g, with a temperature of 129 °C (coinciding with the temperatures estimated using Li–Mg geothermometer but higher than the temperature of geothermometers of Na–K–Ca and K–Mg, Table 4). Given the value of the parental fluid, it can be inferred that two processes could have occurred: a mixing process, and to a lesser extent, a conductive cooling process as the thermal fluid ascended through the faults.

Assuming a geothermal gradient of 60 °C/km (Siebe et al. 2007) and a mean ambient temperature between 18 and 24 °C, the depth of reservoir is 1.85–1.75 km, based on the 129 °C, determined by enthalpy.

Figure 12 compares the results obtained by estimating temperature using the different methods (geothermometers, multicomponent analysis, and enthalpy). As shown, a

**Fig. 11** Enthalpy vs. chloride plot for hot springs in the Ixtapan de la Sal–Tonatico region





**Fig. 12** Range of reservoir temperatures given by geothermometers, multicomponent analysis, and enthalpy

temperature range between 90 and 130 °C was defined. The temperature of the reservoir will likely fall within this range.

## Conclusions

The objectives of this research were to study the physicochemical characteristics of the thermal waters in the region of Ixtapan de la Sal–Tonatico (Mexico), to determine the type and source of the waters participating in an inferred mixing, and to predict the temperature of the reservoir. The thermal waters had temperatures of roughly 35 °C, acidic, and rich in  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$  and, therefore, NaCl type, also with high  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  contents. The high TDS and  $\text{Cl}^-$ , B and Li concentrations can suggest deep circulation of and long residence time in the reservoir, which could contain geothermal brine.

The isotope data presented a slight positive shift in the  $\delta^{18}\text{O}$  values, which ranged from 1.01 to 1.33 (from the Local Meteoric Line). In this study case, isotopic enrichment may be a result of an isotopic exchange with the rock host at high temperatures, although the value was very small, also may be due to a mixing effect very close the surface with recently infiltrated meteoric water.

Thermal waters were qualified as immature waters according to Na–K–Mg ternary diagram. Using geothermometers Na–K–Ca, Na–K–Ca with Mg correction, K–Mg, and Li–Mg, reservoir temperatures were estimated between 110 and 140 °C. These temperatures were similar to those obtained with the multicomponent analysis, although the thermal waters may have been affected by a

dilution process, with this process the saturation curves simultaneously shifted toward lower saturation index values. Empirical Li-based geothermometers were also used, which resulted in temperatures between 115 and 260 °C.

The chloride–enthalpy mixing model resulted in a reservoir temperature of 129 °C. The temperature estimated using this method was compatible with Na–K–Ca with Mg correction, K–Mg and Li–Mg geothermometers. This mixing model also suggests that the temperature and chemical composition of the thermal waters may have been the result of a combination of processes, including mixing and conductive cooling as the thermal fluid ascended.

The conceptual model of this hydrothermal system is based on the existence of regional groundwater flow with a recharge zone in volcanic material (Nevado de Toluca Volcanic System), which is heated at a certain depth associated with high geothermal gradient and tectonic activity in the TMVB. Fluids from a deep magma body (possibly geothermal brine) can participate in this flow. The presence of numerous faults permits fast ascent of this flow and, as a result, surface discharge through springs, whose locations are aligned with the SE–NW fault system known as the Taxco–San Miguel de Allende. Over the course of this flow from the recharge zone to its discharge, the mixing with different chemical characteristics and temperatures waters can be produced, in addition to other processes such as water–rock interactions with carbonate, volcanic and metamorphic materials present in the region.

All of what has been presented above indicates that applying these techniques to low-temperature waters must be carried out considering factors such as geological characteristics of the reservoir and the processes that affect the water's chemistry, both in the reservoir and as it rises to the surface.

**Acknowledgements** The authors thank the Universidad Autónoma del Estado de México for financing the Project (3716/2014). Martínez-Florentino is grateful for the Ph.D. scholarship granted by the Mexican Council of Science and Technology (CONACYT) and to the Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) for its support in the dissemination of results in congresses. The authors are also pleased to thank the reviewers for their thoughtful, constructive and useful comments, which greatly improved the manuscript.

## References

- Afşin M, Kuşcu I, Elhatip H, Dirik K (2006) Hydrogeochemical properties of  $\text{CO}_2$ -rich thermal-mineral waters in Kayseri (Central Anatolia). *Turk Environ Geol* 50:24–36. <https://doi.org/10.1007/s00254-005-0169-x>
- Afşin M, Allen D, Kirste D, Durakan U, Gurel A, Oruc O (2014) Mixing processes in hydrothermal spring systems and implications for interpreting geochemical data: a case study in Cappadocia region of Turkey. *Hydrogeol J* 22:7–23. <https://doi.org/10.1007/s10040-013-1056-2>

- Alaniz-Álvarez SA, Nieto-Samaniego AF, Orozco-Esquivel MA, Vassallo L, Xu S (2002) The Taxco-San Miguel de Allende fault system: implications for the post-Eocene deformation in Central Mexico [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* LV(1):12–29. <https://doi.org/10.18268/bsgm2002v55n1a2>
- Alfaro C, Wallace M (1994) Origin and classification of springs and historical review with current applications. *Environ Geol* 24:112–124. <https://doi.org/10.1007/BF00767884>
- APHA-Awwa-WEF (2005) Standard methods for the examination water and wastewater, 21st edn. APHA, AWWA, WEF, Washington
- Arnórsson S (1983) Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems—Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics* 12(2–3):119–128. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90022-6](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90022-6)
- Arnórsson S (2000a) Isotopic and chemical techniques in geothermal exploration, development and use. Sampling methods, data handling and interpretation. International Atomic Energy Agency, Vienna, p 351
- Arnórsson S (2000b) The quartz and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, in Proceedings of the World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan, pp 929–934
- Arnórsson S, Stefánsson A, Bjarnason JO (2007) Fluid–Fluid interactions in geothermal systems. *Rev Mineral Geochem* 65:259–312. <https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.9>
- Asta M, Gimeno M, Auqué L, Gómez J, Acero P, Lapuente P (2012) Hydrochemistry and geothermometrical modeling of low-temperature Panticosa geothermal system (Spain). *J Volcanol Geotherm Res* 235–236:84–95. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.05.007>
- Awaleh MO, Boschetti T, Soubaneh YD, Kim Y, Baudron P, Kawalieh AD, Ahmed MM, Daoud MA, Dabar OA, Kadieh IH, Adiyaman O, Elimi SA, Chirdon MA (2018) Geochemical, multi-isotopic studies and geothermal potential evaluation of the complex Djibouti volcanic aquifer (Republic of Djibouti). *Appl Geochem* 97:301–321. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.019>
- Birkle P, Bundschuh J, Sracek O (2010) Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Res* 44(19):5605–5617. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.046>
- Blasco M, Gimeno MJ, Auqué LF (2018) Low temperature geothermal systems in carbonate-evaporitic rocks: Mineral equilibria assumptions and geothermometrical calculations. Insights from the Arnedillo thermal waters (Spain). *Sci Total Environ* 615:526–539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.269>
- Campa M (1978) La evolución Tectónica de Tierra Caliente, Guerrero. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 39(2):52–64. <https://doi.org/10.18268/bsgm1978v39n2a6>
- Cappaccioni B, Vaselli O, Tassi F, Santo Alba P, Delgado-Huertas A (2011) Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Sciaccia Geothermal Field (Sicily, southern Italy). *J Hydrol* 396:292–301. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2010.11.015>
- Chandrajith R, Johannes B, Subasinghe N, Merten D (2013) Geochemical and isotope characterization of geothermal spring waters in Sri Lanka: evidence for steeper than expected geothermal gradients. *J Hydrol* 476:360–369. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.11.004>
- Chatterjee S, Sinha UK, Deodhar AS, Arzoo, Ansari Md, Singh N, Srivastava AK, Aggarwal RK, Dash A (2017) Isotope–geochemical characterization and geothermometrical modeling of Uttarakhand geothermal field, India. *Environ Earth Sci*. 76:638. <https://doi.org/10.1007/s12665-017-6973-2>
- Chiodini G, Frondini F, Marini L (1995) Theoretical geothermometers and PCO<sub>2</sub> 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. *Appl Geochem* 10(3):337–346. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(95\)00066-6](https://doi.org/10.1016/0883-2927(95)00066-6)
- Cinti D, Pizzino L, Voltattorni N, Quattrocchi F, Walia V (2009) Geochemistry of thermal waters along fault segments in the Beas and Parvati valleys (north-west Himalaya, Himachal Pradesh) and in the Sohna town (Haryana), India. *Geochem J* 43(2):65–76. <https://doi.org/10.2343/geochemj.1.0011>
- Cortés A, Durazo J, Farvolden R (1997) Studies of Isotopic hydrology of de basin of México and vicinity: annotated bibliography and interpretation. *J Hydrol* 198:346–376. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(96\)03273-8](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(96)03273-8)
- D' Cserna Z, Fries C Jr (1981) Hoja Taxco 14Q-h(7), Resumen de la Geología de la hoja Taxco, Estados de Guerrero, México y Morelos. Carta Geológica de México serie 1:1000000. Instituto de Geología, U.N.A.M, Mexico
- Deutsch W (1997) Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination. Lewis Publishers, New York
- Esteller MV, Martínez-Florentino AK, Morales-Reyes GP, Cardona A, Exposito JL (2019) Mixing processes between thermal waters and non-thermal waters: a case study in Mexico. *Environ Earth Sci* 78:295. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8311-3>
- Fouillac C, Michard G (1981) Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10:55–70. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(81\)90025-0](https://doi.org/10.1016/0375-6505(81)90025-0)
- Fournier RO (1977) Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5:41–50. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(77\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0375-6505(77)90007-4)
- Fournier RO (1979) A revised equation for the Na/K geothermometer. *Trans Geotherm Resour Counc* 3:221–224
- Fournier RO (1983) A method of calculating quartz solubilities in aqueous sodium chloride solutions. *Geochim et Cosmochim Acta* 47(3):579–586. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90279-X](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90279-X)
- Fournier RO (1991) Water geothermometers applied to geothermal energy. In: D'Amore F (ed) Applications of geochemistry in geothermal reservoir development: Rome, Italy. United Nations Institute for Training and Research/United Nations Development Program (UNITAR/UNDP), Geneva, pp 37–69
- Fournier RO, Potter RW II (1979) Magnesium correction to the Na–K–Ca chemical geothermometer. *Geochim et Cosmochim Acta* 43(9):1543–1550. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90147-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90147-9)
- Fournier RO, Potter RW II (1982) A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Trans Geotherm Resour Counc* 11:3–12
- Fournier RO, Truesdell AH (1973) An empirical Na–K–Ca geothermometer for natural waters. *Geochim et Cosmochim Acta* 37:1255–1275. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90060-4)
- Fowler APG, Ferguson C, Cantwell CA, Zierenberg RA, McClain J, Spycher N, Dobson P (2018) A conceptual geochemical model of the geothermal system at surprise valley, CA. *J Volcanol Geotherm Res* 353:132–148. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2018.01.019>
- Fries C Jr (1960) Geología del estado de Morelos y partes adyacentes de México y Guerrero, región central meridional de México. Instituto de Geología 60:236
- García-Palomo A (1998) Evolución estructural en las inmediaciones del Volcán Nevado de Toluca, Estado de México: México, D.F., México, UACyP del CCH, Universidad Nacional Autónoma de México, Dissertation Ms, p 146
- Giggenbach WF (1988) Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geothermometers. *Geochim et Cosmochim Acta* 52(12):2749–2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Giggenbach WF (1991) Chemical techniques in geothermal exploration. In: D'Amore F (ed) Applications of geochemistry in geothermal reservoir development: Rome, Italy. United Nations Institute

- for Training and Research/United Nations Development Program (UNITAR/UNDP), Geneva, pp 119–144
- Giggenbach WF, Goguel RL (1989) Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. DSIR report CD 2401, 4th edn. Pentone, New Zealand
- Gökçöz A, Akdağoğlu H (2016) Hydrogeology and hydrogeochemistry of a coastal low-temperature geothermal field: a case study from the Dağca Peninsula (SW Turkey). *Environ Earth Sci* 75:1143. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5957-y>
- González-Partida G, Tello Hinojosa E, Verma MP (2000) Geochemical and isotopic analysis of geothermal and spring waters in order to define the state of water-rock interaction in the reservoir of Los Azufres, Michoacan, Mexico [Análisis geoquímico e isotópico de aguas geotérmicas y manantiales para definir el estado de equilibrio agua roca del Reservorio de Los Azufres, Michoacan, México]. *Ingeniería Hidráulica en México* 15(3):89–99
- González-Partida E, Tello Hinojosa E, Verma M (2001) Water interaction geothermal-spring in the geothermal field of Los Humeros, Puebla, Mexico [Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México]. *Ingeniería Hidráulica en México* 16(2):185–194
- González-Partida E, Carrillo-Chávez A, Levresse G, Tello-Hinojosa E, Venegas-Salgado S, Ramírez-Silva G, Pal-Verma M, Trilla J, Camprubí-Cano A (2005) Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico *Appl Geochem* 20(1):23–39. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.07.006>
- Han DM, Liang X, Jin MG, Currell MJ, Song XF, Liu CM (2010a) Evaluation of groundwater hydrochemical characteristics and mixing behavior in the Daying and Qicun geothermal systems, Xinzhou Basin. *J Volcanol Geotherm Res* 189(1–2):92–104. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2009.10.011>
- Han D, Liang X, Currell MJ, Song X, Chen Z, Jin M, Liu Ch, Han Y (2010b) Environmental isotopic and hydrochemical characteristics of groundwater systems in Daying and Qicun geothermal fields, Xinzhou Basin, Shanxi, China. *Hydrological Processes* 24(22):3157–3176. <https://doi.org/10.1002/hyp.7742>
- Hernández-Morales P, Wurl J (2016) Hydrogeochemical characterization of the thermal springs in northeastern of Los Cabos Block, Baja California Sur, México. *Environ Sci Pollut Res Int* 24(15):13184–13202. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8087-x>
- IFOMEGEM (Instituto del Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México) (2014) Atlas geológico ambiental del estado de México. IFOMEGEM, Gobierno del Estado de México
- Jean JS, Liao L, Kar S, Liu CC, Li Z (2016) Hydrochemistry of hot springs in geothermal fields of central, northern, and northeastern Taiwan: implication on occurrence and enrichment of arsenic. *Environ Earth Sci* 75(19):1316. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6128-x>
- Juan-Perez J (1994) La hidrogeoquímica y su aplicación en la región de Ixtapan de la Sal-Tenancingo, Estado de México. Dissertation Thesis. Universidad Nacional Autónoma de México, México
- Karingithi C (2007) Chemical geothermometers for geothermal exploration. II short course on surface exploration for geothermal resources. United Nations University-Geothermal Training Programme and Kenya Electricity Generating, Kenya, pp 2–17
- Karingithi C (2009) Chemical geothermometers for geothermal exploration. IV short course on surface exploration for geothermal resources. United Nations University-Geothermal Training Programme-Kenya Electricity Generating, Kenya, pp 1–22
- Kharaka YK, Mariner RH (1989) Chemical geothermometers and their application to formation water from sedimentary basins. In: Naeser ND, McCulloh TH (eds) *Thermal history of sedimentary basins*. Springer-Verlag, New York, pp 99–117
- Kharaka YK, Lico MS, Law LM (1982) Chemical geothermometers applied to formation waters, Gulf of Mexico and California Basins. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists, America*, p 66
- Li J, Yang G, Sagoe G, Li Y (2018) Major hydrogeochemical processes controlling the composition of geothermal waters in the Kangding geothermal field, western Sichuan Province. *Geothermics* 75:154–163. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2018.04.008>
- López DL, Bundschuh J, Birkle P, Armienta MA, Cumbal L, Sracek O, Ormachea M (2012) Arsenic in volcanic geothermal fluids of Latin America. *Sci Total Environ* 429:57–75. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.043>
- Marini L, Bonaria V, Guidi M, Hunziker JC, Ottonello G, Zuccolini MV (2000) Fluid geochemistry of the acqui terme-visone geothermal area (Piemonte, Italy). *Appl Geochem* 15(7):917–935. [https://doi.org/10.1016/s0883-2927\(99\)00094-3](https://doi.org/10.1016/s0883-2927(99)00094-3)
- Mohammadi Z, Bagheri R, Jahanshahi R (2010) Hydrogeochemistry and geothermometry of Changal thermal springs, Zagros region, Iran. *Geothermics* 39(3):242–249. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2010.06.007>
- Morales-Casique E, Guinzberg-Belmont J, Ortega-Guerrero A (2017) Regional groundwater flow and geochemical evolution in the Amacuzac River Basin, Mexico. *Hydrogeol J* 24:1873. <https://doi.org/10.1007/s10040-016-1423>
- Mutlu H (1998) Chemical geothermometry and fluid-mineral equilibria for the Omer-Gecek thermal waters, Afyon area, Turkey. *J Volcanol Geotherm Res* 80(3–4):303–321. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(97\)00051-6](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(97)00051-6)
- Nicholson K (1993) *Geothermal fluids: chemistry and exploration techniques*. Springer-Verlag, Berlin
- Oyuntsetseg D, Ganchimeg D, Minjigmaa A, Ueda A, Kusakabe M (2015) Isotopic and chemical studies of hot and cold springs in western part of Khangai Mountain region, Mongolia, for geothermal exploration. *Geothermics* 53:488–497. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2014.08.010>
- Pang ZH, Reed MH (1998) Theoretical chemical thermometry on geothermal waters: problems and methods. *Geochim et Cosmochim Acta* 62:1083–1091
- Parkhurst DL, Appelo CAJ (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: US geological survey techniques and methods, book 6, chap. A43, p 497, available only at [pubs.usgs.gov/tm/06/a43](https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43)
- Pasvanoğlu S (2013) Hydrogeochemistry of thermal and mineralized waters in the Diyadin (Ağrı) area, Eastern Turkey. *Appl Geochem* 38:70–81. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.08.010>
- Pasvanoğlu S, Çelik M (2019) Hydrogeochemical characteristics and conceptual model of Çamlidere low temperature geothermal prospect, northern Central Anatolia. *Geothermics* 79:82–104. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.01.00>
- Pasvanoğlu S, Gültekin F (2012) Hydrogeochemical study of the Terme and Karakurt thermal and mineralized waters from Kirşehir Area, central Turkey. *Environ Earth Sci* 66:169–182. <https://doi.org/10.1007/s12665-011-1217-3>
- Peiffer L, Wanner Ch, Spycher N, Sonnenthal EL, Kennedy BM, Iovenitti J (2014) Optimized multicomponent vs. classical geothermometry: insights from modeling studies at the Dixie Valley geothermal area. *Geothermics* 51:154–169. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.12.002>
- Pope J, Brown KL (2014) Geochemistry of discharge at Waiotapu geothermal area, New Zealand—trace elements and temporal change. *Geothermics* 51:253–269. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2014.01.006>
- Powell, T., Cumming, W. (2010). *Spreadsheets for Geothermal Water and Gas Geochemistry*. Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 1–3, 2010, SGP-TR-188

- Rafighdoust Y, Eckstein Y, Moussavi-Haramia R, Mahmudy-Gharai M, Griffith EM, Mahboubi A (2015) Isotopic analysis, hydrogeochemistry and geothermometry of Tang-Bijar oilfield springs, Zagros region, Iran. *Geothermics* 55:24–30. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.01.001>
- Sener MF (2019) A new approach to Kırşehir (Turkey) geothermal waters using REY, major elements and isotope geochemistry. *Environ Earth Sci* 78:75. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8068-8>
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2011) Texto explicativo de la carta geológico- minera y geoquímica Ixtapan de la Sal E14-A52, Escala 1:50,000 Estado de México y Guerrero. Subdirección de Geología, Gerencia de Geología y Geoquímica, SGM México
- Siebe C, Goff F, Armienta MA, Counce D, Poreda R, Chipera S (2007) Geology and hydrochemistry of the Jungapeo CO<sub>2</sub>-rich thermal springs, State of Michoacan, Mexico. *J Volcanol Geotherm Res* 163(1–4):1–33. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeoms.2007.03.008>
- SIIMA (2001) Estudio de evaluación geohidrológica en el acuífero de Tenancingo. CONAGUA, Estado de México
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem* 17:517–568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Spycher N, Peiffer L, Sonnenthal EL, Saldi G, Reed MH, Kennedy BM (2014) Integrated multicomponent solute geothermometry. *Geothermics* 51:113–123. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.10.012>
- Verma SP, Santoyo E (1997) New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection and rejection. *J Volcanol Geotherm Res* 79(1–2):9–23. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(97\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(97)00024-3)
- Viggiano-Guerra JC, Gutierrez-Negrin LCA (2003) Hydrothermal flow regime at the Araro, Michoacan, Mexico, geothermal zone I [Régimen de flujo hidrotermal en la zona geotérmica de Araró, Michoacán, México]. *Ingeniería Hidráulica en México* 18(1):39–53
- Viggiano-Guerra JC, Gutiérrez-Negrin LCA (2007) Petrographic study and preliminary conceptual model of the Ixtlán de los Hervores geothermal zone, Michoacán, Mexico I [Estudio petrográfico y modelo conceptual preliminar de la zona geotérmica de Ixtlán de los Hervores, Michoacán México]. *Ingeniería Hidráulica en México* 22(4):61–73
- Wang X, Wang G, Lu C, Gan H, Liu Z (2018) Evolution of deep parent fluids of geothermal fields in the Nimu-Nagchu geothermal belt, Tibet, China. *Geothermics* 71:118–131. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2017.07.010>

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

#### 4.2. ARTÍCULO 2. COMPARATIVE STUDY OF THE HYDROGEOCHEMISTRY AND GEOTHERMOMETRY OF THERMAL SPRINGS FROM EASTERN TRANS-MEXICAN VOLCANIC BELT

En este epígrafe se muestra el segundo artículo de investigación realizado, en el cual se presentan los resultados obtenidos del estudio de los manantiales termales localizados en el Estado de México, y cuyo objetivo fue estudiar el contexto geológico-hidrogeológico, así como la hidroquímica de los manantiales termales para determinar sus principales características fisicoquímicas, estimar la temperatura del agua en el reservorio e identificar los principales procesos de interacción agua-roca, y con todo ello establecer semejanzas y diferencias entre los diferentes manantiales para llevar cabo una clasificación.

Martínez-Florentino, A.K., Esteller, M.V., Domínguez-Mariani, E., Expósito, J.L. Morrales-Arredondo, I. (2020) Comparative study of the hydrogeochemistry and geothermometry of thermal springs from eastern Trans-mexican Volcanic Belt. *Journal of Geochemical Exploration*

En revisión

## Comparative study of the hydrogeochemistry and geothermometry of thermal springs from eastern Trans-Mexican Volcanic Belt

### RESUMEN

El objetivo de este estudio es investigar en seis regiones con manifestaciones hidrotermales de baja temperatura, ubicadas en el sector oriental de la Faja Volcánica Transmexicana, sus características hidrogeoquímicas e isotópicas para evaluar el origen del agua termal, los mecanismos de interacción agua-roca y la temperatura del reservorio, y con ello establecer posibles semejanzas y diferencias entre estas manifestaciones para su posible clasificación. Se recolectaron muestras de agua termal (12 muestras) y no termal (6 muestras) en época de secas y de lluvias. Se analizaron iones mayoritarios, minoritarios y trazas, así como isótopos estables ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ), y se calcularon los índices de saturación y la temperatura del reservorio. Temperatura, pH, conductividad eléctrica, TDS y potencial redox se midieron in situ. La temperatura del agua termal estuvo comprendida entre 33 y 55 °C, el valor de pH fue ligeramente ácido (solo en un caso es ligeramente básico) y la conductividad eléctrica presentó un amplio rango de variación entre 27 mS/cm y 0.2 mS/cm, aunque la mayoría de las muestras superaron los 8 mS/cm. Mediante el diagrama de Piper se identificaron tres facies hidroquímicas, una de carácter Na-Cl, otra Na-Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> y otra Na-HCO<sub>3</sub>. Entre los iones minoritarios y traza cabe resaltar las altas concentraciones de B, Li, As y F<sup>-</sup>. Los valores de  $\delta^{18}\text{O}$  y  $\delta^2\text{H}$  estuvieron muy cercanos a la línea de agua meteórica, pero tres de las regiones muestran un posible intercambio isotópico entre agua y minerales a altas temperaturas de la roca. La estimación de la temperatura del reservorio permitió establecer una similitud entre los valores obtenidos (90 - 180°C) con los geotermómetros de solutos y los índices de saturación. Estos datos permiten señalar que el origen del agua termal, en algunos casos, se encuentra vinculado con salmueras geotermales y en otros con la mezcla entre un fluido termal y un agua de reciente infiltración, las interacciones agua-roca (fundamentalmente, alteración de silicatos) y la precipitación de carbonatos.

**Palabras clave:** aguas termales, manantiales, hidroquímica, geotermometría, isótopos, México

## INTRODUCCIÓN

En México se han identificado once provincias geotérmicas, tomando en cuenta las características geológicas, el flujo de calor, los eventos térmicos recientes y la distribución de los sistemas de fallas y fracturas. Entre estas provincias destacan, por su mayor flujo de calor, la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM), la Sierra Madre Occidental (SMO) y el Golfo de California (GC) (Prol-Ledesma y Morán-Zenteno, 2019).

La FVTM se encuentra asociada a la subducción de la Placa de Cocos por debajo de la Placa Norteamericana. Esta provincia tiene diferentes etapas de actividad volcánica, desde el Mioceno hasta hoy en día, con la aparición de estratovolcanes y conos cineríticos (Ferrari et al., 2000, Gómez-Tuena et al., 2005). Esta actividad reciente es, precisamente, la que origina su gran potencial geotérmico, superior a 80°C/Km.

La FVTM se divide en tres sectores (Gómez-Tuena et al., 2005). El sector Oeste que abarca los graben de Chapala, de Tepic-Zocoalco y de Colima, y que limita al norte con el bloque de Jalisco. El sector central que incluye el sistema de fallas de Morelia-Acambay con dirección E-W, los campos volcánicos monogenéticos de Michoacán-Guanajuato que presentan un sistema de fallas orientadas WNW-WSW y el sistema de fallas San Miguel Allende-Taxco con orientación NNW-SSE. El sector Este que se extiende desde esta zona central hasta el Golfo de México, y cuyo límite con el sector central es el sistema de fallas de San Miguel Allende-Taxco. En este sector Este se incluyen las depresiones de Toluca, Ciudad de México y Puebla, así como varios estratovolcanes con una alineación N-S (Ferrari et al., 1994, 2012; Alaniz-Alvárez et al., 2002).

La FVTM se caracteriza por la presencia de manifestaciones termales de alta temperatura, entre las que destacan los campos geotérmicos de Los Azufres (Gómez-Partida et al., 2005; Birkle et al., 2010) y Los Humeros (Arzate et al., 2018), aprovechados para la generación de energía eléctrica. También existen manifestaciones termales de baja a intermedia temperatura como los reportados por Siebe et al. (2007), Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrin, (2003, 2007), Martínez-Florentino et al. (2019), González-Guzmán et al. (2019), Jácome-Pérez et al.(2019) y Pérez-Martínez et al. (2020). Los estudios de estos sistemas, hasta el momento, se han centrado en su caracterización hidroquímica y en la evaluación geotermométrica, no habiéndose realizado ningún estudio comparativo entre estas diferentes manifestaciones para comprobar su posible

regionalización en el marco de la FVTM. La presente investigación tiene como objetivo estudiar el contexto geológico-hidrogeológico, así como las características hidroquímicas de algunos manantiales termales identificados en el sector Este de la FVTM para determinar sus principales rasgos fisicoquímicos, estimar la temperatura del agua en el reservorio e identificar los principales procesos de interacción agua-roca, y con todo ello establecer semejanzas y diferencias entre los diferentes manantiales para su posible clasificación.

## **ENTORNO GEOLÓGICO REGIONAL**

La zona de estudio se enmarca en el sector Este de la FVTM, y cuyos límites al sur y suroeste son el Complejo Orogénico Guerrero-Colima y la Plataforma Morelos (Ortega et al., 1992), respectivamente, al norte la Sierra Madre Oriental y al oeste el sector central de la FVTM (Figura 1a).

En esta zona, la FVTM está caracterizada por grandes estratovolcanes, calderas y complejos de domos de composición de andesítica a riolítica alineados a lo largo de estructuras corticales; mientras que los volcanes monogenéticos, de composición basáltica, representan una pequeña fracción del volumen de magma emplazado. En este sector, el arco volcánico se emplaza sobre una corteza de edad Precámbrica (Ferrari et al., 2000). Dado que las estructuras volcánicas son muy jóvenes, existen numerosos aparatos volcánicos, como los enormes estratovolcanes del Nevado de Toluca, Popocatepetl e Iztaccíhuatl. Estos volcanes forman parte de los macizos montañosos de mayor altitud en la República Mexicana.

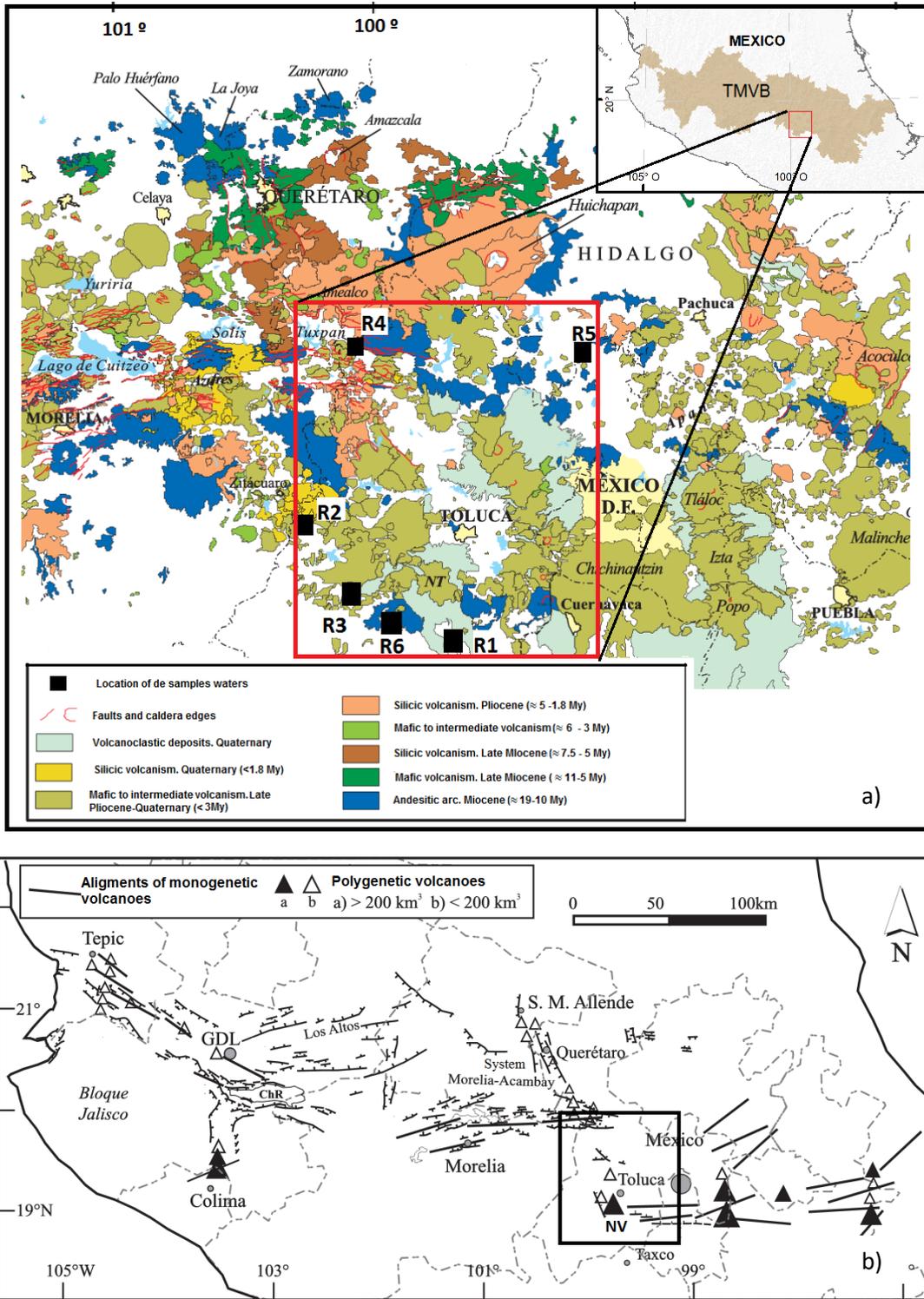
El Complejo Orogénico Guerrero-Colima es una provincia de edad Mesozoica (Jurásico-Cretácico), de origen volcanosedimentario de ambiente geotectónico de arco insular submarino. Las secuencias (areniscas-tobas) están deformadas y afectadas por un metamorfismo regional de bajo grado. En algunas áreas, estas rocas mesozoicas están cubiertas por rocas sedimentarias y volcánicas del Terciario Inferior y Superior (IFOMEGEM, 2014).

La Plataforma de Morelos es de edad Mesozoica, de origen sedimentario marino y de ambiente geotectónico de plataforma. Está constituida principalmente por rocas

carbonatadas y detríticas, depositadas en aguas someras con algunas facies de sedimentos fluviales.

Los sistemas de fallas se establecieron durante el Cenozoico, y su origen está vinculado con una tectónica cortical de tipo distensivo. Las fallas resultantes se agrupan en tres sistemas orientados NNW-SSE, NNE-SSW y E-W (Figura 1b). El sistema estructural NNW-SSE es conocido como el sistema de fallas San Miguel Allende-Taxco, en el que la falla de Perales la más representativa. El sistema estructural E-W, conocido como sistema de fallas Morelia-Acambay (también nombrado Tula-Chapala), es el que tiene más presencia en el territorio (Johnson y Harrison, 1990). Este sistema es el más reciente y mantiene actividad tectónica. Las fallas son numerosas y se pueden agrupar en varios subsistemas entre los cuales destacan dos por su actividad e implicaciones geológico-ambientales: el de La Pera y el de Acambay, entre ambos existe otro sistema de menor rango que es conocido como Ixtlahuaca (IFOMEGEM, 2014).

El sistema NNE-SSW, que puede alcanzar orientaciones hasta ENE-WSE, es poco conocido y está evidenciado por los lineamientos tectónicos y por el drenaje superficial.



**Figura 1.** a) Localización de la zona de estudio, Faja Volcánica Transmexicana (Gómez-Tuena et al., 2005). R1: Ixtapan de la Sal-Tonatico, R2: Ixtapan del Oro, R3: Tejuipilco-San Miguel Ixtapa, R4: Temascalcingo, R5: Apaxco, R6: Sultepec. b) Mapa geológico esquemático y sistemas de fallas (Gómez-Tuena et al., 2005). km<sup>3</sup>: volumen de material colcánico. NV: Nevado de Toluca

En la zona de estudio existen seis regiones con manantiales termales (Tabla 1, Figura 1a), las cuales se identificaron, fundamentalmente, con base en su marco geológico. De estas regiones, sólo se cuenta con estudios detallados de carácter hidrogeoquímico-geotermométrico para la región de Ixtapan de la Sal-Tonatico (Morales Arredondo et al., 2017; Esteller et al., 2019; Martínez-Florentino et al., 2019). En el resto de las manifestaciones termales no se han llevado a cabo investigaciones de esta naturaleza. De estos manantiales hay que destacar su toponimia, ya que varios de ellos se identifican con el vocablo ixtapa(n) (M1, M6, M7, M8), que en lengua indígena náhuatl significa "lugar del agua salada" (izta = sal, y pan = lugar; lo que es indicio de las características químicas de las aguas termales. También hay que mencionar el vocablo ixtamil (M3) (izta = sal y mil = tierra), y hace referencia a los lugares donde se represaba el agua termal para que se evaporase y posteriormente extraer la sal.

**Table 1.** Información de campo de los manantiales termales y no termales (Coordenadas UTM)

	ID		Región	X	Y	Altitud (msnm)
Termal	M1	Ixtapan de la Sal	R1-Ixtapan de Sal-Tonatico	428559	2083668	1886
	M2	Tonatico		429610	2080517	1720
	M3	Ixtamil		429397	2081789	1775
	M4	Olincalli		429732	2080619	1722
	M5	Laguna verde		428663	2085149	1954
	M6	Ixtapan del Oro I	R2- Ixtapan del Oro	366798	2130381	1661
	M7	Ixtapan del Oro II		366628	2130311	1606
	M8	San Miguel Ixtapa	R3-Tejupilco	378413	2079623	965
	M9	El Borbollón I	R4-Temascalcingo	384687	2214795	2350
	M10	El Borbollón II		384703	2214731	2353
	M11	Los Baños	R5-Apaxco	481164	2208879	2150
	M12	Sultepec	R6-Sultepec	393123	2076255	1562
No termal	M13	Agua Amarga I	R1-Ixtapan de Sal-Tonatico	428205	2081720	1772
	M14	Agua Amarga II		428117	2081690	1762
	M15	Ixtamil frio		429054	2081624	1750
	M16	El Carrizal		430077	2081252	1712
	M17	Las Ranas	R3-Tejupilco	380749	2191869	1073
	M18	Los Bañitos	R5-Apaxco	481168	2208937	2160

También existen diversos manantiales no termales, con temperaturas similares a la temperatura media ambiental, que han sido estudiados en el marco de la presente investigación.

### **Región 1 (R1) Ixtapan de la Sal-Tonatico**

En esta región se identifican dos tipos de clima, el primero, que afecta a la mayor parte del territorio, es semicálido subhúmedo con lluvias en verano; mientras que en el sur se presenta un clima cálido subhúmedo con lluvias en verano. El promedio de temperatura anual es de 21 °C, mayo es el mes más cálido con un promedio de 23 °C, y enero el mes más frío con 18 °C. La precipitación media anual es de 1136 mm, con una concentración del 75% en los meses de junio a septiembre.

Desde el punto de vista geológico, se identifica una secuencia de lavas riolíticas, tobas andesíticas y lahares con algunas interdigitaciones de pizarras y grauvacas, las cuales se encuentran de manera discordante sobre el esquisto (Jurásico superior - Cretácico inferior). Así mismo, se tiene la presencia de rocas calcáreas pertenecientes al periodo Cretácico. Las fallas pertenecen al sistema de San Miguel Allende-Taxco. Es de destacar un importante afloramiento de travertinos de edad Cuaternario y con una extensión de 20 km<sup>2</sup> (SGM, 2011).

En la región están localizados cinco manantiales termales (del M1 al M5, Tabla 1) con una temperatura que está comprendida entre los 37 °C en el manantial de Ixtapan de la Sal (M1) y los 27°C en el manantial Laguna Verde (M5), cuya temperatura está controlada por la temperatura ambiental al tratarse de una surgencia difusa que da lugar a una laguna. Se ubican también cuatro manantiales fríos con temperaturas en torno a 22 °C (del M13 al M16).

### **Región 2 (R2) Ixtapan del Oro**

Predomina el clima semicálido subhúmedo y con lluvias en verano. La temperatura promedio es de 18 °C, la temperatura mínima extrema es de 0 °C, alcanzada en invierno, y la máxima de 28 °C en verano. La precipitación promedio anual es de 1278 mm.

La geología del área está relacionada con el sistema volcánico del Nevado de Toluca. Las formaciones que afloran pertenecen al llamado segundo período eruptivo del Nevado de Toluca que provoca un ascenso del relieve y origina la formación de nuevos macizos montañosos (IFOMEGEM, 2014). Gran parte de los cerros y lomeríos están

constituidos por rocas efusivas (andesitas, basaltos, riolitas) del Terciario y Postterciario. Hacia el oeste, existen calizas descansando sobre pizarras arcillosas (SGM, 2010). Estas calizas corresponden al Cretácico medio e inferior y presentan una textura compacta. Por otro lado, existen algunos cuerpos intrusivos de tipo ácido (granitos y granodioritas). En la región existen mineralizaciones epitermales, ligadas a las cuales se desarrollaron explotaciones mineras para la extracción de oro y plata. Estos depósitos epitermales son de baja sulfuración y se formaron a partir de salmueras de relativa baja salinidad, con evidencias de ebullición, y presentan contenidos altos en metales preciosos (Ag y Au) y más bajos en metales básicos (Zn, Pb, Cu, Mo, As, Sb, Hg) (Camprubi y Albinson, 2006).

En la región se localizan dos manantiales termales (M6 y M7), los cuales forman parte del balneario denominado Las Salinas, y cuya temperatura promedio es de 30°C. En las inmediaciones de estos manantiales es posible apreciar afloramientos de travertinos.

### **R3-Tejupilco-San Miguel Ixtapa**

Predomina el clima semicálido subhúmedo, con una temperatura promedio anual comprendida entre 18 y 26 °C. Las lluvias acontecen generalmente desde junio a septiembre, aunque también se presentan en menor grado durante el invierno. La precipitación anual promedio se ubica en torno a 1800 mm.

El relieve es bastante accidentado, existiendo dos volcanes, Cerro Gordo y La Tinaja. La principal formación geológica está compuesta por esquistos y pizarra de edad Jurásico. Las rocas volcánicas son fundamentalmente de composición riolítica y basáltica del Terciario y Cuaternario. Se aprecian numerosas fallas y fracturas de dirección N-S (SGM, 2006).

El manantial M3 se ubica en la comunidad de San Miguel Ixtapa, tiene una temperatura de aproximada de 30°C (M8), y se localiza en la margen derecha del río Sultepec. Este manantial presenta alta salinidad, propiedad que ha permitido, desde tiempos prehispánicos hasta hoy en día, producir sal y comercializarla en la región. Asimismo, existe un manantial no termal (M17), Las Ranas, con una temperatura de 18°C.

Estas tres primeras regiones (R1, R2 y R3) se encuentran en un entorno geológico muy similar ya que todas ellas se ubican en el límite sur de la FVTM con la provincia geológica del Complejo Orogénico de Colima-Guerrera y, parcialmente, con la Plataforma Morelos.

#### **Región 4 (R4) Temascalcingo**

Esta región presenta un clima templado subhúmedo, con temperatura promedio anual de 15 °C, máxima de 32 °C y una mínima extrema de 1.4°C. La precipitación promedio anual fluctúa entre 750 y 900 mm, considerándose el período más importante de lluvias entre junio y septiembre donde precipita el 75% del total, mientras que el período de estiaje transcurre entre los meses de noviembre a marzo.

Los afloramientos corresponden a rocas volcánicas (basaltos, andesitas y, en menor medida, dacitas y riolitas) del Mioceno - Plioceno. Los materiales aluviales se depositaron durante el Cuaternario. La zona se encuentra dentro del Graben de Acambay, delimitado al norte por las fallas de Acambay-Tixmadeje y Epitacio Huerta y al sur por las de Pastores y Venta de Bravo (Sistemas de fallas Morelia-Acambay). Las fallas mencionadas son sísmicamente activas. Su actividad más reciente y destructiva fue el sismo de Acambay de 1912 (Roldan-Quintana et al., 2011).

En el Graben de Acambay, en su porción oriental, se han identificado dos edificios volcánicos de dimensiones importantes: el volcán Temascalcingo y el volcán Altamirano (Aguirre-Díaz, 1995). El volcán Altamirano es de composición dacítica-andesítica y se encuentra localizado justo al sur de la caldera de Amealco. El complejo volcánico de Temascalcingo se compone de lavas andesíticas, dacíticas y basálticas, deformado por la actividad tectónica de la zona (Roldan-Quintana et al., 2011).

En esta región se localizan dos manantiales termales, que pertenecen al Parque Ecoturístico el Borbollón. Una de estas manifestaciones presenta una temperatura de 54 a 56°C (M9), mientras que el otro manantial tiene una temperatura de 33°C (M10).

#### **Región 5 (R5) Apaxco**

El clima es templado subhúmedo, con una temperatura promedio anual entre 12 y 16 °C. La precipitación anual está comprendida entre 600 y 800 mm.

El territorio está constituido, principalmente, por rocas de edad Terciario y Cuaternario de tipo ígneo (basaltos y andesitas) y sedimentario (clásticas y volcanoclásticas), especialmente en las áreas de planicie y lomerío bajo, mientras que, en las partes montañosas del surponiente, predominan las calizas del Cretácico. El resto del territorio presenta materiales aluviales a lo largo del río Salado. En la región se observan fallas

con diferentes direcciones, destacando una falla normal con una longitud aproximada de 5 km y con dirección NW-SE (Sistemas de fallas San Miguel Allende-Taxco).

Existen dos manantiales, uno termal y uno no termal. El manantial termal es conocido como Los Baños de Apaxco (M11), empleado localmente como baños públicos. La temperatura del agua es de alrededor de 35 °C. El manantial no termal (M18) se localiza a un costado del termal y presenta una temperatura de 18°C. Cabe mencionar que esta región forma parte de la llamada “Cuenca cementera Atotonilco-Apaxco”, zona donde se explotan materiales carbonatados.

### **Región (R6) Sultepec**

El clima es semicálido y subhúmedo. La temperatura promedio anual varía entre los 14 y 26°C y la precipitación media anual está comprendida entre 1500 y 1800 mm, con precipitación de invierno menor al 5%.

El relieve es de pequeños lomeríos y algunas elevaciones, que corresponden al piedemonte del volcán Nevado de Toluca.

Los afloramientos de rocas carbonatadas corresponden al Cretácico Superior-Paleoceno. Otros elementos geológicos importantes lo constituyen las rocas volcánicas (basaltos y andesitas) del Oligoceno, que conforman la Sierra de Sultepec - La Goleta, y las rocas metamórficas del Jurásico. Hay que destacar la presencia de antiguas minas para la extracción de plata ligadas a depósitos epitermales (Camprubí y Albinson, 2006; SGM, 2006).

El manantial de Sultepec (M12) presenta una temperatura de 34 °C y es empleado por la comunidad para fines recreativos por lo que se ha construido una alberca.

## **MATERIALES Y MÉTODOS**

Se recolectaron muestras de agua en 18 manantiales, tanto de agua termal (12 puntos) como no termal (6 puntos). Se llevaron a cabo dos muestreos, uno en periodo seco (enero, 2015) y otro en lluvias (Junio-Julio, 2015).

La temperatura del agua fue tomada en los puntos de surgencia, aunque en algunos casos no fue posible hacerlo directamente ya que hay manantiales que se localizan en

el fondo de albercas construidas. El pH, conductividad eléctrica (EC), sólidos disueltos totales (TDS) y potencial redox (ORP), se midieron in situ con un equipo multiparamétrico Orion Thermo Start. La alcalinidad fue analizada en campo, determinando la alcalinidad a la fenolftaleína y, posteriormente, la alcalinidad al naranja de metilo. Se tituló con una solución de HNO<sub>3</sub> de 0.1N. Los valores de alcalinidad se transformaron en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de acuerdo con las ecuaciones de Deutsch (1997).

Para el análisis de cationes y elementos minoritarios y traza, las muestras de agua fueron filtradas en campo, haciéndolas pasar por una membrana de celulosa con un poro de 0.4 µm, acidificadas con HNO<sub>3</sub> hasta un pH < 2 y almacenadas en recipientes de 250 mL. Las muestras empleadas para el análisis de aniones se recolectaron en botellas de 500 mL. En ambos casos, las muestras se conservaron en hielera durante su transporte y almacenadas a una temperatura de 4°C en laboratorio. La muestra para análisis de isótopos estables de <sup>2</sup>H y <sup>18</sup>O, se almacenó en botellas de cristal color ámbar (125 mL) y fueron conservadas a temperatura ambiente.

Los cationes y elementos minoritarios y traza (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sr, Ti y Zn) se analizaron en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental, campus UNAM-Juriquilla, Querétaro. Los aniones se determinaron en el Laboratorio de Calidad del Agua del Instituto Interamericano de Tecnologías y Ciencias del Agua (IITCA). Las concentraciones de Cl<sup>-</sup> se valoraron por volumetría empleando AgNO<sub>3</sub>, y los SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> utilizando métodos HACH. El ion fluoruro se determinó con un potenciómetro de ion selectivo.

Las mediciones de las proporciones de los isótopos de oxígeno e hidrógeno se llevaron a cabo en el Laboratorio de Hidrología Isotópica del IMTA (Instituto Mexicano de Tecnología del Agua) con un espectrómetro de masas FINNINGAN DELTA-S. Los resultados son reportados en Delta (δ) versus el estándar V-SMOW y expresados en por mil (‰).

El tratamiento de datos se inició con la estimación del error del balance y la clasificación con base en los diagramas de Piper y el triangular de Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> de Giggenbach (1988). También se efectuó otra clasificación empleando los iones conservativos con ayuda del triángulo de Cl-Li-B de Giggenbach y Goguel (1989).

Los cálculos de la temperatura de equilibrio en el reservorio geotermal se llevaron a cabo con diversos geotermómetros (cuarzo, calcedonia, cristobalita, sílice amorfa, Na-K y K2-Mg, Na-K-Ca, Na-K-Ca corregido por Mg, K-Mg, Na-Li, Li-Mg) y con la ayuda de la hoja de cálculo "Liquiq-Analysis v.3" (Powell y Cumming, 2010). En esta misma hoja de cálculo se utilizaron los gráficos que presentan relaciones entre diferentes geotermómetros y geoindicadores. Los geotermómetros no incluidos en esta hoja se calcularon directamente aplicando las ecuaciones definidas por los autores.

El análisis del equilibrio multimineral consistió en evaluar el estado de equilibrio o saturación del agua con respecto a un mineral representado por su índice de saturación (Pang and Reed, 1998; Arnórsson, 2000a; Chatterjee et al., 2017). Para ello se empleó el software PHREEQC-V3 con la base de datos WATEQ4 (Parkhurst and Appelo, 2013). Se estimaron los índices de saturación a temperatura de muestreo y para un intervalo de temperatura comprendido entre 20 y 180 °C.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Caracterización hidroquímica**

Los resultados de los análisis químicos de las aguas termales y manantiales no termales, así como de los parámetros medidos in situ se muestran en las tablas 2 y 3. En estas tablas se puede apreciar, de manera general, que las aguas de los manantiales termales tienen una elevada variabilidad química, lo cual se pueden asociar a diversos factores, entre los que se pondrían destacar, las características litológicas que se identifican en cada región, la temperatura de la roca almacén en profundidad, el origen del agua de recarga, los sistemas de flujo, el tiempo de residencia, la forma de ascenso del flujo hidrotermal (velocidad y reequilibrio) y las mezclas con aguas de otros orígenes (Nicholson, 1993; Arnórsson, 2000a).

La temperatura del agua termal en R1 (Ixtapan de la Sal-Tonatico) está comprendida entre 34 y 37°C (no se tomó en consideración el dato del M5, al tratarse de una laguna influenciada por la temperatura ambiente y por descargas de agua de escorrentía superficial). La CE varía en un rango de 10 a 13 mS/cm. El pH es ligeramente ácido con valores entre 6.1 y 6.9. El potencial redox indica ambiente oxidante (199-628 mV). De acuerdo con los iones mayoritarios, se identifican familias del grupo Na-Ca-Cl y Na-Ca-

Cl-HCO<sub>3</sub> (Figura 2), por lo que son aguas enriquecidas en Cl<sup>-</sup> (2020 a 2671 mg/L) y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1213 a 1413 mg/L), y en Na<sup>+</sup> (1556 a 1286 mg/L) y Ca<sup>2+</sup> (722 a 596 mg/L). Hay que resaltar la presencia de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, con una concentración mínima de 739 mg/L y máxima de 952 mg/L, aunque no son aguas que presenten carácter sulfatado (Tabla 2a).

Los manantiales no termales (M13 a M16) son Ca-Na-Cl-HCO<sub>3</sub> y Na-Ca-Cl-HCO<sub>3</sub> (Figura 2), con temperaturas que oscilan entre 20 y 26 °C, con un pH ligeramente ácido y una CE que varía entre 1.3 y 2.1 mS/cm (Tabla 2b). Las características fisicoquímicas de estos manantiales están muy influenciadas por el grado de mezcla entre el agua meteórica de reciente infiltración y el agua termal, con un grado de mezcla con agua termal entre 6 y 12% (Esteller et al., 2019).

Hay que destacar que en esta región se identifican afloramientos de travertinos como consecuencia de la precipitación de carbonatos por efecto de los cambios que sufre el agua termal al llegar a superficie (disminución de temperatura y pérdida de CO<sub>2</sub>) y que afecta al equilibrio de los carbonatos.

Martínez-Florentino et al. (2019) proponen un modelo conceptual que se basa en la existencia de un flujo de agua subterránea regional, con una zona de recarga localizadas en las faldas del volcán Nevado de Toluca, que se calienta a cierta profundidad por efecto del alto gradiente geotérmico y de la actividad tectónica, y que se mezcla, posiblemente, con una salmuera geotérmica cuyas características se podrían asemejar a la salmuera que da origen al campo geotermal de Los Azufres (González-Partida et al., 2005). En la trayectoria de este flujo, desde la zona de recarga hasta su descarga a través de una serie de fallas, se puede producir la mezcla con aguas subterráneas de reciente infiltración que provocan procesos de mezcla y dilución.

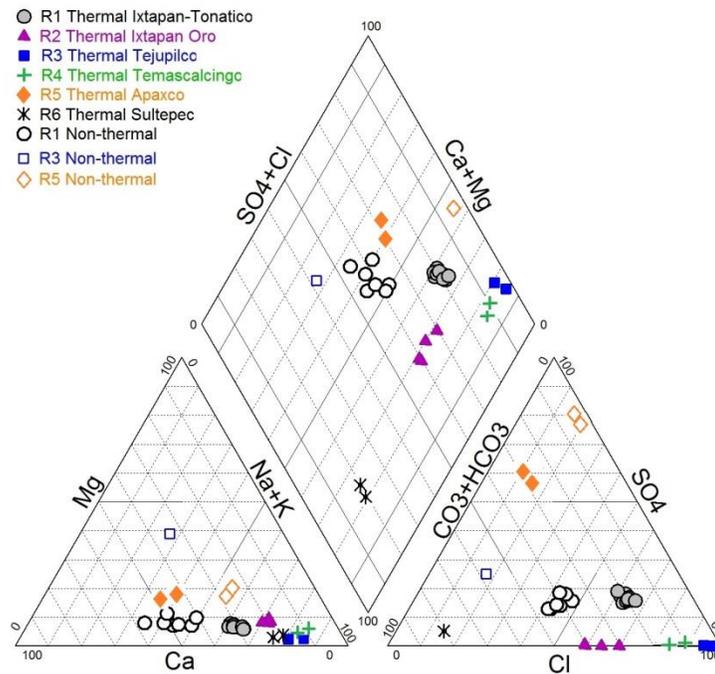
**Tabla 2a.** Parámetros físico-químicos medidos in situ y concentraciones de iones mayoritarios. Manantiales termales. a) Enero 2015 (seco) y b) Junio-Julio 2015 (lluvias), n.d. sin dato

ID	Region	Tipo de agua	T	pH	Eh	CE	TDS	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>
			°C		m/V	mS/cm	ppt	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
M01-a	R1	Na-Ca-Cl-HCO <sub>3</sub>	34.3	6.20	267.3	10.02	6.33	2363.5	1413.0	918.4	0.2	646.0	97.4	1342.8	137.6	28.8
M01-b		Na-Ca-Cl	37.2	6.17	283.2	13.29	6.51	2424.8	1313.3	952.7	0.2	659.5	84.5	1354.0	130.0	28.8
M02-a		Na-Ca-Cl-HCO <sub>3</sub>	35.6	6.30	199.3	10.20	4.99	2300.7	1368.0	739.9	0.2	620.6	89.0	1348.2	136.6	28.2
M02-b		Na-Ca-Cl-HCO <sub>3</sub>	37.1	6.39	295.6	10.36	5.08	2020.7	1244.7	871.1	2.5	635.0	80.1	1286.5	124.3	29.0
M03-a		Na-Ca-Cl-HCO <sub>3</sub>	33.1	6.60	262.8	10.80	5.30	2480.3	1377.0	814.4	0.2	674.6	96.0	1463.4	144.6	29.1
M03-b		Na-Ca-Cl	36.1	6.22	628.3	10.29	5.04	2486.0	1240.7	852.6	0.2	598.0	81.3	1416.0	118.4	29.9
M04-a		Na-Ca-Cl	36.6	6.40	350.2	10.60	5.21	2671.1	1381.5	887.2	0.2	722.8	91.1	1556.6	151.0	32.4
M04-b		Na-Ca-Cl	34.0	6.88	518.1	10.83	5.22	2367.4	1213.9	835.5	0.2	596.5	76.6	1520.5	118.9	28.6
M05-a		Na-Ca-Cl-HCO <sub>3</sub>	25.7	6.20	400.8	10.60	6.61	2628.7	1386.0	904.8	0.2	622.0	89.9	1527.0	160.3	29.2
M05-b		Na-Ca-Cl	29.2	6.53	485.5	12.55	6.20	2788.5	1265.5	897.1	0.2	625.5	78.2	1587.2	124.0	28.3
M06-a	R2	Na-Cl-HCO <sub>3</sub>	30.7	6.70	286.5	8.80	4.32	2162.3	2529.0	5.0	0.2	361.4	97.9	1494.0	138.7	125.2
M06-b		Na-Cl-HCO <sub>3</sub>	31.4	6.41	422.0	9.14	4.48	2424.8	1821.5	5.0	0.2	367.7	88.5	1442.0	122.5	115.0
M07-a		Na-Cl-HCO <sub>3</sub>	30.4	6.50	86.7	9.10	4.46	2204.7	2614.5	6.2	4.6	375.2	110.5	1505.0	157.6	137.3
M07-b		Na-Cl-HCO <sub>3</sub>	31.7	6.44	24.0	9.76	4.78	2228.9	2130.6	5.0	0.2	400.6	90.6	1401.0	129.7	117.9
M08-a	R3	Na-Ca-Cl	23.8	5.94	358.9	62.23	30.49	17899.4	806.5	18.0	0.2	1336.6	161.7	10210.0	838.0	30.1
M08-b		Na-Cl	29.9	5.90	347.2	27.10	7.0	8210.6	729.0	17.4	0.2	824.0	69.2	4348.5	237.0	26.4
M09-a	R4	Na-Cl	54.4	6.50	318.9	25.70	12.29	4204.0	1170.0	5.0	0.2	333.4	66.8	2410.0	479.2	70.5
M09-b		Na-Cl	56.0	6.59	178.8	15.56	7.62	4095.9	900.4	5.0	0.2	300.8	55.6	2087.0	354.8	71.1
M10-a		Na-Cl	32.6	6.80	247.0	14.20	8.27	4120.4	1206.0	7.7	0.2	292.2	68.5	2172.0	439.6	73.2
M10-b		Na-Cl	35.0	6.46	615.3	15.50	7.59	4227.4	904.9	5.0	0.2	295.1	58.0	2073.0	447.6	70.7
M11-a	R5	Ca-Na-SO <sub>4</sub> -Cl-HCO <sub>3</sub>	35.7	6.20	390.5	3.30	1.62	230.0	726.3	1141.8	1.6	430.8	84.4	330.2	64.0	39.2
M11-b		Ca-Na-SO <sub>4</sub> -HCO <sub>3</sub>	35.0	6.17	645.8	3.63	1.78	137.6	652.2	1054.1	1.4	305.4	72.9	297.1	50.2	37.6
M12-a	R6	Na-HCO <sub>3</sub>	32.0	8.30	nd	0.21	0.96	9.6	97.0	5.0	0.2	7.4	0.8	34.1	0.4	34.8
M12-b		Na-HCO <sub>3</sub>	34.0	7.84	419.7	0.19	0.92	8.6	86.9	5.0	0.2	6.7	0.8	29.4	0.4	33.6

**Tabla 2b.** Parámetros físico-químicos medidos in situ y concentraciones de iones mayoritarios. Manantiales no termales. a) Enero 2015 (seco) y b) Junio-Julio 2015 (lluvias), n.d. sin dato

ID	Region	Water Type	T	pH	Eh	CE	TDS	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SiO <sub>2</sub>
			°C		m/V	mS/cm	ppt	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
M13-a	R1	Ca-Mg-HCO <sub>3</sub>	22.6	6.78	nd	1.71	0.91	277.7	504.8	114.9	6.4	201.6	17.5	192.4	25.6	26.1
M13-b		Ca-Na- HCO <sub>3</sub> -Cl	25.6	6.66	522.5	2.08	1.02	319.4	431.1	142.4	6.4	169.0	16.6	207.4	24.4	27.8
M14-a		Ca-Na- HCO <sub>3</sub> -Cl	22.3	6.72	430.1	1.77	0.94	292.6	465.3	124.9	7.0	185.9	17.5	187.5	28.6	25.7
M15-a		Na-Ca-Cl-SO <sub>4</sub>	23.1	6.81	nd	1.32	0.86	189.0	362.0	80.4	9.7	167.4	14.1	104.6	21.1	24.9
M15-b		Na-Ca-Cl-HCO <sub>3</sub> -SO <sub>4</sub>	26.2	6.80	471.9	1.51	0.70	194.1	331.5	88.4	9.2	142.8	13.5	116.4	22.5	25.9
M16-a		Na-Ca-Cl	20.5	7.20	nd	1.72	0.91	260.8	384.3	143.8	7.9	147.6	20.6	118.6	34.3	27.7
M16-b		Na-Ca-Cl	22.9	7.29	505.4	1.68	0.82	214.2	344.3	128.0	5.1	120.1	17.2	151.2	27.2	27.9
M17-b	R3	Na-Cl- HCO <sub>3</sub>	18.0	7.24	618.2	0.39	0.18	17.7	115.9	39.2	3.8	20.9	14.4	16.5	4.1	60.3
M18-a	R5	Na-Cl- HCO <sub>3</sub>	18.4	7.94	nd	5.79	3.15	358.3	125.5	2088.0	22.1	312.8	142.7	686.2	170.7	51.6
M18-b		Na-Cl- HCO <sub>3</sub>	18.3	7.99	466.4	5.76	2.82	302.0	126.9	2180.6	23.3	300.3	106.9	601.5	128.5	52.0

El grupo de manantiales R2 (Ixtapan del Oro) también presenta afloramientos de travertinos en sus inmediaciones. Los valores de CE tienen un intervalo comprendido entre 8.8 y 9.8 mS/cm, el pH es ligeramente ácido (6.4 a 6.7), la temperatura de descarga varía de 30 a 32 °C (Tabla 2a) y el potencial redox tiene un amplio rango de variación, presentado unos de los manantiales (M07) características de ambiente reductor. El agua es Na-Cl-HCO<sub>3</sub> (Figura 2). Los aniones dominantes son el Cl<sup>-</sup> (de 2162 a 2829 mg/L), y el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (de 1821 a 2614 mg/L) y como catión el Na<sup>+</sup> (de 1505 a 1401 mg/L). Los iones con menor concentración son el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con valores inferiores a 6 mg/L, y el Mg<sup>2+</sup>, con concentraciones entre 88 y 111 mg/L. El SiO<sub>2</sub> se encuentra en altas concentraciones en comparación con el resto de los puntos de muestreo y presentan valores comprendidos entre 115 y 137 mg/L.



**Figura 2.** Diagrama de Piper. Manantiales termales y no termales. Periodo de secas y de lluvias

En la región R3 (San Miguel Ixtapa), el agua termal presenta el valor más alto de CE de entre todas las manifestaciones termales estudiadas, con valores máximos de 62.23 mS/cm en época de secas y mínimos de 27.1 mS/cm en época de lluvias (M08). Esta gran variación puede ser consecuencia del hecho de que el muestreo en época de secas

se llevó a cabo en una alberca destinada a la producción de sal por lo que pudo haber un importante efecto de evaporación. Tomando como muestra más representativa M08b, se aprecia que el pH se encuentra en torno a 5.9, la temperatura del agua es de 30°C y el potencial redox es claramente oxidante (Tabla 2a). El agua es Na-Cl (Figura 2), la concentración de Cl<sup>-</sup> es de 8210 mg/L, mientras que la del Na<sup>+</sup> es de 4348 mg/L. También es de señalar la baja concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que es de 17 mg/L.

El manantial no termal que se encuentra en esta región (M17) presenta valores de CE de 0.39 mS/cm, con predominancia del HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y el Ca<sup>2+</sup> (Tabla 2b), por lo que se puede considerar como representativo del agua de reciente infiltración y sin mezcla aparente con aguas termales.

Los manantiales de R4 (Temascalcingo) presentan una temperatura de descarga entre 32°C del M09 y 56°C del M10. Las diferencias de temperaturas vienen dadas por las condiciones particulares de cada lugar, como son la velocidad del flujo del agua, el tiempo de residencia, la profundidad de penetración del agua, la velocidad de ascenso a través de fracturas y el grado de mezcla con aguas de reciente infiltración (Chenaker et al., 2018). En este caso cabría suponer un rápido ascenso a través de las fracturas asociadas al Graben de Acambay; además esta región presenta la actividad tectónica reciente.

El pH es casi neutro (6.4 - 6.8) y la CE oscila entre 25.7 y 14.2 mS/cm. El potencial redox indica ambiente oxidante (178-615 mV). El agua es Na-Cl (Figura 2), con concentraciones de Cl<sup>-</sup> entre 4227 y 4095 mg/L, y de Na<sup>+</sup> entre 2410 y 2087 mg/L. El anión con menor concentración es el SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con valores inferiores a 8 mg/L, y en el caso de los cationes es el Mg<sup>2+</sup>, con concentraciones entre 55 y 68 mg/L.

En la región R5 (Apaxco) el agua termal (M11) tiene una temperatura de descarga en torno a 35°C, el pH a 6.2, la CE varía de 3.3 a 3.6 mS/cm y el potencial redox entre 390 y 645 mV (Tabla 2a). De acuerdo con la concentración de iones mayoritarios, el agua es Ca-Na-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Figura 2). Las concentraciones de Ca<sup>2+</sup> varían de 430 a 305 mg/L, Na<sup>+</sup> entre 330 y 297 mg/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> entre 1054 y 1141 mg/L y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 726 a 652.2 mg/L, mientras que la concentración de Cl<sup>-</sup> no supera los 230 mg/L. Este manantial es el único de carácter sulfatado de entre todos los estudiados. En el manantial no termal (M18) se aprecia una alta CE (5.79 mS/cm), así como altos contenidos de todos los iones mayoritarios, destacando en este caso la concentración de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, con un valor en torno

a 23 mg/L. Hay que indicar que este manantial se encuentra en la proximidad de un río que recibe tanto la descarga del agua termal como el vertido de aguas residuales sin tratar de la población por lo que sus características hidroquímicas pueden estar dadas por la contaminación existente al mezclarse con estas aguas residuales.

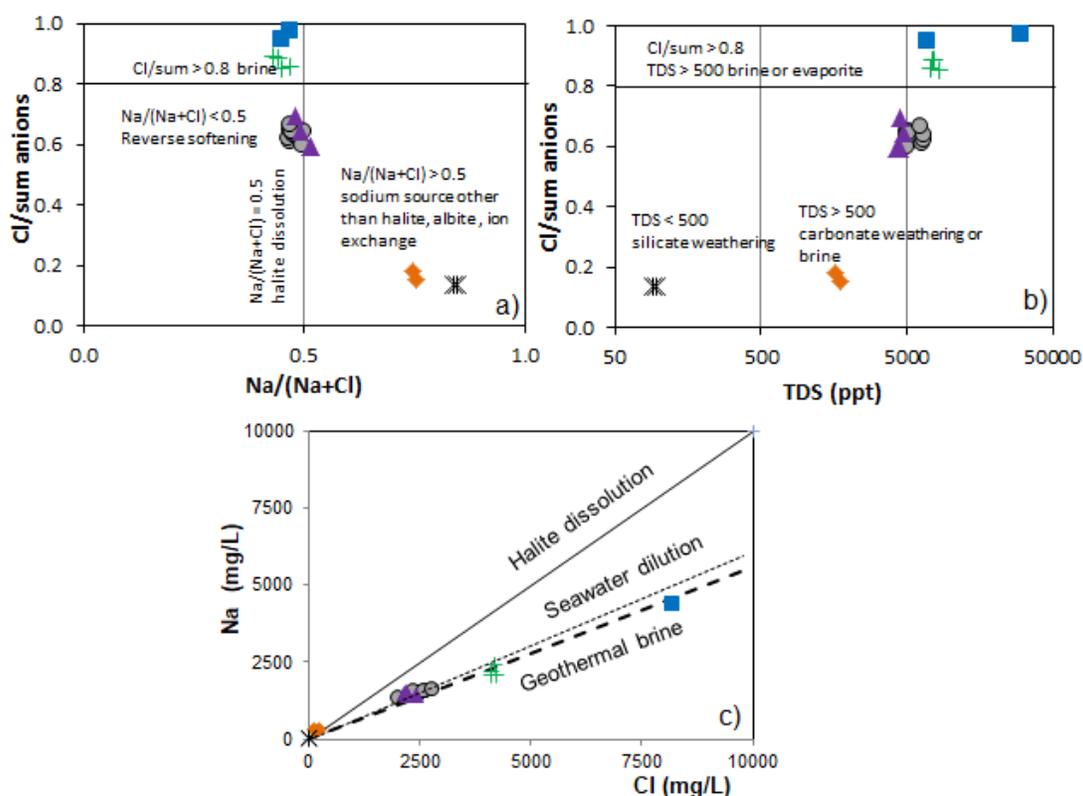
El manantial de R6 (Sultepec) tiene una temperatura de descarga entre 32 y 34 °C, CE de 0.21 a 0.19 mS/cm (la más baja de entre todos los manantiales termales), un potencial redox de 419 mV, y un pH entre 7.4 y 8.7, siendo las únicas muestras con características de pH básico. El agua es del tipo Na-HCO<sub>3</sub> (Figura 2), con concentraciones de Na<sup>+</sup> entre 34 y 29 mg/L y de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 97 a 86 mg/L. Los contenidos de Cl<sup>-</sup> (8 y 9 mg/L) y Ca<sup>2+</sup> (en torno a 7 mg/L), se pueden considerar como bajos.

De esta caracterización fisicoquímica general, hay que destacar que, con base en las familias hidroquímicas identificadas (Figura 2), las aguas de las regiones R1, R2, R3 y R4 son similares entre sí, por lo que el modelo conceptual definido para la región R1 podría ser aplicado a estas otras regiones. Sin embargo, hay algunas características particulares como la temperatura del manantial M09 con 56°C (región R4), y el alto contenido de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en R1 y de SiO<sub>2</sub> en R2, que pueden ser debidas al entorno geológico particular de cada región.

En el caso de R5 y R6, presentan diferencias significativas con respecto a las otras regiones y también entre sí. R5 se caracteriza por ser aguas sulfatadas (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> entre 1054 y 1141 mg/L) y R6 por ser bicarbonatadas y con muy bajo contenido salino (CE de 0.18 a 0.19 mS/cm).

Para profundizar en estas similitudes y diferencias, se estudió la relación que existe entre el TDS y los iones Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>. En las muestras de las regiones R3 y R4 (Figura 3a), la relación Cl<sup>-</sup>/ aniones totales sugiere como posible fuente hidrogeoquímica una salmuera o la disolución de evaporitas ya que según Hounslow (1999), una relación Cl<sup>-</sup>/ aniones totales > 0.8 y un TDS mayor a 500 mg/L indica la presencia de salmueras o rocas evaporíticas. Por otro lado, las regiones R1, R2, R5 y R6 se encontrarían afectadas además por procesos de interacción agua-roca (Carpenter, 1978). De acuerdo con el valor de TDS, en la R6 la alteración de silicatos podría estar involucrada, mientras que las aguas termales de R1 y R2 la disolución de carbonatos parece ser el proceso dominante (Figura 3b).

En la figura 3c se presenta la relación  $\text{Cl}^-$  vs  $\text{Na}^+$  y se observa que los puntos de las regiones R1, R2, R3 y R4 se alejan de la línea que representa la disolución de la halita y se acercan a la línea de la dilución del agua del mar, y se alinean mejor con la línea que representa la dilución de una salmuera geotermal, definida a partir de los datos químicos de la salmuera identificada en el campo geotermal de Los Azufres (González-Partida et al., 2005).

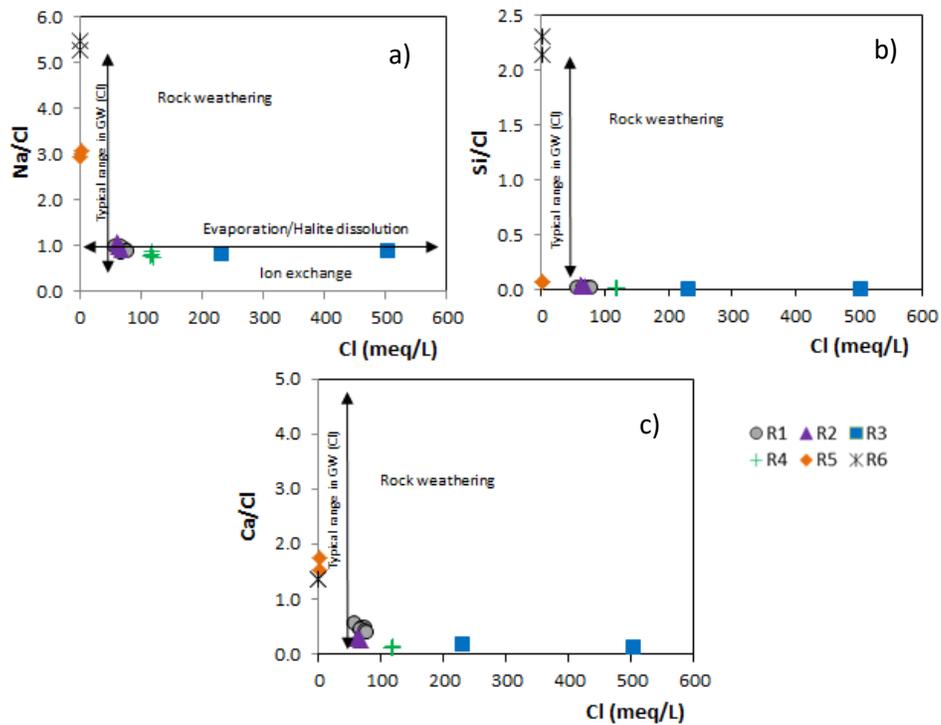


**Figura 3.** a) Diagrama Cl/Aniones totales vs  $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Cl})$ , b) Diagrama Cl/ Aniones totales vs TDS. Rangos propuestos por Houslow (1999), Younger (2007) and Clark (2015), c) Diagrama  $\text{Cl}^-$  vs  $\text{Na}^+$ . La línea a rayas representa una salmuera geotermal (González-Partida et al., 2005).

Para discernir con más claridad el origen del  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$ , se calculó el valor de la relación  $\text{Na}/\text{Cl}$ , muy utilizada para identificar procesos que controlan la salinidad pues la presencia del  $\text{Na}^+$  está relacionada con diferentes procesos. Con el incremento de la salinidad regularmente la relación  $\text{Na}/\text{Cl}$  es más pequeña e incluso es más baja que 1. Este comportamiento es común en aguas subterráneas con concentraciones elevadas

de Cl<sup>-</sup>. La tendencia al alza de esta relación se asocia a procesos de interacción agua-roca como podría ser el intercambio iónico de Na<sup>+</sup> por cationes divalentes en arcillas, proceso que es común en ambientes salinos (Herczeg and Edmunds, 2000). En la figura 4a (Na/Cl vs Cl) es evidente que dependiendo de la región ocurren procesos hidrogeoquímicos particulares. Una relación Na/Cl mayor a 1.5 indicaría procesos de interacción agua-roca (Narany et al., 2014) que sería el caso de R5 y R6. En R3 y R4 la fuente hidrogeoquímica podría estar relacionada con una salmuera (con un bajo grado de mezcla con agua dulce), mientras que en la región R2 y R1 existiría un ambiente de mezcla entre una salmuera y un agua subterránea dulce.

Por otro lado, el agua de salinidad más baja (R6) tiene un contenido de Si mayor que de Cl<sup>-</sup> y presenta valores altos de Si/Cl (Figura 4b), lo cual indicaría procesos de alteración de silicatos (p. ej. feldespatos y micas).



**Figura 4.** Relaciones entre varios índices hidroquímicos y Cl<sup>-</sup> para las aguas termales. a) Cl vs Na/Cl, b) Cl vs Si/Cl, y c) Cl vs Ca/Cl. Rangos para meteorización de rocas, intercambio iónico y valores típicos (Cl<sup>-</sup>) de aguas subterráneas tomados de Hounslow (1999), Cartwright et al. (2007) y Younge (2007).

El  $\text{Ca}^{2+}$  también puede estar afectado por diversos procesos hidrogeoquímicos en relación con la presencia de carbonatos, yeso y silicatos. El alto valor de Ca/Cl en las muestras con baja salinidad de R5 y R6 (Figura 4c) podría reflejar la meteorización de silicatos de  $\text{Ca}^{2+}$  (por ejemplo, feldespatos tipo plagioclasas). En las otras regiones (R1, R2, R3 y R4) se estima un valor menor de Ca/Cl lo que indicaría que, posiblemente, la precipitación de carbonatos y/o sulfatos podría limitar la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  (Cartwright et al., 2007), lo cual puede ocurrir ya que en campo se comprobó la existencia de precipitados en los puntos de surgencia de los manantiales, y también se comprobó con los valores de los índices de saturación (se detallan en un posterior epígrafe).

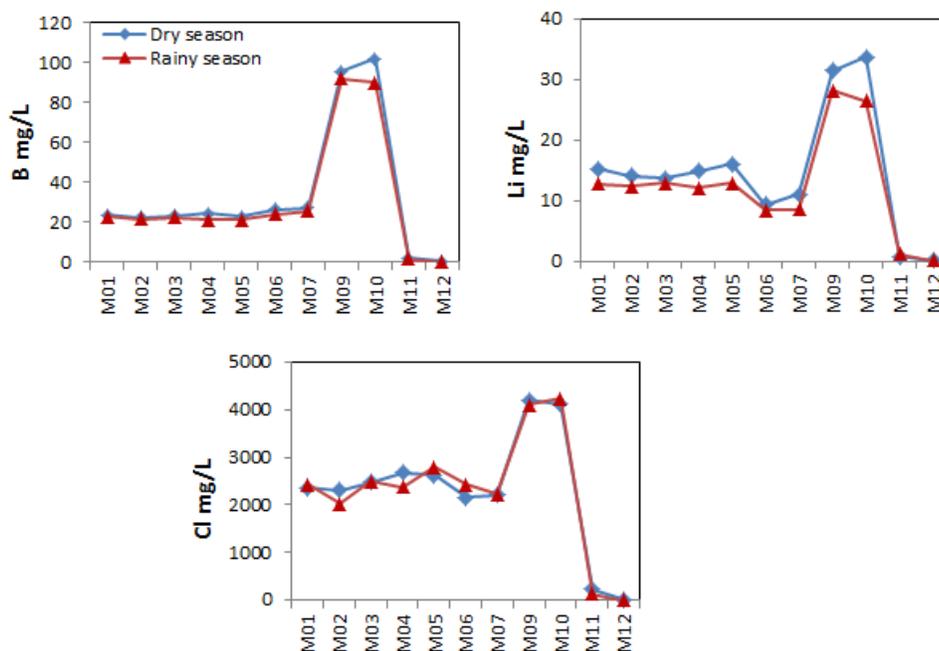
### **Elementos minoritarios y traza**

La literatura en aguas termales reporta concentraciones elevadas de elementos que normalmente son considerados como minoritarios y traza como son el Li, Sr,  $\text{F}^-$  y B, y en algunos casos, el As (Millot et al., 2012; Pérez-Martínez et al., 2020). En la mayoría de las muestras de agua termal recolectadas se observan concentraciones elevadas de As, B, Ba, Li, Sr, Fe, Mn,  $\text{F}^-$  y Zn (Tabla 3). Hay otros elementos que se reportan por debajo del límite de detección del método analítico empleado, siendo el caso de Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se, Sn, Sb y V.

Se ha estudiado el comportamiento temporal de la concentración de los iones B, Li y  $\text{Cl}^-$  con el objetivo de establecer si existen variaciones en el quimismo del agua termal entre los periodos seco y lluvioso ya que podría haber una recarga de agua de lluvia a través de fallas y fracturas (Okan et al., 2018). Estos iones pueden estar involucrados en algunos procesos modificadores (B puede sufrir procesos de adsorción. Li se puede adsorber en la materia orgánica), pero aun así pueden ser considerados como iones conservativos a grandes rasgos (Hem, 1992). En la figura 5 se puede apreciar, sobre todo en el caso del Li, una ligera disminución de las concentraciones en periodo de lluvias lo que puede indicar cierto efecto de infiltración local, pero ello no supone cambios drásticos en los parámetros fisicoquímicos como se puede apreciar en la Tabla 2a, por lo que en esta investigación no ha sido considerado la infiltración local como un factor relevante.

**Tabla 3.** Concentraciones de elementos minoritarios y traza. Manantiales termales y no termales  
a) Enero 2015 (seco) y b) Junio-Julio 2015 (lluvias), n.d. sin dato

Región	ID	B mg/L	Li mg/L	Sr mg/L	As mg/L	F <sup>-</sup> mg/L	Fe mg/L	Mn mg/L	Ba mg/L	Zn mg/L
R1 Termal	M01-a	23.58	15.36	3.29	1.53	nd	2.00	0.133	0.030	0.014
	M01-b	22.76	12.75	3.21	1.63	1.64	2.25	0.152	0.031	0.027
	M02-a	22.56	14.14	3.02	1.66	nd	2.20	0.138	0.032	0.015
	M02-b	21.66	12.40	3.05	1.67	1.61	2.39	0.154	0.031	0.021
	M03-a	23.15	13.79	2.96	0.64	nd	0.31	0.138	0.032	0.004
	M03-b	22.31	12.92	3.14	0.48	1.62	0.07	0.152	0.030	0.018
	M04-a	24.37	14.90	3.50	0.89	nd	0.75	0.165	0.036	0.003
	M04-b	21.17	12.17	3.07	0.54	1.51	0.10	0.146	0.029	0.044
	M05-a	22.80	16.12	3.53	0.30	nd	0.04	0.133	0.032	0.017
	M05-b	21.23	12.92	3.17	0.39	1.60	0.04	0.138	0.030	0.010
R2 Termal	M06-a	26.48	9.40	2.85	0.02	nd	3.12	0.790	1.394	0.021
	M06-b	24.19	8.51	2.49	<0.01	0.76	0.10	0.712	1.217	0.110
	M07-a	27.09	11.14	3.13	0.03	nd	0.09	0.284	1.139	0.005
	M07-b	25.61	8.56	2.53	0.02	0.88	0.12	0.327	1.179	0.051
R3 Termal	M08-a	112.90	85.85	<0.01	0.06	s/d	11.87	1.021	5.464	0.012
	M08-b	38.54	21.24	0.20	0.02	1.02	5.00	1.127	1.900	0.008
R4 Termal	M09-a	95.45	31.50	3.14	0.03	nd	2.45	0.462	0.767	0.005
	M09-b	91.90	28.24	2.84	<0.01	2.75	2.99	0.465	0.740	0.018
	M10-a	101.90	33.67	3.25	0.01	nd	0.05	0.444	0.776	0.005
	M10-b	89.98	26.44	2.80	0.02	2.65	1.77	0.484	0.723	0.010
R5 Termal	M11-a	2.04	0.86	<0.01	0.36	nd	0.03	0.026	0.018	0.006
	M11-b	1.85	1.26	0.04	0.31	2.93	0.01	0.018	0.019	0.018
R6 Termal	M12-a	0.27	0.15	0.06	0.01	nd	0.00	<0.001	0.002	0.003
	M12-b	0.16	0.26	0.05	<0.01	0.78	<0.005	<0.001	0.002	0.065
R1 No termal	M13-a	3.36	1.87	0.90	0.22	nd	0.01	<0.001	0.031	0.004
	M13-b	3.32	2.30	0.86	0.24	0.69	<0.005	<0.001	0.034	0.017
	M14-a	3.36	1.78	0.84	0.21	nd	0.01	<0.001	0.030	0.009
	M15-a	2.23	1.16	0.72	0.30	nd	0.00	<0.001	0.046	0.002
	M15-b	2.17	1.57	0.72	0.32	0.94	0.06	0.004	0.046	0.001
	M16-a	3.77	2.28	0.91	0.29	nd	0.01	<0.001	0.028	0.012
R3 No termal	M16-b	2.87	2.23	0.79	0.28	0.73	<0.005	<0.001	0.026	0.009
	M17-b	0.03	0.08	0.24	<0.01	nd	<0.005	<0.001	0.013	0.014
R5 No termal	M18-a	3.72	1.63	<0.01	0.09	nd	0.01	<0.001	0.010	0.008
	M18-b	3.62	2.55	0.05	0.08	2.37	0.01	<0.001	0.011	0.011

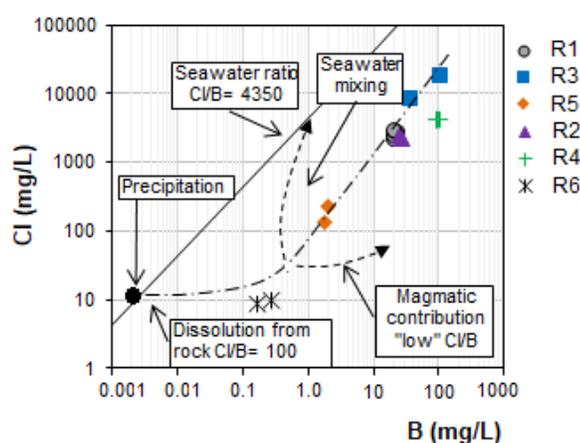


**Figura 5.** Evolución temporal de las concentraciones de B, Li, y Cl en las aguas termales.

La concentración de B en el agua termal varía en un amplio rango 0.16 y 112.9 mg/L, aunque este último valor corresponde al agua evaporada del manantial M08a (R3); si no se considera este valor, la concentración más alta es de 101 mg/L del manantial M10a (R4). Las concentraciones más elevadas se detectan en los manantiales de la región R4, seguido de R3, y concentraciones similares (en torno a 23 mg/L) se presentan en las regiones R2 y R1. Los manantiales de R5 y R6 tienen concentraciones de B por debajo de 3 mg/L (Tabla 3). El B es un componente común en áreas geotermales y en zonas volcánicas (Hem, 1992), y su presencia puede estar originada por varios procesos como la interacción de un flujo profundo de agua con formaciones geológicas, la desgasificación de los flujos geotermales procedentes de magmas y la presencia de salmueras (Gemeci and Tarcan, 2002; Alçiçek et al., 2018).

El B se utiliza para determinar el grado de madurez de los sistemas geotermales, y regularmente la concentración de este elemento tiende a depender del contenido de Cl- en entornos geotérmicos, ya que tanto Cl- (como HCl) como B (como H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) son volátiles a altas temperaturas (Arnórsson and Andrésdóttir, 1995; Okan et al., 2018). A bajas temperaturas, y en fluidos ricos en Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, el B permanece en forma volátil, y la

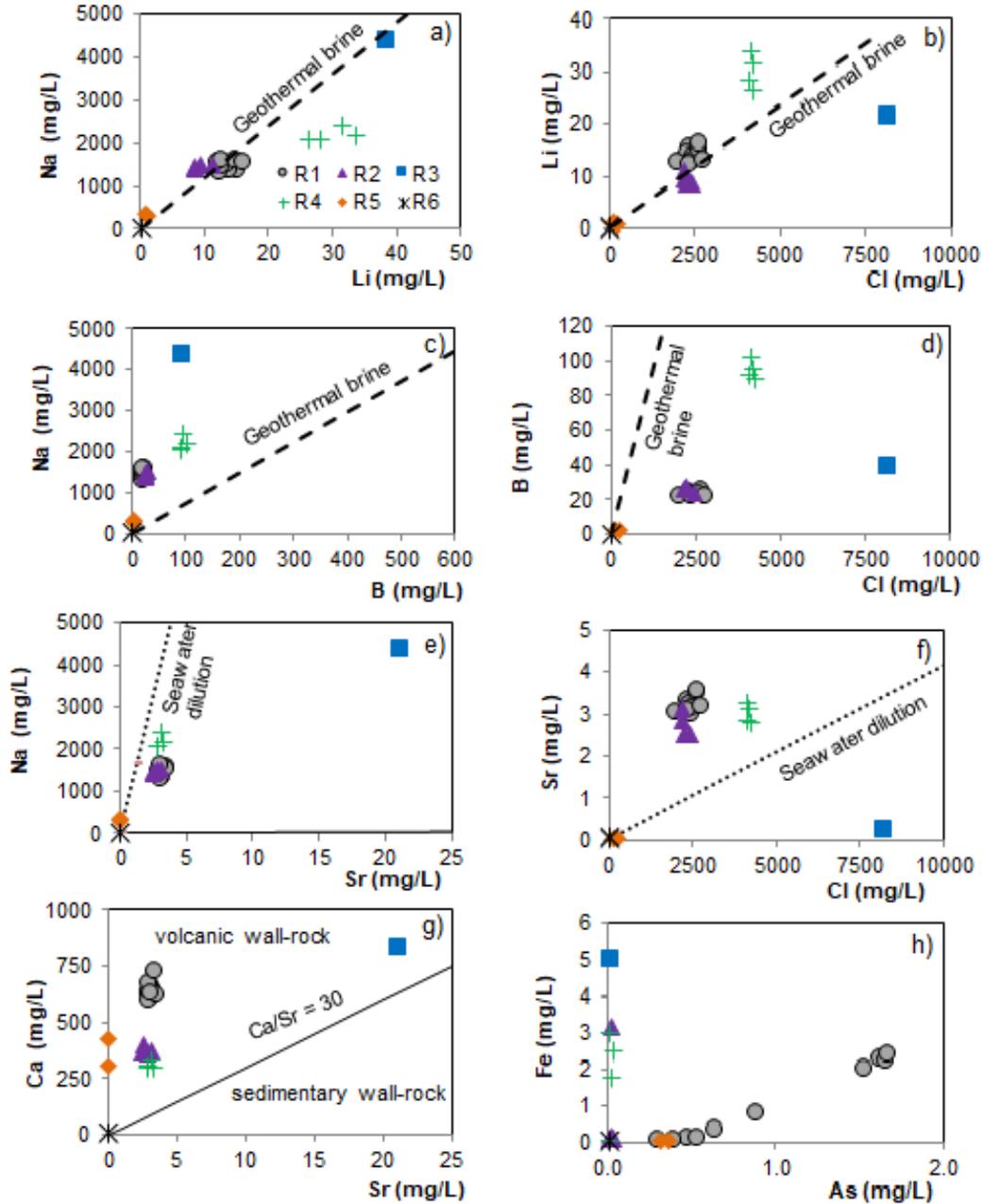
relación de Cl/B es elevada (Okan et al., 2018). En la figura 6 se constata el valor elevado de esta relación. Las muestras de agua con menor contenido de ambos elementos son de R6, mientras que las muestras de R5, R2 y R1 representan una zona de mezcla entre la salmuera, caracterizada por R3 y R4, y el agua dulce subterránea. También se aprecia que el agua termal de las diferentes regiones no tiene componente magmático por lo que el origen del B estaría ligado a la presencia de una salmuera similar a la de Los Azufres, la cual tiene un porcentaje de componente magmático mínimo (González-Partida et al., 2005). Todo ello reafirma lo mencionado previamente.



**Figura 6.** Relación entre Cl<sup>-</sup> and B. Se marcan diferentes procesos relacionados con la precipitación disolución de minerales, relación Cl/B del agua de mar, mezcla con agua de mar y contribución magmática (valores tomados de Carpenter, 1978; Davis et al., 1998; Osborn and McIntosh, 2010).

Las concentraciones de Li presentan un rango que varía de 0.15 a 33.67 mg/L. Los manantiales termales con más altas concentraciones presentan también las más altas concentraciones de B (R3 y R4). Las regiones R1 y R2 tienen concentraciones de Li que oscilan entre 8 y 15 mg/L, mientras que en las muestras de R5 y R6 se detectan concentraciones inferiores a 1.3 mg/L (Tabla 3). Para un mejor estudio de los procesos que afectan a este ion, así como al B y Sr, se estudió la relación de estos iones con el Na<sup>+</sup> ya que la presencia de este ion también es controlada por procesos de interacción agua-roca (Millot et al., 2012). En el caso de Na vs Li, se puede apreciar (Figura 7a) una alta correlación ( $r=0.938$ ) lo que indicaría su origen común, y como los puntos se ubican

en la línea que representa la dilución de la salmuera, excepto R4, para la cual se aprecia un ligero enriquecimiento de Li. El mismo comportamiento se observa en la relación Cl vs Li ( $r=0.943$ ) (Figura 7b).



**Figura 7.** Relaciones entre diversos iones en aguas termales. a) Cl vs Na, b) Cl vs Li, c) B vs Na, d) Cl vs B, e) Sr vs Na, f) Cl vs Sr, g) Sr vs Ca y f) As vs Fe. La línea a rayas representa una salmuera geotermal (González-Partida et al., 2005).

En la relación Na vs B (Figura 7c) se observa que las muestras se ubican por encima de línea de la dilución de la salmuera, lo que podría ser indicio de que hay un empobrecimiento en B, al igual que sucede cuando se estudia la relación Cl vs B (Figura 7d), dado su carácter volátil y el hecho de que el B se libere en las primeras fases del enfriamiento de la salmuera (Giggenbach and Goguel, 1989), a lo cual también puede aunarse un proceso de mezcla con agua dulce no termal (Millot et al., 2012).

En el caso del Sr, los valores máximos varían entre 3.1 y 3.5 mg/L en las muestras termales de R1, valores similares a los de R2 y R4. Los valores mínimos se detectaron en R6 (Tabla 3). En este caso, no se aprecia ninguna relación ni con Na<sup>+</sup> (Figura 7e) ni con Cl<sup>-</sup> (Figura 7f). Peiffer et al. (2011) identificaron una clara relación entre Sr y Ca<sup>2+</sup>, comprobando que en aguas termales cloruradas con pH neutros la relación Ca/Sr suele presentar valores entre 60 y 220, valores que también corresponde con aguas que están en contacto con materiales volcánicos. En el presente caso de estudio, los valores de Ca/Sr varían, para la mayoría de las muestras, entre 89 y 227 (Figure 7g). También hay que considerar que el Sr puede estar controlado por la precipitación de calcita (Millot et al., 2012).

Las concentraciones de As se encuentran dentro de un rango comprendido entre 0.01 y 1.66 mg/L. Las muestras de R1(1.67 - 0.30 mg/L) y R5 (1.85 - 2.04 mg/L) presentan los valores más elevados, mientras que el resto de las muestras tienen concentraciones por debajo de 0.01 mg/L (Tabla 3).

El As generalmente está contenido en gases volcánicos y fluidos geotérmicos, y también es un elemento importante en ciertos sulfuros, como arsenopirita u oropimente, y es un elemento secundario en otros, como la pirita. La interacción entre los fluidos geotérmicos y la lixiviación de rocas ricas en sulfuros, acelerada por la presencia de agua ácida, suele resultar en un enriquecimiento de As (Lambrakis y Kallergis, 2005). Las altas concentraciones de As en aguas termales también están asociadas con altas concentraciones de Li y Si (Pasvanoğlu y Çelik, 2018). En el presente estudio, el As parece más bien relacionado con la presencia de Fe en el caso de la región R1 (Figura 7h). Esta correlación positiva podría explicarse por la disolución de oxi-hidróxidos de Fe a los cuales el As puede estar adsorbido de modo que si cambian las condiciones del entorno se liberan al agua tanto el Fe como el As (Okan et al., 2018), pero en otras regiones como R4 donde se detecta Fe con concentraciones elevadas, pero no el As,

podrían no darse las condiciones adecuadas para la liberación del As desde estos oxihidróxidos.

Las concentraciones de F<sup>-</sup> detectadas en los manantiales termales varían de 0.76 a 2.93 mg/L. Las muestras con valores más elevados son R4 y R5 y, a continuación, con un valor medio de 1.6 mg/L, los manantiales de R1 (Tabla 3). El F<sup>-</sup> se encuentra en minerales como fluorita en rocas sedimentarias, en silicatos ricos en F<sup>-</sup> (anfíboles, micas, clorita) y en vidrio volcánico. Estos minerales son casi insolubles en agua, por lo que solo se disolverán si las condiciones son favorables. El F<sup>-</sup> también puede estar presente en gases volcánicos y en salmueras geotermales (Hem, 1992, Mohapatra et al., 2009; González-Guzmán et al., 2019).

Estos resultados indicarían que el fluido geotermal que da origen a los manantiales de las regiones R1, R2, R3 y R4 es, posiblemente, una salmuera que, posteriormente, durante su circulación por diferentes materiales y su ascenso a través de ellas, sufre una serie de procesos (interacción agua-roca, enfriamiento, mezclas) que provocarían cambios en sus características fisicoquímicas.

Otros orígenes deberían ser identificados para R5 (agua sulfatada) y R6 (agua carbonatada), ya que las concentraciones de estos elementos son muy bajas (Tabla 3).

### **Índices hidrogeoquímicos**

Estudiando los índices hidrogeoquímicos de interés geotérmico se pueden identificar algunos de los procesos que podrían afectar a estos flujos como procesos de mezcla y dilución, tipo de ascenso, altas temperaturas, etc. (Pacheco-Acosta and Viera-Revelo, 2015). En la Tabla 4 se detallan los resultados obtenidos con estos índices. En el caso de Na/K, el valor medio para R1 es 18.35, valor similar se reporta en R2, mientras que R6 presenta el valor más alto con 135, y las regiones R4 y R5 los más bajos con valores comprendidos entre 8 y 10. Valores bajos de este índice indica una migración más directa del agua termal hacia la superficie o áreas de alta temperatura, que sería el caso de las regiones R4 y R5, mientras que valores altos indican que existe un proceso de enfriamiento. En el caso del índice Na/Ca, valores altos indican áreas de alta temperatura, lo cual se podría aplicar a la región R4.

El índice Na/Li presenta valores comprendidos entre 60 y 80 en sistemas de alta temperatura, que sería el caso de R5, Valores de hasta 1500 se pueden encontrar en aguas que han sufrido procesos de mezcla y dilución del Li.

El índice Na/B presenta valores elevados en áreas de alta temperatura, y valores menores cuando tienen lugar procesos de mezcla y dilución. En este caso, al igual que con el anterior índice, los valores más altos se calculan para R5.

Los altos valores de Cl/B, Cl/HCO<sub>3</sub> y Cl/SO<sub>4</sub> proporcionan indicios sobre zonas de alta temperatura y con tiempo de interacción agua-roca largos, lo cual aplicaría para R3, y además para R4 en el caso del índice Cl/SO<sub>4</sub>, y R5 para el índice Cl/B (Tabla 4). Los valores más bajos se obtienen para R6, con lo que se infiere que es un agua de reciente infiltración.

Valores altos de Na/Mg y Ca/Mg, indican alta temperatura y migración directa del agua termal hacia la superficie y sin procesos de mezcla. Los valores más altos de estos índices se estiman para la región R3, y en el caso del índice Na/Mg también para la región R4 (Tabla 4).

**Tabla 4.** Índices hidrogeoquímicos (valores medios) para las muestras de agua termales (en negrita, los valores que indican alta temperatura y migración directa)

	Na/K	Na/Ca	Na/Li	Na/B	Cl/B	Cl/HCO <sub>3</sub>	Cl/SO <sub>4</sub>	Na/Mg	Ca/Mg
R1	18.35	1.97	31.86	30.08	11.07	3.20	3.84	8.88	4.51
R2	18.24	3.39	47.34	26.60	8.90	1.75	<b>581.94</b>	8.01	2.38
R3	25.96	5.63	48.85	47.79	<b>18.88</b>	<b>28.79</b>	<b>994.40</b>	<b>33.30</b>	<b>6.12</b>
R4	<b>8.71</b>	<b>6.24</b>	22.14	10.85	4.47	6.98	<b>1029.46</b>	<b>18.65</b>	3.00
R5	<b>9.42</b>	0.76	<b>93.67</b>	<b>75.77</b>	<b>17.21</b>	0.45	0.22	2.11	2.82
R6	135.00	3.92	52.16	72.23	4.50	0.17	2.46	<b>20.98</b>	<b>5.35</b>

Cuando se utilizan los índices en los que intervienen los iones conservativos, como el B y Li, se obtienen valores más coincidentes para la región R5, e indicaría una zona de más alta temperatura, y la no existencia de intensos procesos de mezcla y dilución. En el caso de R4, los índices de Na/K, Na/Ca, Na/Mg y Cl/SO<sub>4</sub> son los que señalan que se trata de un área de alta temperatura y con ascenso rápido del agua termal. En la región

R3 se debe de valorar con cuidado estos resultados por efecto de la evaporación que existe en el punto de toma de muestra.

En resumen, las regiones R1, R2 y R6, presentan valores de estos índices que señalarían la existencia de procesos de mezcla y dilución, mientras que R3, R4 y R5 serían regiones de más alta temperatura y con un ascenso rápido del fluido hacia la superficie.

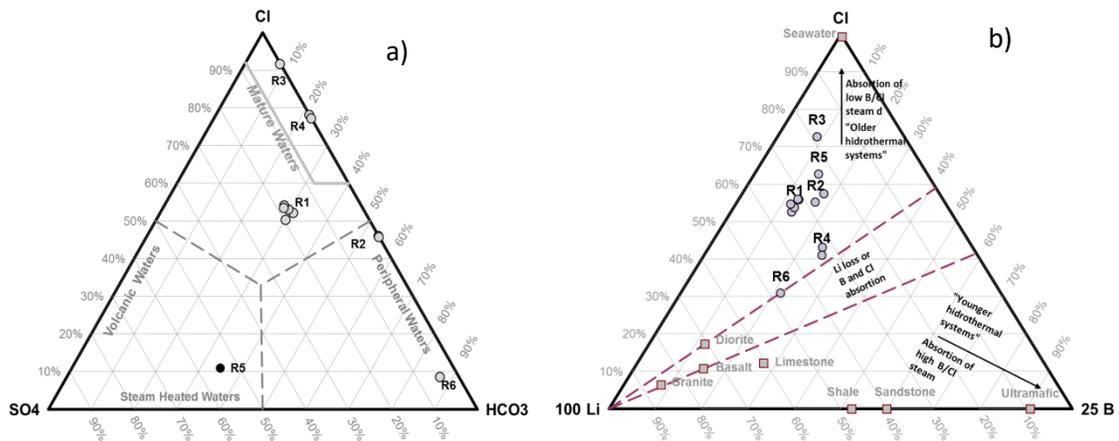
Hay que señalar que el uso de estos índices sin un estudio previo de las características fisicoquímicas de las aguas termales debe de llevarse a cabo con detenimiento ya que estas características limitarían la aplicación de ciertos índices; así por ejemplo en R5 (aguas sulfatadas) el uso del índice  $Cl/SO_4$  tiene sus limitaciones ya que se obtiene un valor bajo, que indicaría un sistema de baja temperatura, mientras que con los índices que emplean los cationes se obtienen valores que señalan un área de alta temperatura. Lo mismo ocurre con R3, cuyas aguas sufren un proceso de evaporación.

### **Diagramas triangulares $Cl-SO_4-HCO_3$ y $Cl-B-Li$**

Otra forma de comprobar los procesos que afectan a los sistemas geotermales es el estudio del triángulo  $Cl-SO_4-HCO_3$  (Figura 8a). Las muestras de R3 y R4 representan un agua madura del tipo clorurada, la cual es típica de fluidos geotermales profundos que se encuentra en sistemas de alta temperatura. Nicholson (1993) propone que los manantiales termales con altas concentraciones de  $Cl^-$  son alimentados directamente del reservorio profundo. La muestra de la región R5 es un agua con tendencia sulfatada, lo que podría representar un agua proveniente de la condensación en superficie de gases geotermales de origen volcánico (Nicholson, 1993). Por otro lado, R6 representa un agua periférica de naturaleza bicarbonatada. El resto de las muestras de R1 y R2 se ubican en una zona intermedia, por lo que probablemente existe una mezcla entre agua termal y agua no termal. Estas aguas podrían originarse por la mezcla de un fluido clorurado (una posible salmuera) con agua bicarbonatada (Martínez-Florentino et al., 2019).

El diagrama  $Cl-B-Li$  (Figura 8b) indica que R1, R2, R3 y R5 se clasifican como sistemas hidrotermales viejos donde el B, por ser un elemento volátil, ha sido eliminado del flujo geotermal en los primeros estadios del calentamiento a alta temperatura y/o ha sufrido una dilución por efecto de procesos de mezcla con agua no termal (Giggenbach and

Goguel, 1989; Okan et al., 2018). En el caso de R4, tiene una tendencia hacia la esquina del B (sistemas más jóvenes y con más alto contenido de B, Tabla 3), lo cual puede estar relacionado con un ascenso rápido a través de las fallas activas que existen el Graben de Acambay lo que supone poca pérdida de temperatura (es el manantial con la temperatura más alta, Tabla 2). Además, no parecen existir intensos procesos de mezcla, y de ahí sus altos contenidos de B y Li (Tabla 3).



**Figura 8.** a) Diagrama triangular CI-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (Giggenbach, 1988), y b) Diagrama triangular CI-Li-B (Giggenbach and Goguel, 1989) para las muestras de agua termales

## Isótopos

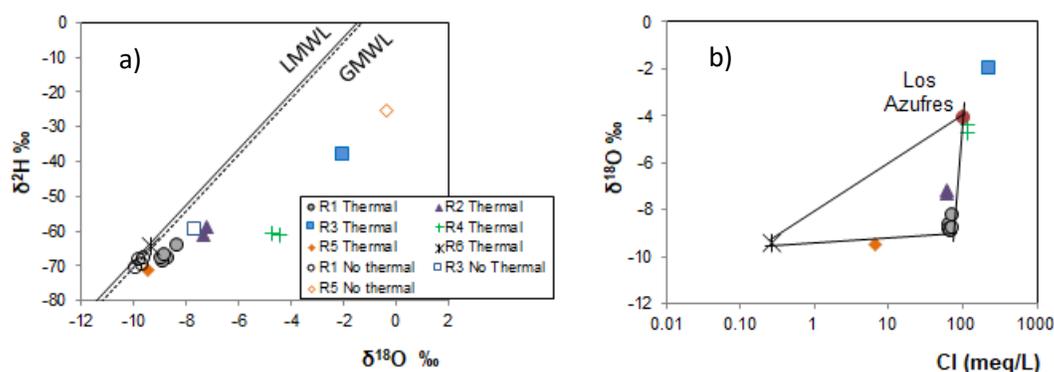
El <sup>18</sup>O y <sup>2</sup>H actúan como excelentes trazadores para identificar algunas de las características de los sistemas geotermales tales como el origen de los fluidos termales, las mezclas con agua subterránea de reciente infiltración, la separación de vapor y los procesos de interacción agua-roca (Chatterjee et al., 2017).

La huella isotópica del agua termal en relación con la línea meteórica mundial (GMWL) y la local (LMWL), se observa en la figura 9. En esta figura sobresale el enriquecimiento de δ<sup>18</sup>O en las aguas termales de R2 y R4 y en menor medida R1, lo cual puede ser debido al intercambio isotópico entre el agua y los minerales a altas temperaturas (>150 °C). Las aguas geotermales presentan valores positivos para la desviación isotópica del δ<sup>18</sup>O ya que a altas temperaturas se produce un intercambio a nivel isotópico entre

minerales y agua, pero como hay pocos minerales con hidrógeno en las rocas, y como los minerales están más enriquecidos en  $^{18}\text{O}$  que las aguas, el resultado es una desviación horizontal hacia el vértice enriquecido. Dicho intercambio se puede ver limitado por el volumen de agua en contacto con el volumen de roca, que generalmente ocurre durante el flujo por fracturas (Clark, 2015).

En el caso de R3 se observó un desplazamiento del  $\delta^{18}\text{O}$  que indica cierta evaporación, lo cual puede ser debido a que la muestra de agua se recolecta en una especie de alberca al aire libre. Por otro lado, la muestra R6, con un valor de -9.4 en  $\delta^{18}\text{O}$  y -64.2 de  $\delta^2\text{H}$ , es similar a la huella isotópica del agua meteórica local, lo cual está en concordancia con su bajo contenido salino (Tablas 2 y 3), lo que hace suponer la existencia de un gradiente geotérmico que facilita el calentamiento del agua meteórica infiltrada, sin ningún otro aporte de agua.

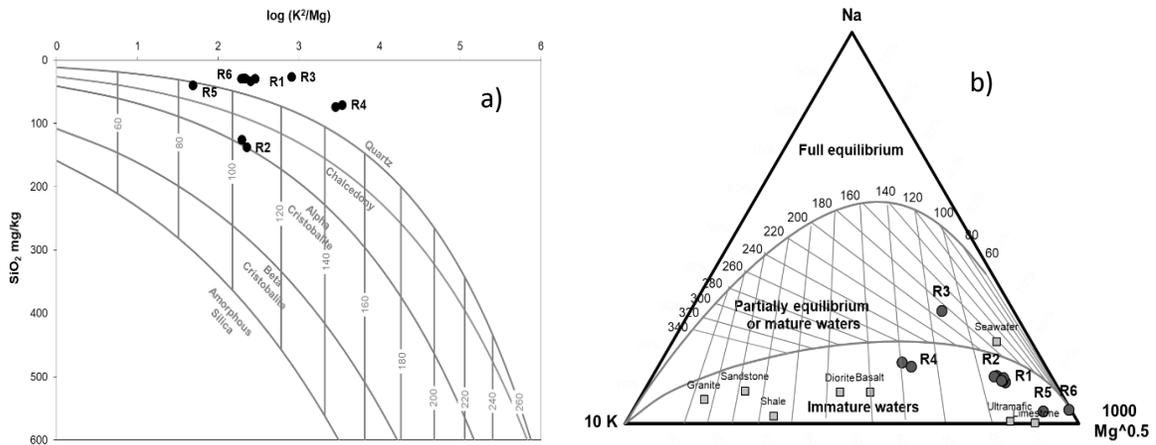
Si se relaciona el contenido de  $\text{Cl}^-$  con  $\delta^{18}\text{O}$  se aprecia que el comportamiento isotópico y geoquímico de las muestras de agua presenta un amplio rango de variación, dando 3 componentes y zonas intermedias entre los componentes (Figura 9b). El primer componente serían las muestras que presentan mayor valor de  $\delta^{18}\text{O}$  y salinidad (R4), y que son semejantes a las muestras de la salmuera geotermal de Los Azufres, el segundo componente serían las muestras con menor contenido de  $\text{Cl}^-$  y un valor más bajo de  $\delta^{18}\text{O}$  (R1, R2) las cuales estarían afectados por un proceso de mezcla, y el tercer componente (R6) representan una baja salinidad y mínimo enriquecimiento de  $\delta^{18}\text{O}$ .



**Figura 9.** a) Diagrama de  $\delta^2\text{H}$  y  $\delta^{18}\text{O}$ . GMWL ( $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$  ‰, Craig, 1961) Línea de agua meteórica mundial; LMWL ( $\delta^2\text{H} = 7.97 \delta^{18}\text{O} + 11.03$  ‰, Cortés et al., 1997) Línea de agua meteórica local. b) Diagrama para miembros externos  $\delta^{18}\text{O}$  ‰ vs  $\text{Cl}^-$  (meq/L). El diagrama considera la concentración media de  $\text{Cl}^-$  y los valores típicos de  $\delta^{18}\text{O}$  de la salmuera geotermal de Los Azufres ( $\text{Cl}^- = 103$  meq/L,  $\delta^{18}\text{O} = -4.12$  ‰)

### Estimación de la temperatura del reservorio

El geotermómetro de sílice indica la última temperatura de equilibrio con base en la solubilidad de los minerales silíceos (cuarzo, calcedonia, cristobalita, sílice amorfa), la cual está controlada por la temperatura y la presión (Fournier, 1991; Arnórsson, 2000a). Para su aplicación hay que tomar en cuenta la concentración de sílice total y el pH ya que para un pH entre 5 y 9, es necesario estimar la concentración de sílice como  $H_4SiO_4$  y así evitar una sobreestimación (Arnórsson, 2000b). En la figura 10a se relacionan el geotermómetro de  $SiO_2$  con  $\log(K^2/Mg)$  y se comprueba que solo R5 (M11) y R2 (M06 y M07) presentan un equilibrio con los minerales de sílice. En el caso de R5 se muestra un equilibrio con cuarzo, para cuyo geotermómetro se obtiene una temperatura entre 76 y 93°C (Tabla 5); mientras que R2 presenta equilibrio con cristobalita- $\alpha$  y calcedonia, lo cual permite calcular con estos geotermómetros una temperatura entre 99 y 131°C (Tabla 5). El resto de las muestras no están en equilibrio con las distintas fases de la sílice.



**Figura 10.** a)  $SiO_2$  vs  $\log(K^2/Mg)$  (Giggenbach and Goguel, 1989), y b) Diagrama de Na-K-Mg (Giggenbach, 1988) para las aguas termales

**Tabla 5.** Resultados de la estimación de la temperatura (° C) con base en el geotermómetro de sílice para las muestras de R5 y R2. En negrita, la temperatura que podría ser considerada como más probable.

	<b>R5 (M11)</b>	<b>R2 (M06)</b>	<b>R2 (M07)</b>
Q <sup>1</sup> (no steam loss)	<b>90.8</b>	150.2	155.7
Q <sup>2</sup> (after steam loss)	<b>93.0</b>	143.6	148.2
Q <sup>3</sup>	<b>91.3</b>	150.4	156.0
Q <sup>4</sup>	<b>91.7</b>	145.1	149.9
Q <sup>5</sup>	<b>76.8</b>	139.1	145.1
Q <sup>6</sup>	<b>78.4</b>	133.9	138.9
Q <sup>7</sup>	<b>84.4</b>	149.2	155.3
β Cristobalita <sup>8</sup>		50.6	56.1
α Cristobalita <sup>9</sup>		<b>99.7</b>	<b>105.3</b>
Calcedonia <sup>10</sup>		<b>124.9</b>	<b>131.2</b>
Calcedonia <sup>10</sup>		<b>122.3</b>	<b>127.9</b>

1. Fournier (1977) 2. Fournier (1977) 3. Fournier and Potter (1982) 4. Fournier and Potter (1982) 5. Arnórsson (2000a, b) 6. Arnórsson (2000a, b) 7. Verma (2000) 8. Fournier (1977) 9. Fournier (1977) 10. Fournier (1977) 11. Arnórsson (1983)

Otra posibilidad para el cálculo de la temperatura es el uso de los geotermómetros basados en las relaciones entre cationes ya que estos no están tan afectados por procesos secundarios como son la ebullición o dilución en comparación con los geotermómetros de un componente individual como son los de sílice. Estos geotermómetros consideran las reacciones de intercambio catiónico (en presencia de feldespatos) siempre y cuando prevalezca el equilibrio (D'Amore and Arnórsson, 2000).

El diagrama triangular Na-K-Mg de Giggenbach (1988) permite establecer el grado de equilibrio de las muestras y considera los geotermómetros de Na/K y K<sup>2</sup>/Mg. Si las muestras no están en equilibrio no es posible aplicar estos geotermómetros ya que pueden existir procesos de mezcla entre agua termal y agua de reciente infiltración, lo que provocaría un reequilibrio. En este diagrama (Figura 10b) se aprecia que las muestras de R1, R2 y R4, y sobre todo las muestras R5 y R6, están lejos de la línea de equilibrio total, lo que indicaría que el enfriamiento conductivo o la mezcla con aguas más frías podría ser el principal proceso responsable de la disminución de la temperatura de estas aguas (Giggenbach, 1988). Sin embargo, las muestras de R3 se encuentran cerca de la línea de equilibrio, lo que significaría que el enfriamiento adiabático tiene un

efecto significativo en la disminución de la temperatura del agua geotérmica durante su ascenso (Lambrakis and Kallergis, 2005), y que es factible aplicar estos geotermómetros de cationes. La temperatura de equilibrio para R3 varía entre 110 y 190°C según el geotermómetro Na/K y entre 124 y 252 °C según el geotermómetro K2/Mg (Tabla 6).

Para el caso de las muestras afectadas por procesos de mezcla y reequilibrio se aconseja aplicar el geotermómetro Na-K-Ca corregido por Mg (Nicholson, 1993). La temperatura estimada con este geotermómetro para las muestras de las regiones R1, R4 y R6 está entre 99 °C y 130°C (Tabla 6). Esta temperatura fue contrastada con el geotermómetro de Li-Mg y Na-Li, comprobándose que en el caso del geotermómetro de Na-Li propuesto por Kharaka et al. (1982) se obtienen valores muy similares (Tabla 6).

**Tabla 6.** Resultados de la estimación de la temperatura (° C) con base en los geotermómetros de cationes para las muestras de R1, R3, R4 y R6. En negrita, la temperatura que podría ser considerada como más probable.

ID		Na-K-Ca <sup>1</sup>	Na-K-Ca Mg corr <sup>2</sup>	Na-Li <sup>3</sup>	Na-Li <sup>4</sup>	Li-Mg <sup>5</sup>
<b>M1</b>	<b>R1</b>	187.6	<b>99.9</b>	<b>167.3</b>	311.3	143.7
<b>M2</b>		186.1	<b>100.1</b>	<b>160.4</b>	303.3	142.4
<b>M3</b>		186.5	<b>105.0</b>	<b>152.3</b>	293.7	140.3
<b>M4</b>		186.6	<b>100.1</b>	<b>148.1</b>	288.8	141.3
<b>M5</b>		187.6	<b>102.4</b>	<b>172.2</b>	316.9	146.7
<b>M9</b>	<b>R4</b>	249.5	<b>130.6</b>	<b>178.3</b>	324.0	177.3
<b>M10</b>		249.9	<b>119.9</b>	<b>193.2</b>	341.1	179.5
<b>M12</b>	<b>R6</b>	197.5	<b>103.9</b>	<b>101.0</b>	232.8	79.4

ID	Na-K <sup>6</sup>	Na-K <sup>7</sup>	Na-K <sup>8</sup>	Na-K <sup>9</sup>	Na-K <sup>10</sup>	Na-K <sup>11</sup>	Na-K <sup>12</sup>	Na-K <sup>13</sup>	K <sup>2</sup> -Mg <sup>13</sup>	K <sup>2</sup> -Mg <sup>14</sup>
<b>R3</b>	110.4	130.3	122.5	169.9	157.2	140.3	157.8	<b>188.1</b>	<b>124.5</b>	251.6

1 Fournier and Truedell (1973), 2 Fournier and Potter (1979), 3 Fouillac and Michard (1981), 4, 5 Kharaka and Mariner (1989), 6 Díaz-Gonzalez et al. (2008), 7 Truesdell (1976); 8 Fournier-Truesdell (1973), 9 Fournier (1979), 10 Tonani, (1980), 11 Arnórsson (1983), 12 Nieva and Nieva (1987); 13 Giggenbach (1988), 14 Fournier (1991)

## Índices de saturación

El índice de saturación (SI) indica si una solución está en equilibrio con la fase sólida o si se encuentra subsaturada o sobresaturada en relación con un mineral específico o con

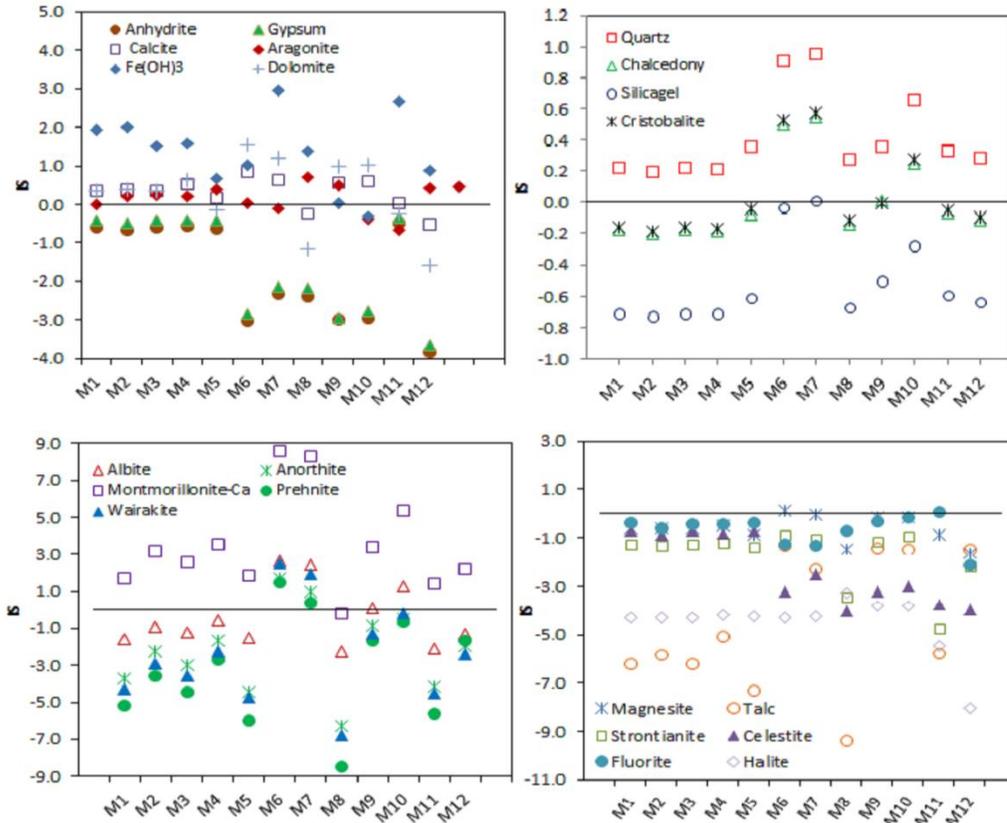
varios. Su estimación permite conocer los minerales que tienen una tendencia a precipitar o bien a disolverse en la interacción agua-roca y durante el ascenso del fluido geotermal. En la práctica, el equilibrio se puede asumir en un rango de -0.2 a 0.2 (Merkel and Planer-Friedrich, 2008). Los valores positivos de SI corresponden a un estado de sobresaturación (precipitación), mientras que los valores negativos indican una subsaturación (disolución) con respecto a un determinado mineral. El orden para predecir la precipitación o disolución de las fases minerales del flujo termal, con base en su grado de solubilidad, es: carbonatos, sulfatos y, finalmente, minerales de sílice (Deutsch, 1997; Alçiçek et al., 2018).

Para los minerales carbonatados y sulfatados (Figura 11a, c), se identifica que el agua termal tiende a precipitar los carbonatos de Ca y Mg (calcita y dolomita) lo cual ha sido comprobado en campo con la presencia de travertinos, pero no así los minerales sulfatados (anhidrita y yeso) que tienden a estar disueltos, aunque hay una cierta tendencia a alcanzar el equilibrio con estos minerales en el caso de las muestras de R1. También se aprecia que el agua tiende a precipitar minerales de Fe (en este caso  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) excepto en R6 y R5. Esta tendencia a la precipitación de minerales de Fe es observable en campo ya que en las albercas es posible apreciar precipitados de tonos ocre y rojizos en los bordes de las piscinas, e incluso la misma agua presenta estas tonalidades.

Con respecto a los minerales de  $\text{SiO}_2$  (Fig. 11b), el agua termal tiende al equilibrio con respecto a la calcedonia y cristobalita en las muestras de R1, R3, R5 y R6, y en el caso de R2 se encuentra en equilibrio con la sílice gel y tiende a precipitar calcedonia y cristobalita. Todas las muestras muestran tendencia a la precipitación de cuarzo.

En el caso del grupo de los silicatos (Fig. 11c) uno de los minerales que tienden a la formación es la Montmorillonita-Ca, y solo R2 presenta sobresaturación con respecto al resto de los silicatos considerados, incluyendo las plagioclasas.

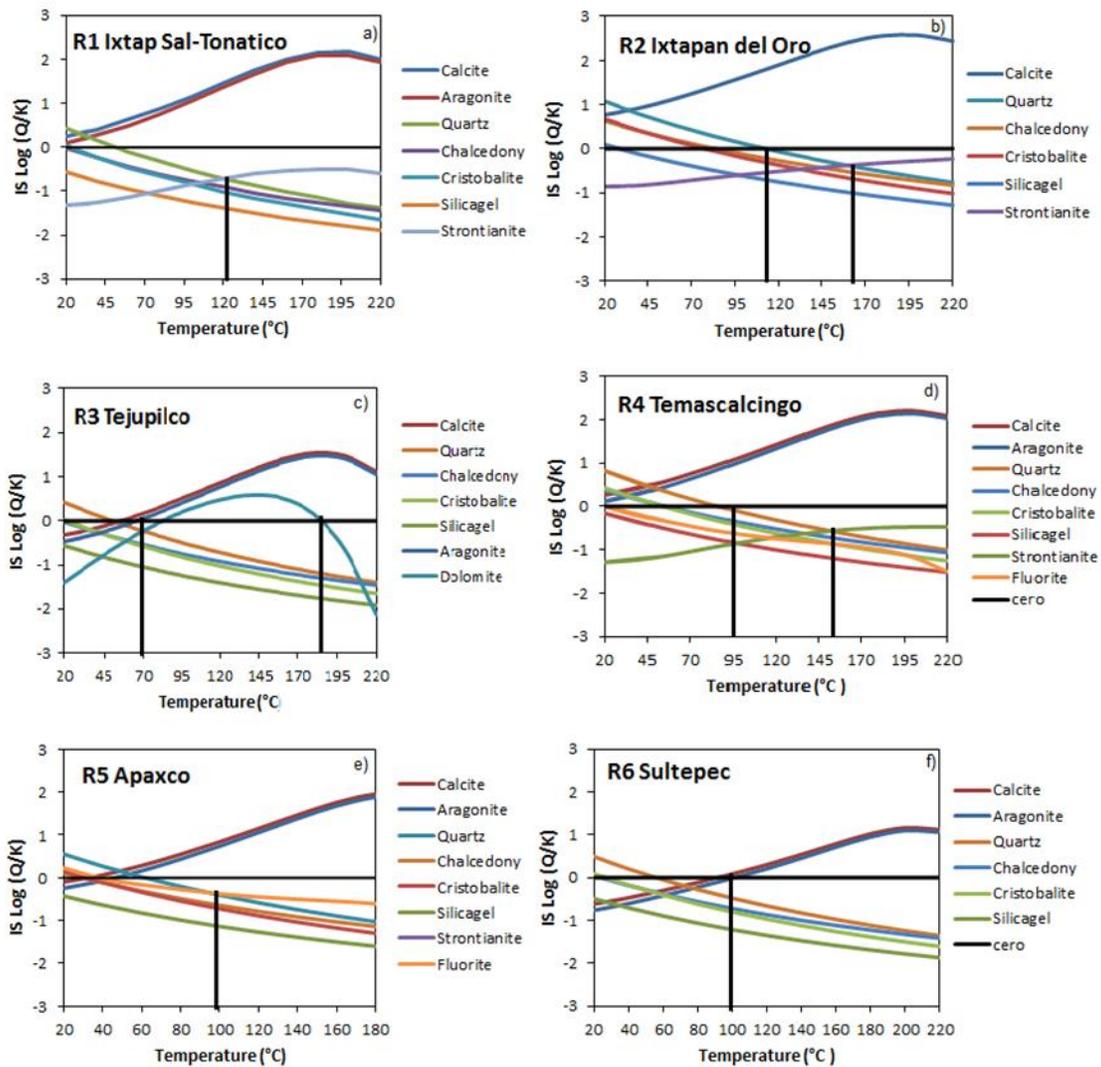
Considerando otros minerales (Fig. 11d), el agua termal tiende a estar en equilibrio con la fluorita y la magnesita, mientras que se encuentra subsaturada con respecto a halita, celestina, estroncianita y talco.



**Figura 11.** Valores de los índices de saturación a la temperatura de descarga de los manantiales termales

Con base en la estimación de los índices de saturación, Reed and Spycher (1984) propusieron un método para estimar la temperatura del reservorio que consiste en evaluar el estado de equilibrio entre el agua y distintos minerales hidrotermales en función de la temperatura. Es considerado un método confiable y realista (Gökgöz and Akdağoğlu, 2016).

En los diagramas de la temperatura vs SI (Figura 12), se observa que en varias de las regiones ha sido difícil establecer una temperatura de equilibrio, ya que las curvas se desplazan por debajo de la línea de equilibrio, lo cual indicaría posibles procesos de dilución al mezclarse el agua termal con otros tipos de agua.



**Figura 12.** Diagramas de equilibrio multimineral de las aguas termales: log Q/K vs Temperatura. a) R1, b) R2, c) R3, d) R4, e) R5, y f) R6

En el caso de R1, se refleja una temperatura de equilibrio en torno a 120 °C (Figura 12a), próxima a la establecida con el geotermómetro de Na-K-Ca corregido con Mg (Tabla 6). Para R2 se estiman valores que varían de 110 a 120 °C (Figura 12b) que correspondería a la estimada con el geotermómetro de cristobalita, aunque también se identifica una temperatura en torno a 160 °C (Tabla 5). En la región R3 se identifican dos temperaturas de equilibrio (Figura 12c), una próxima a 80 °C y otra a 180 °C; este último valor es muy

similar al obtenido con los geotermómetros de Na-K (Tabla 6). Para R4 la temperatura de equilibrio presenta un valor de 95 °C y otro en torno a 150°C (Figura 12d).

En la región R5 la temperatura de equilibrio se estableció en 100°C (Figura 12e); temperatura similar a la estimada con los geotermómetros de cuarzo (76 - 93°C, Tabla 5). La temperatura en la región R6 se estimó en 105 °C (Figura 12f), cercana a los 101-104 °C calculados con el geotermómetro de Na-K-Ca corregido por Mg y el de Na-Li.

## CONCLUSIONES

En este artículo se presentan las principales características hidroquímicas, isotópicas y de geotermometría de seis regiones ubicadas en el sector este de la FVTM, donde existen manifestaciones hidrotermales de baja temperatura (inferiores a 60°C). Se busca investigar su origen y establecer sus principales semejanzas y diferencias.

Las características fisicoquímicas permiten clasificar los manantiales termales del área estudiada en tres tipos, uno de carácter Na-Cl, otro Na-Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> y otro Na-HCO<sub>3</sub>. El grupo más importante tiene carácter Na-Cl, en el cual se incluyen 4 de las regiones estudiadas: R1, R2, R3 y R4. Como características principales hay que destacar sus altas concentraciones de Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>, con valores que superan 2000 mg/L de Cl<sup>-</sup>, alcanzando incluso 8000 mg/L, y 1300 mg/L de Na<sup>+</sup>, con un valor máximo de 4300 mg/L. También presentan altos contenidos de B, Li y Sr. Estas características y los resultados obtenidos a partir de los diagramas de Giggenbach y Giggenbach-Goguel permiten proponer como origen un sistema hidrotermal viejo, caracterizado por una salmuera geotermal, la cual, durante el ascenso a través de fracturas, sufre procesos de mezcla que provocan su reequilibrio, y una vez que estas aguas termales llegan a superficie se produce la precipitación de carbonatos, oxi-hidróxidos de Fe y sílice. Su composición isotópica indica un enriquecimiento en δ<sup>18</sup>O para R2 y R4, y en menor medida R1. Este enriquecimiento sería debido al intercambio isotópico entre agua y minerales a altas temperaturas.

La estimación de la temperatura del reservorio por geotermometría sugiere que el geotermómetro Na-K-Ca corregido con Mg permite la estimación de la temperatura para R1 y R4, la cual oscila entre 100 y 130°C. Para R2 el geotermómetro de sílice (calcedonia y α-cristobalita) refleja temperaturas entre 100 y 130 °C, mientras que la

estimación con base en el equilibrio multimineral indica una temperatura que varía de 110 a 160°C. En el caso de R3, al ser aguas parcialmente equilibradas o maduras, se pudo aplicar el geotermómetro de K-Mg obteniéndose un valor de 188 °C, valor muy similar al estimado con el equilibrio multimineral que fue de 180°C.

Al grupo Ca-Na-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>, solo pertenece R5, cuyas aguas termales tienen concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en torno a 1100 mg/L, de Ca<sup>2+</sup> entre 430 y 305 mg/L, y de Na<sup>+</sup> entre 330 y 297 mg/L, mientras que los iones minoritarios y traza se encuentran en muy bajas concentraciones y solo cabe destacar la presencia de B (2 mg/L), Li (0.2 mg/L) y F<sup>-</sup> (2.9 mg/L). Todo ello, junto con el resto de los resultados obtenidos, permiten señalar que se trata de un agua sulfatada originada posiblemente por la condensación de gases geotermales de origen volcánico, la cual durante su ascenso han sufrido procesos de interacción con rocas carbonatadas y silíceas. En este caso no parece existir la precipitación de carbonatos, aunque sí se produce sobresaturación con respecto al Fe(OH)<sub>3</sub> y cuarzo. El geotermómetro de cuarzo permitió estimar la temperatura del reservorio, cuyo valor está en torno a los 90°C, valor próximo al obtenido con el equilibrio multimineral (100°C). La firma isotópica de estas aguas también indica que no han sufrido intercambio isotópico a altas temperaturas.

Estas regiones están relacionadas con la actividad volcánica reciente y la tectónica activa de la FVTM, por lo que el movimiento del agua geotermal podría deberse a esta actividad volcánica y a un gradiente térmico que provoca la convección.

En el caso de la región R6, sus aguas termales pertenecen al grupo Na-HCO<sub>3</sub>, son de muy bajo contenido salino (190-210 µS/cm), y presentan concentraciones de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> entre 97 y 87 mg/L y de Na<sup>+</sup> entre 34 y 29 mg/L. Los iones minoritarios y traza se detectan por debajo del límite de cuantificación casi siempre. El contenido isotópico de estas aguas es similar al agua meteórica local y sus características físico-químicas vendrían dadas por procesos de interacción agua-rocas volcánicas. No parece existir en su origen gran influencia de procesos volcánicos y teniendo en cuenta que esta región está en el límite de la FVTM con la Plataforma Morelos podría ser que la temperatura de este manantial sea consecuencia de un gradiente térmico que solo se deba a la profundidad. La temperatura calculada por geotermometría sugiere un valor en torno a los 104 °C, valor semejante al estimado con el equilibrio multimineral.

A modo de conclusión general, es de destacar que ha sido posible clasificar las manifestaciones hidrotermales estudiadas, tanto por sus características fisicoquímicas generales como por el contenido en iones minoritarios y traza. Sería interesante completar una base de datos que contenga un mayor número de manifestaciones para poder comprobar la validez de esta clasificación propuesta.

## Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por la Universidad Autónoma del Estado de México, a través del proyecto 3716/2014. Martínez-Florentino agradece al CONACyT por la beca concedida para realizar los estudios de posgrado. Los alumnos de Licenciatura de Geología Ambiental y Recursos Hídricos de la Universidad Autónoma del Estado de México apoyaron los trabajos de campo para llevar a cabo esta investigación.

## REFERENCIAS

- Aguirre-Díaz, G.J. (1995). La Toba Amealco y su correlación con la Formación Las Américas a través del Graben de Acambay, Estados de México, Michoacán y Querétaro, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 12(1),17-21
- Alaniz-Álvarez, S., Nieto-Samaniego, A., Orozco-Esquivel, M., Vassallo, L., Xu, 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(1), 12-29. [www.jstor.org/stable/24920368](http://www.jstor.org/stable/24920368)
- Alçiçek, H., Bülbül, A., Brogi, A., Liotta, D., Ruggieri, G., Capezzuoli, E., Meccheri, M., Yavuzer, I., Alçiçek, M.C. (2018) Origin, evolution and geothermometry of the thermal waters in the Gölemezli Geothermal Field, Denizli Basin (SW Anatolia, Turkey), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 349, 1-30. DOI:10.1016/j.jvolgeores.2017.07.021.
- Arnórsson, S. (1983) Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems— Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 12(2-3), 119-128. DOI: /10.1016/0375-6505(83)90022-6
- Arnórsson, S. (2000a). *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling and Interpretation*: Vienna, International Atomic Energy Agency, 351 p.
- Arnórsson, S. (2000b). The quartz and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, in *Proceedings of the World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan*, 929-934.
- Arnórsson, S., Andrésdóttir, A. (1995). Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59, 4125-4146
- Arzate, J., Corbo-Camargo, F., Carrasco-Núñez, G., Hernández, J., Yutsis, V. (2018). The Los Humeros (Mexico) geothermal field model deduced from new geophysical and geological data. *Geothermics*, 71, 200-211. doi:10.1016/j.geothermics.2017.09.009

- Birkle, P., Bundschuh, J., Sracek, O. (2010) Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Res.*, 44(19), 5605-5617. DOI:10.1016/j.watres.2010.05.046
- Camprubí, A., Albinson, T. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 58(1), 27-81. DOI: 10.18268/bsgm2006v58n1a2
- Carpenter, A. B. (1978). Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geological Survey*, 61-77.
- Cartwright I., Hannam K., Weaver T.R. (2007). Constraining flow paths of saline groundwater at basin margins using hydrochemistry and environmental isotopes: Lake Cooper, Murray Basin, Australia. *Aus J Earth Sci* 54,1103-1122.
- Chandrajith, R., Johannes, B., Subasinghe, N., Merten, D. (2013). Geochemical and isotope characterization of geothermal spring waters in Sri Lanka: Evidence for steeper than expected geothermal gradients. *J Hydrol*, 476, 360-369. DOI:10.1016/j.jhydrol.2012.11.004
- Chatterjee, S., Sinha, U.K., Deodhar, A.S. Arzoo Ansari, Md. Singh, N., Srivastava, A K., Aggarwal, R. K., Dash, A. (2017). Isotope–geochemical characterization and geothermometrical modeling of Uttarakhand geothermal field, India. *Environ Earth Sci*. 76, 638. DOI: 10.1007/s12665-017-6973-2
- Chenaker, H., Houha, B., Vicent, V. (2018) Hydrogeochemistry and geothermometry of thermal water from north-eastern Algeria, *Geothermics*.75, 137-145. DOI: 10.1016/j.geothermics.2018.04.009.
- Clark, I. (2015) *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Boca Raton/London/New York. CRC Press - Taylor & Francis Group.
- Cortés, A., Durazo, J. y Farvolden, R. (1997). Studies of Isotopic hydrology of de basin of México and vicinity: annotated bibliography and interpretation. *J Hydrol*. 198, 346-376. DOI:10.1016/S0022-1694(96)03273-8
- D'Amore, F., Arnórsson, S. (2000). Geothermometry, in Arnórsson, S. (ed.), *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use*: Vienna, International Atomic Energy Agency, 152-199.
- Davis, S. N., Whittemore, D. O., Fabryka-Martin, J. (1998). Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*, 338-349.
- Deutsch, W. (1997). *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. New York.
- Díaz-González, L., Santoyo, E., Reyes-Reyes, J. (2008) Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquímicas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25 (3), 465-482
- Esteller, M.V., Martínez-Florentino, A.K., Morales-Reyes, G.P., Cardona, A., Exposito, J.L. (2019) Mixing processes between thermal waters and non-thermal waters: a case study in Mexico. *Environ Earth Sci.*, 78, 295. DOI:10.1007/s12665-019-8311-3
- Ferrai, L. (2000) Avances en el conocimiento de la Faja Volcánica Transmexicana durante la última década. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 53(1), 84-92 DOI: 10.18268/BSGM2000v53n1a5
- Ferrari, L., Garduño Monroy V.H., Paquaré, G., Tibaldi, A. (1994) Volcanic and Tectonics Evolution of Central Mexico: Oligocene to Present. *Geofísica Inter* 33(1), 91-105
- 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, DOI: 10.1016/j.tecto.2011.09.018.

- Fouillac, C., Michard, G. (1981). Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10, 55-70. DOI: 10.1016/0375-6505(81)90025-0
- Fournier, R.O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50. DOI: 10.1016/0375-6505(77)90007-4
- Fournier, R.O. (1979) A revised equation for the Na/K geothermometer. *Transactions Geothermal Resources Council*, 3, 221-224.
- Fournier, R.O. (1991). Water geothermometers applied to geothermal energy. In D'Amore, F. (ed.), *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development: Rome, Italy, United Nations Institute for Training and Research/United Nations Development Program (UNITAR/UNDP)*, pp. 37-69.
- Fournier, R.O., Potter II, R.W. (1979) Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim et Cosmochim Acta.*, 43(9), 1543-1550 DOI: 10.1016/0016-7037(79)90147-9
- Fournier, R.O., Potter II, R.W. (1982). A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Transactions Geothermal Resources Council*, 11, 3-12.
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim et Cosmochim Acta.*, 37, 1255-1275 DOI: 10.1016/0016-7037(73)90060-4
- Gemici, Ü., Tarcan, G. (2002) Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey, and examples of their environmental impacts. *Env Geol* 43, 87. DOI: 10.1007/s00254-002-0608-x
- Giggenbach, W.F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochim et Cosmochim Acta.*, 52(12), 2749-2765. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90143-3
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L. (1989), *Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges*. DSIR report CD 2401, 4th ed., Pentone, New Zealand.
- Gökğöz, A., Akdağoğlu, H. (2016). Hydrogeology and hydrogeochemistry of a coastal low-temperature geothermal field: a case study from the Datca Peninsula (SW Turkey). *Environ Earth Sci.*, 75, 1143. DOI:10.1007/s12665-016-5957-y
- Gomez-Tuena, A., Orozco Esquivel, T., Ferrari, L. (2005). Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 57(3):227-283. DOI: 10.18268/BSGM2005v57n3a2
- González-Guzmán, R., Inguaggiato, C., Peiffer, L. Weber, B., Kretzschmar T. (2019) Fault-controlled geothermal fluids of the northern TransMexican Volcanic Belt: A geochemical and isotopic study of the Los Geysers field (Valley of Queretaro, Mexico) *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 388, 15: 106681 DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2019.106681
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Levresse, G., Tello-Hinojosa, E., Venegas-Salgado, S., Ramírez-Silva, G., Pal-Verma, M., Tritlla, J., Camprubí-Cano, A. (2005). Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Appl Geochem* 20(1), 23-39. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.07.006
- Hem, J.D. (1992). *Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water* (3rd ed.), USGS Water-Supply Paper 2254.
- Herczeg A. L., Edmunds, W. M. (2000) Inorganic ions as tracers. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (eds. P. Cook and A. L. Herczeg). Kluwer Academic, Boston.
- Hounslow, A. W. (1995) *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Boca Raton CRC Press,
- IFOMEGEM (Instituto del Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México) (2014). *Atlas Geológico Ambiental del Estado de México*. IFOMEGEM: Gobierno del Estado de México.

- Jácome-Paz, M.P., Pérez-Zárate, D., Prol-Ledesma, R.M., Rodríguez-Díaz, A.A., Estrada-Murillo, A.M., González – Romo, I.A., Magaña-Torres, E. (2019) Two new geothermal prospects in the Mexican Volcanic Belt: La Escalera and Agua Caliente – Tzitzio geothermal springs, Michoacán, México, *Geothermics*, 80, 44-55, DOI:10.1016/j.geothermics.2019.02.004.
- Kharaka, Y.K., Mariner, R.H. (1989). Chemical geothermometers and their application to formation water from sedimentary basins. In: Naeser N.D., McCulloh, T.H. (Eds), *Thermal History of Sedimentary Basins*. Springer-Verlag, New York, USA, pp 99-117
- Lambrakis, N., Kallergis, G. (2005) Contribution to the study of Greek thermal springs: hydrogeological and hydrochemical characteristics and origin of thermal waters. *Hydrogeol J.*, 13, 506–521 DOI:10.1007/s10040-004-0349-x
- Martínez-Florentino, A.K., Esteller, M.V., Domínguez-Mariani, E., Expósito, J.L. Paredes, J. (2019) Hydrogeochemistry, isotopes and geothermometry of Ixtapan de la Sal–Tonatico hot springs, Mexico. *Environ Earth Sci.*, 78, 600. DOI:10.1007/s12665-019-8600-x
- Merkel, B.J., Planer-Friedrich, B. (2008) *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Springer
- Millot R., Hegan A., Négrel, Ph. (2012) Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization. *App Geochem.*, 27, 677–688. DOI:10.1016/j.apgeochem.2011.12.015
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P. (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ Manag* 91(1), 67-77, DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.08.015.
- Morales-Arredondo, I., Esteller-Alberich, M.V., Armienta Hernández, M.A., Martínez-Florentino, T.A.K. (2018) Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico. *J Geochem Explor* 185: 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.006>
- Narany T.S., Ramli M.F., Aris A.Z., Sulaiman W.N.A, Juahir H., Fakharian K. (2014). Identification of the hydrogeochemical processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol plain, Iran. *Scientific World Journal*. Article ID 419058 DOI:10.1155/2014/419058
- Nicholson, K. (1993) *Geothermal Fluids: chemistry and exploration techniques*. Berlin: Springer-Verlag
- Nieva, D., Nieva, R. (1987). Developments in geothermal energy in Mexico. Part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recov. Syst.* 7, 243–258
- Okan, O.O., Kalender, L., Çetindağ, B. (2018) Trace-element hydrogeochemistry of thermal waters of Karakoçan (Elazığ) and Mazgirt (Tunceli), Eastern Anatolia, Turkey, *J Geochem Explor.*, 194, 29-43, DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.07.006.
- Ortega, F., Mitre, S., Rolan, Q., Aranda, J. Moran, Z., Alanis, S., Nieto A. (1992). *Texto Explicativo del Mapa Geológico de la República Mexicana (Escala 1:2,000,000)*. UNAM-CRM, 5° Edición.
- Osborn, S. G., McIntosh, J. C. (2010). Chemical and isotopic tracers of the contribution of microbial gas in Devonian organic-rich shales and reservoir sandstones, northern Appalachian Basin. *Applied Geochemistry*, 456-471.
- Pacheco-Acosta, M.A., Viera-Revelo, L.S. (2015) *Metodología geoquímica aplicada a fluidos geotermales*. Bachelor Thesis, Universidad de El Salvador.
- Pang, Z.H., Reed, M. (1998) Theoretical Chemical Thermometry on Geothermal Waters: Problems and Methods, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 62(6),1083-1091
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical

- calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., Available only at [pubs.usgs.gov/tm/06/a43](https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43).
- Pasvanoğlu, S., Çelik, M. (2018) A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province, *Geothermics*, 71, 88-107, DOI: 10.1016/j.geothermics.2017.08.012.
- Peiffer, L., Taran, Y.A., Lounejeva, E. Solís-Pichardo, G. Rouwet, D., Bernard-Romero, R.A. (2011) Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , Ca/Sr and REE, *J Volcanol Geotherm Re.*, 205(3–4), 55-66. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2011.06.004
- Pérez-Martínez, I., Villanueva-Estrada, R.E. Cardona-Benavides, A., Rodríguez-Díaz, A.A., Rodríguez-Salazar, M.T., Guadalupe, J. (2020) Hydrogeochemical reconnaissance of the Atotonilco el Alto-Santa Rita geothermal system in the northeastern Chapala graben in Mexico, *Geothermics*, 83, 101733, DOI: 10.1016/j.geothermics.2019.101733.
- Powell, T.; Cumming, W. (2010). Spreadsheets for geothermal water and gas Geochemistry. Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 1-3, 2010. SGP-TR-188 (<https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2010/powell.pdf>)
- Prol-Ledesma, R.; Morán-Zenteno D. (2019). Heat flow and geothermal provinces in Mexico. *Geothermics* 78, 183-200. DOI: 10.1016/j.geothermics.2018.12.009
- Roldán-Quintana, J., Aguirre-Díaz, G. de J., Rodríguez-Castañeda, J. L. (2011). Depósito de avalancha de escombros del volcán Temascalcingo en el graben de Acambay, Estado de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 28(1), 118-131.
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2006). Carta geológico-minera y geoquímica Tejupilco E14-A57, Escala 1:50,000. Subdirección de Geología, Gerencia de Geología y Geoquímica.
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2010). Carta geológico-minera y geoquímica Villa de Allende E14-A36, Escala 1:50,000. Subdirección de Geología, Gerencia de Geología y Geoquímica.
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2011). Carta geológico-minera y geoquímica Ixtapan de la Sal E14-A52, Escala 1:50,000 Subdirección de Geología, Gerencia de Geología y Geoquímica
- Siebe, C., Goff, F., Armienta, M.A., Counce, D., Poreda, R., Chipera, S. (2007). Geology and hydrochemistry of the Jungapeo CO<sub>2</sub>-rich thermal springs, State of Michoacan, Mexico. *J Volcanol Geotherm Re.* 163(1-4), 1-33 DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2007.03.008
- Truesdell, A.H., 1976. GEOTHERM, a geothermometric computer program for hot spring systems. In: *Proceedings of Second U.N. Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources 1975*, San Francisco, CA, USA, pp. 831–836
- Verma, S.P. (2000) revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve. *Proceedings World Geothermal Congress 2000*. Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10, 2000
- Viggiano-Guerra, J.C., Gutierrez-Negrin, L.C.A. (2003) Hydrothermal flow regime at the Araro, Michoacan, Mexico, geothermal zone | [Régimen de flujo hidrotermal en la zona geotérmica de Araró, Michoacán, México] *Ingeniería Hidráulica en México* 18(1), 39-53
- Viggiano-Guerra, J.C., Gutiérrez-Negrin, L.C.A. (2007) Petrographic study and preliminary conceptual model of the Ixtlán de los Hervores geothermal zone, Michoacán, Mexico | [Estudio petrográfico y modelo conceptual preliminar de la zona geotérmica de Ixtlán de los Hervores, Michoacán México] *Ingeniería Hidráulica en México* 22(4), 61-73
- Younger, P.L. (2007). *Groundwater in the environment: An introduction*. London. Blackwell Publishing

## CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### Conclusiones

En este trabajo se aplicaron distintos métodos de naturaleza hidrogeológica, hidrogeoquímica y geotermométrica en los sistemas hidrotermales de baja temperatura identificados en el Estado de México para proponer un esquema sobre su origen y funcionamiento, en el cual se integraron los procesos hidroquímicos dominantes y la evolución de los elementos mayoritarios, minoritarios y traza, así como la geología e hidrogeología de su entorno.

Uno de los sistemas hidrotermales más importantes es el de la región de Ixtapan de la Sal-Tonatico. Sus aguas termales temperaturas en torno a 35°C, son ácidas y ricas en Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>, y por lo tanto del tipo Na-Cl, pero con alto contenidos de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y Ca<sup>2+</sup>. Los TDS elevados y los contenidos de Cl<sup>-</sup>, así como de algunos elementos traza como B o Li, pueden sugerir que la circulación del agua es profunda y que el agua tiene un largo tiempo de residencia en el reservorio que permite su enriquecimiento, y a la vez el incremento de su temperatura. Los datos isotópicos presentan un ligero desplazamiento positivo de los valores de δ<sup>18</sup>O, con valores comprendidos entre 1.01 y 1.33 (con base en la línea meteórica local). Este enriquecimiento podría estar originado por el intercambio isotópico con la roca huésped a elevadas temperaturas, aunque el valor es muy pequeño, lo cual puede ser producto de un efecto de mezcla con agua subterránea de reciente infiltración.

Las aguas termales se clasifican como inmaduras con base en el diagrama ternario de Na-K-Mg. Por lo tanto, los geotermómetros de cationes presentan ciertas limitaciones en su uso (Na/K y K<sup>2</sup>/Mg). Sólo se consideraron aplicables los geotermómetros de Na-K-Ca; Na-K-Ca corregido con Mg, K-Mg y Li-Mg con los cuales se estimaron temperaturas entre 110 y 140°C; similares a las que se obtuvieron con el análisis multimineral, aunque se pudo comprobar que el agua termal puede estar afectada por un proceso de dilución ya que las curvas de saturación se desplazan paralelamente hacia valores más bajos del índice de saturación. Por otro lado, también se emplearon los geotermómetros empíricos basados en el Li, que permitieron estimar temperaturas entre 199 y 244°C.

Con el modelo de mezcla de Cloruros-Entalpía se predijo una temperatura del reservorio de 215°C. La estimación de temperatura utilizando este método es compatible con la obtenida con el geotermómetro de Na/Li. Este modelo de mezcla también explica que la temperatura y la composición química de las aguas termales pueden ser el resultado de una combinación de procesos que incluyen una mezcla y un enfriamiento conductivo durante su ascenso.

Para las regiones de Ixtapan del Oro, Tejupilco y Temascaltepec, hay que destacar sus altas concentraciones de Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>, que indican que se trata de aguas del tipo Na-Cl, con valores que superan 2000 mg/L de Cl<sup>-</sup>, alcanzando incluso 8000 mg/L, y 1300 mg/L de Na<sup>+</sup>, con un valor máximo de 4300 mg/L. También presentan altos contenidos de B, Li y Sr.

En el caso de la región de Ixtapan del Oro, la temperatura de descarga varía de 30 a 32 °C. Los aniones dominantes son el Cl<sup>-</sup> y el HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y como catión el Na<sup>+</sup>. Los iones con menor concentración son SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y Mg<sup>2+</sup>. El SiO<sub>2</sub> se encuentra en altas concentraciones en comparación con el resto de los puntos de muestreo. Para la estimación de la temperatura del reservorio, fue posible emplear el geotermómetro de sílice (calcedonia y α-cristobalita), el cual refleja temperaturas entre 100 y 130 °C, mientras que la estimación con base en el equilibrio multimineral indica una temperatura que varía de 110 a 160°C.

En el caso de Tejupilco, el agua termal presenta el valor más alto de CE de entre todas las manifestaciones termales estudiadas y una temperatura de 30°C. El agua es Na-Cl, la concentración de Cl<sup>-</sup> es de 8210 mg/L, y la de Na<sup>+</sup> es de 4348 mg/L. También es de señalar la baja concentración de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que es de 17 mg/L. Al ser aguas parcialmente equilibradas o maduras, se pudo aplicar el geotermómetro de K<sup>2</sup>/Mg obteniéndose un valor de 188 °C, valor muy similar al estimado con el equilibrio multimineral que fue de 180°C.

Para la región de Temascaltepec, las aguas termales tienen un amplio rango de variación de su temperatura, entre 32 y 56°C . Esta alta temperatura podría ser indicativo de un rápido ascenso a través de las fracturas asociadas al Graben de Acambay; además esta región presenta actividad tectónica reciente. El agua de estos manantiales es Na-Cl con concentraciones de Cl<sup>-</sup> entre 4227 y 4095 mg/L, y de Na<sup>+</sup> entre 2410 y 2087 mg/L. La estimación de la temperatura del reservorio por geotermometría sugiere que el

geotermómetro Na-K-Ca corregido con Mg es el más idóneo, y permite estimar una temperatura entre 100 y 130°C.

Como origen de las aguas termales de las regiones Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro, Tejupilco y Temascaltepec se propone la existencia de un sistema hidrotermal viejo, caracterizado por una salmuera geotermal, la cual, durante el ascenso a través de fracturas, sufre procesos de mezcla que provocan su reequilibrio, y una vez que estas aguas termales llegan a superficie se produce la precipitación de carbonatos, óxidos de Fe y sílice. Su composición isotópica indica un enriquecimiento en  $\delta^{18}\text{O}$  para Ixtapan del Oro y Temascaltepec. Este enriquecimiento sería debido al intercambio isotópico entre agua y minerales a altas temperaturas.

En la región de Apaxco, las aguas termales tienen concentraciones de  $\text{SO}_4^{2-}$  en torno a 1100 mg/L, de  $\text{Ca}^{2+}$  entre 430 y 305 mg/L, y de  $\text{Na}^+$  entre 330 y 297 mg/L, por lo que son aguas de tipo Ca-Na- $\text{SO}_4$ - $\text{HCO}_3$ . Los iones minoritarios y traza se encuentran en muy bajas concentraciones y solo cabe destacar la presencia de B (2 mg/L), Li (0.2 mg/L) y F<sup>-</sup> (2.9 mg/L). Como esquema de su origen se propone que esta agua sulfatada se deba, posiblemente, a la condensación de gases geotermales de origen volcánico, la cual durante su ascenso ha sufrido procesos de interacción con rocas carbonatadas y silíceas. En este caso no parece existir la precipitación de carbonatos, aunque sí se produce sobresaturación con respecto al  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y cuarzo. El geotermómetro de cuarzo permitió estimar la temperatura del reservorio, cuyo valor está en torno a los 90°C, valor próximo al obtenido con el equilibrio multimineral (100°C). La firma isotópica de estas aguas también indica que no han sufrido intercambio isotópico a altas temperaturas.

Estas regiones anteriormente descritas, Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro, Tejupilco, Temascaltepec y Apaxco, estarían relacionadas con la actividad volcánica y tectónica reciente de la FVTM, por lo que el movimiento del agua geotermal podría deberse a esta actividad volcánica y a un gradiente térmico que provoca la convección.

En el caso de la región Sultepec, sus aguas termales tienen una temperatura de 34°C y pertenecen al grupo  $\text{HCO}_3$ -Na, son de muy bajo contenido salino (190-210  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), y presentan concentraciones de  $\text{HCO}_3^-$  entre 97 y 87 mg/L y de  $\text{Na}^+$  entre 34 y 29 mg/L. Los iones minoritarios y traza se detectan por debajo del límite de cuantificación casi siempre. El contenido isotópico de estas aguas es similar al agua meteórica local y sus características físico-químicas vendrían dadas por procesos de interacción agua-roca

volcánica. No parece existir en su origen gran influencia de procesos volcánicos y teniendo en cuenta que esta región está en el límite de la FVTM con la Plataforma Morelos podría ser que la temperatura sea consecuencia de un gradiente térmico que solo se deba a la profundidad. La temperatura calculada por geotermometría sugiere un valor en torno a los 104 °C, valor semejante al estimado con el equilibrio multimineral.

En esta investigación también se analizó temporal de las concentraciones de los iones Cl, B y Li, con el fin de identificar la recarga de agua de lluvia a través de las fallas y fracturas. Las concentraciones de estos iones presentan una ligera disminución en periodo de lluvias lo que puede indicar cierto efecto de infiltración local, pero ello no supone cambios drásticos en los parámetros fisicoquímicos por lo que en esta investigación no ha sido considerado la infiltración local como un factor relevante.

Con base en toda esta información, se concluye que es posible clasificar las manifestaciones hidrotermales estudiadas, tanto por sus características fisicoquímicas generales como por el contenido en iones minoritarios y traza. De acuerdo con ello, los manantiales termales se pueden clasificar en tres tipos, uno de carácter Na-Cl, otro Na-Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> y otro Na-HCO<sub>3</sub>. El grupo más representativo es el Na-Cl, en el cual se incluyen 4 de las regiones estudiadas: Ixtapan de la Sal-Tonatico, Ixtapan del Oro, Tejupilco y Temascaltepec. Como características principales hay que destacar sus altas concentraciones de Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>, con valores que superan 2000 mg/L de Cl<sup>-</sup>, y 1300 mg/L de Na<sup>+</sup>. De los manantiales del tipo Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> se encuentran los que pertenecen a la región de Apaxco al ser el único del tipo sulfatado del universo estudiado. Las concentraciones de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> varían entre 1054 y 1141 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 726 a 652 mg/L, de Ca<sup>2+</sup> varían de 430 a 305 mg/L, mientras que la concentración de Cl<sup>-</sup> no supera los 230 mg/L. Finalmente del tipo Na-HCO<sub>3</sub>, se encuentra el manantial Sultepec con concentraciones de Na<sup>+</sup> entre 34 y 29 mg/L y de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> de 97 a 86 mg/L, siendo estas características un indicio de agua de mezcla o bien de reciente infiltración.

Una conclusión de carácter general es que la aplicación de técnicas geotermométricas a aguas de baja temperatura tiene sus limitantes, las cuales solo se pueden superar si se tiene un buen conocimiento de las características geológicas del reservorio y de los procesos que afectan la química del agua tanto en el reservorio, como durante su ascenso a la superficie.

## **Recomendaciones**

La realización de estudios geofísicos podría permitir un mejor entendimiento regional de las estructuras geológicas de albergar el recurso geotérmico, así como de los sistemas de fallas y fracturas que facilitan el ascenso del flujo geotermal a la superficie.

La determinación de otros isotopos como tritio o isotopos de Sr o S, podría aportar información adicional sobre el funcionamiento de estos sistemas hidrotermales de baja temperatura.

Es necesario complementar la investigación con una base de datos que contenga un mayor número de manifestaciones para poder comprobar la validez de la clasificación propuesta en el marco de la presente investigación

## REFERENCIAS

- Afsin, M., Allen, D., Kirste, D., Durakan, U., Gurel, A. Oruc, O. (2014). Mixing processes in hydrothermal spring systems and implications for interpreting geochemical data: a case study in Cappadocia region of Turkey. *Hydrogeology Journal*, 22, 7-23.
- Afsin, M., Kuşcu, I., Elhatip, H., Dirik K. (2006) Hydrogeochemical properties of CO<sub>2</sub>-rich thermal-mineral waters in Kayseri (Central Anatolia), Turkey. *Environmental Geology* 50:24–36.
- Aguirre-Díaz, G.J. (1995). La Toba Amealco y su correlación con la Formación Las Américas a través del Graben de Acambay, Estados de México, Michoacán y Querétaro, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 12(1),17-21
- Alaniz-Álvuz, S., Nieto-Samaniego, A., Orozco-Esquivel, M., Vassallo, L., Xu, 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(1), 12-29. [www.jstor.org/stable/24920368](http://www.jstor.org/stable/24920368)
- Alçiçek, H., Bülbül, A., Brogi, A., Liotta, D., Ruggieri, G., Capezzuoli, E., Meccheri, M., Yavuzer, I., Alçiçek, M.C. (2018) Origin, evolution and geothermometry of the thermal waters in the Gölemezli Geothermal Field, Denizli Basin (SW Anatolia, Turkey), *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 349, 1-30. DOI:10.1016/j.jvolgeores.2017.07.021.
- APHA (American Public Health Association), AWWA (American Water Works Association) y WFPC (Water Pollution Control Federation). (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. APHA, AWWA, WFPC, 21th edn. Washington, D.C.
- Appelo, C.A.J., Postma D. (2007). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Segunda ed. CRC Press
- Arnórsson, S. (1983) Chemical equilibria in Icelandic geothermal systems— Implications for chemical geothermometry investigations. *Geothermics*, 12(2-3), 119-128. DOI: /10.1016/0375-6505(83)90022-6.
- Arnórsson, S. (2000a). *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling and Interpretation*: Vienna, International Atomic Energy Agency, 351 p.
- Arnórsson, S. (2000b). The quartz and Na/K geothermometers: I. New thermodynamic calibration, in *Proceedings of the World Geothermal Congress: Kyushu-Tohoku, Japan*, 929-934.
- Arnórsson, S., Andrésdóttir, A. (1995). Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 59, 4125-4146
- Arnórsson, S., Stefánsson, A. (1999). Assessment of feldspar solubility constants in water in the range 0-350 °C at vapor saturation pressures. *American Journal of Science*, 299(3), 173-209.
- Arzate, J., Corbo-Camargo, F., Carrasco-Núñez, G., Hernández, J., Yutis, V. (2018). The Los Humeros (Mexico) geothermal field model deduced from new geophysical and geological data. *Geothermics*, 71, 200-211. doi:10.1016/j.geothermics.2017.09.009
- Benjamin, T., Charles, R., Vidale, R. (1983). Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Ca geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 15(1-3), 167-186.
- Bernand-Romero, R. (2012). *Elementos Traza, Tierras Raras y Boro en Sistemas hidrotermales de alta temperatura de México*. Tesis de Doctorado en Ciencias (Geoquímica), Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica.
- Birkle, P., Bundschuh, J., Sracek, O. (2010) Mechanisms of arsenic enrichment in geothermal and petroleum reservoirs fluids in Mexico. *Water Res.*, 44(19), 5605-5617. DOI:10.1016/j.watres.2010.05.046

- Camprubí, A., Albinson, T. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 58(1), 27-81. DOI: 10.18268/bsgm2006v58n1a2
- Cappaccioni B., Vaselli O., Tassi F., Santo Alba P., Delgado-Huertas A. (2011). Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Sciacca Geothermal Field (Sicily, southern Italy). *Journal of Hydrology*, 396, 292-301.
- Carpenter, A. B. (1978). Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins. *Oklahoma Geological Survey*, 61-77.
- Cartwright I., Hannam K., Weaver T.R. (2007). Constraining flow paths of saline groundwater at basin margins using hydrochemistry and environmental isotopes: Lake Cooper, Murray Basin, Australia. *Aus J Earth Scien* 54,1103-1122.
- Castany, G. (1971). *Tratado práctico de las aguas subterráneas/Traite pratique des eaux souterraines* (No. 551.49 C346F). Omega.
- Chandrajith, R., Johannes, B., Subasinghe, N., Merten, D. (2013). Geochemical and isotope characterization of geothermal spring waters in Sri Lanka: Evidence for steeper than expected geothermal gradients. *J Hydrol*, 476, 360-369. DOI:10.1016/j.jhydrol.2012.11.004
- Chatterjee, S., Sinha, U.K., Deodhar, A.S. Arzoo Ansari, Md. Singh, N., Srivastava, A K., Aggarwal, R. K., Dash, A. (2017). Isotope–geochemical characterization and geothermometrical modeling of Uttarakhand geothermal field, India. *Environ Earth Sci*. 76, 638. DOI: 10.1007/s12665-017-6973-2
- Chenaker, H., Houha, B., Vicent, V. (2018) Hydrogeochemistry and geothermometry of thermal water from north-eastern Algeria, *Geothermics*.75, 137-145. DOI: 10.1016/j.geothermics.2018.04.009.
- Clark, I. (2015) *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. Boca Raton/London/New York. CRC Press - Taylor & Francis Group.
- Comisión Nacional del Agua(CONAGUA) (2015). Actualización de la Disponibilidad media anual del agua subterránea del acuífero Altamirano-Cutzamala (1208).
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2010). *Atlas del Agua en México*.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA). (2015). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero de Tenancingo (1504). Estado de México
- Cortés, A., Durazo, J. y Farvolden, R. (1997). Studies of Isotopic hydrology of de basin of México and vicinity: annotated bibliography and interpretation. *Journal of Hydrology* 198, 346-376. DOI:10.1016/S0022-1694(96)03273-8
- Craig, H. (1961). Isotopic Variations in Meteoric Waters, *Science*, 133 (3465), 1702-1703.
- Custodio, E., Llamas, M. (1983). *Hidrología Subterránea*. Omega. Barcelona.
- D'Amore, F., Arnórsson, S. (2000). Geothermometry, in Arnórsson, S. (ed.), *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use*: Vienna, International Atomic Energy Agency, 152-199.
- Davis, S. N., Whittemore, D. O., Fabryka-Martin, J. (1998). Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*, 338-349.
- Davraz, A., Afsin, M., Aksever, F., Karakas Z., Ali-Hinis, M. (2016). The interference of a deep thermal system with a shallow aquifer and health risk assessment: the case of Sandıklı (Afyonkarahisar) Basin, Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 75(4):332
- Deutsch, W. (1997). *Groundwater geochemistry. Fundamentals and applications to contamination*. Lewis Publishers. New York.

- Díaz-González, L., Santoyo, E., Reyes-Reyes, J. (2008) Tres nuevos geotermómetros mejorados de Na/K usando herramientas computacionales y geoquímicas: aplicación a la predicción de temperaturas de sistemas geotérmicos. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 25 (3), 465-482
- Dickinson, J.E., Land, M., Faunt, C.C., Leake, S.A., Reichard, E.G., Fleming, J.B., Pool, D.R., Hydrologic framework refinement, ground-water flow and storage, water-chemistry analyses, and water-budget components of the Yuma area, Southwestern Arizona and Southeastern California. Reston, Virginia. 2006, Scientific Investigation Report 2006-5135.
- Domenico, P.A., Schwartz, F.W. (1998) *Physical and Chemical Hydrogeology*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- El-Naqa, A., Abu Zeid, N. (1993). A basic program for calculating subsurface water temperatures using chemical geothermometers –implication to geothermal reservoir estimation. *Computers y Geosciences*, 19(10), 1445-1461.
- Esteller, M.V., Martínez-Florentino, A.K., Morales-Reyes, G.P., Cardona, A., Exposito, J.L. (2019) Mixing processes between thermal waters and non-thermal waters: a case study in Mexico. *Environmental Earth Science* 78, 295. DOI:10.1007/s12665-019-8311-3
- Fagundo Castillo, J. R., González Hernández, P., Suárez Muñoz, M., Sánchez Rodríguez, L., & Peña Forte, B. (2004). Estimación de la temperatura de los acuíferos profundos del sistema hidrotermal San Diego de los Baños-Bermejales. IV CONGRESO DE GEOLOGIA Y MINERIA INGENIERÍA GEOLÓGICA E HIDROGEOLOGÍA. Habana, Cuba.
- Ferrai, L. (2000) Avances en el conocimiento de la Faja Volcánica Transmexicana durante la última década. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 53(1), 84-92 DOI: 10.18268/BSGM2000v53n1a5
- Ferrari, L., Garduño Monroy V.H., Paquaré, G., Tibaldi, A. (1994) Volcanic and Tectonics Evolution of Central Mexico: Oligocene to Present. *Geofísica Internacional* 33(1), 91-105
- 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, DOI: 10.1016/j.tecto.2011.09.018.
- Fetter, C. W. (2001) *Applied Hydrogeology*, Prentice Hall.
- Fontes, J.C., (1986). Environmental isotopes in groundwater hydrology, in *Handbook of environmental isotope geochemistry*, Vol I by Fritz P., Fontes J.C., pp 75-140 Elsevier,
- Fouillac, C., Michard, G. (1981). Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10, 55-70. DOI: 10.1016/0375-6505(81)90025-0
- Fournier, R.O. (1977). Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics*, 5, 41-50. DOI: 10.1016/0375-6505(77)90007-4
- Fournier, R.O. (1979) A revised equation for the Na/K geothermometer. *Transactions Geothermal Resources Council*, 3, 221-224.
- Fournier, R.O. (1991). Water geothermometers applied to geothermal energy. In D'Amore, F. (ed.), *Applications of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development: Rome, Italy*, United Nations Institute for Training and Research/United Nations Development Program (UNITAR/UNDP), pp. 37-69.
- Fournier, R.O., Potter II, R.W. (1979) Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochemical et Cosmochimica Acta.*, 43(9), 1543-1550. DOI: 10.1016/0016-7037(79)90147-9
- Fournier, R.O., Potter II, R.W. (1982). A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. *Transactions Geothermal Resources Council*, 11, 3-12.
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H. (1973). An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochemical et Cosmochimica Acta.*, 37, 1255-1275. DOI: 10.1016/0016-7037(73)90060-4

- Freeze, R., Cherry, J. A. (1979). Groundwater, Prentice Hall.
- Gemici, Ü., Tarcan, G. (2002) Distribution of boron in thermal waters of western Anatolia, Turkey, and examples of their environmental impacts. *Environmental Geology* 43, 87. DOI: 10.1007/s00254-002-0608-x
- Gibson, M., Hinnan, N. (2013). Mixing of hydrothermal water and groundwater near hot springs, Yellowstone National Park (USA): hydrology and geochemistry. *Hydrogeology Journal*, 21, 919-933.
- Giggenbach, W. F. (1991). Chemical techniques in geothermal exploration. En: *Application of geochemistry in geothermal reservoir development*. Roma: UNITAR, pp. 119-144.
- Giggenbach, W.F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochemical et Cosmochimica Acta.*, 52(12), 2749-2765. DOI: 10.1016/0016-7037(88)90143-3
- Giggenbach, W.F., Goguel, R.L. (1989), Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. DSIR report CD 2401, 4th ed., Pentone, New Zealand.
- Gobierno del Estado de México (GEM) (2003). Atlas Geológico y Ambiental del Estado de México.
- Goguel, R.L.: Ultratrace metal analysis of New Zealand geothermal waters by ICP-MS. In: *Proceedings of the New Zealand Trace Element Group, 2nd Conference, Christchurch (Nov. 1988)*, (in press)
- Gökğöz, A., Akdağoğlu, H. (2016). Hydrogeology and hydrogeochemistry of a coastal low-temperature geothermal field: a case study from the Datca Peninsula (SW Turkey). *Environ Earth Sci.*, 75, 1143. DOI:10.1007/s12665-016-5957-y
- Gomez-Tuena, A., Orozco Esquivel, T., Ferrari, L. (2005). Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 57(3):227-283. DOI: 10.18268/BSGM2005v57n3a2
- Gonfiantini, R. (1986). Environmental isotopes in lake studies. *Handbook of environmental isotope geochemistry*, 2, 113-168.
- González-Guzmán, R., Inguaggiato, C., Peiffer, L. Weber, B., Kretzschmar T. (2019) Fault-controlled geothermal fluids of the northern TransMexican Volcanic Belt: A geochemical and isotopic study of the Los Geyseres field (Valley of Queretaro, Mexico) *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 388, 15: 106681 DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2019.106681
- González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Levresse, G., Tello-Hinojosa, E., Venegas-Salgado, S., Ramírez-Silva, G., Pal-Verma, M., Tritlla, J., Camprubí-Cano, A. (2005). Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Appl Geochem* 20(1), 23-39. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.07.006
- González-Partida, E.; Carrillo-Chávez, A.; Levresse, G.; Tello-Hinojosa, E.; Venegas-Salgado, S.; Ramírez-Silva, G.; Pal-Verma, M.; Tritlla, J. y Camprubí-Cano, A. (2005). Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Applied Geochemistry* 20(1), 23-39.
- Grigsby, C., Tester, J., Trujillo, P., Counce, D. (1989) Rock-water interactions in the Fenton Hill, New México, hot dry rock geothermal system I. Fluid Mixing and chemical geothermometry. *Geothermics*, 18(5-6), 629-659.
- Han, D., Liang, X., Jin, M., Currell, M., Song, X., Liu, C. (2010). Evaluation of groundwater hydrochemical characteristics and mixing behavior in the Daying and Qicun geothermal systems, Xinzhou Basin. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 189, 92-104.
- Hem, J.D. (1992). *Study and Interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water* (3rd ed.), USGS Water-Supply Paper 2254.
- Herczeg A. L., Edmunds, W. M. (2000) Inorganic ions as tracers. In *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (eds. P. Cook and A. L. Herczeg). Kluwer Academic, Boston.

- Hernández-Morales, P., Wurl, J. (2016). Hydrogeochemical characterization of the thermal springs in northeastern of Los Cabos Block, Baja California Sur, México. *Environmental Science and Pollution Research*. 1-19
- Hounslow, A. W. (1995) *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Boca Raton CRC Press,
- IFOMEGEM (Instituto del Fomento Minero y Estudios Geológicos del Estado de México) (2014). *Atlas Geológico Ambiental del Estado de México*. IFOMEGEM: Gobierno del Estado de México.
- Iglesias, E., Torres, R., Martínez-Estrella, I., Reyes-Picasso, N. (2011). Resumen de la evaluación 2010 de los recursos geotérmicos mexicanos de temperatura intermedia a baja. *Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE)*, 24(2), 39-48.
- Iglesias, E.R., Torres, R.J. (2003). Low- to medium-temperature geothermal reserves in Mexico: a first assessment. *Geothermics*, 43, 711-719.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). (2007). *Síntesis de Información Geográfica del Estado de México*.
- Jácome-Paz, M.P., Pérez-Zárate, D., Prol-Ledesma, R.M., Rodríguez-Díaz, A.A., Estrada-Murillo, A.M., González – Romo, I.A., Magaña-Torres, E. (2019) Two new geothermal prospects in the Mexican Volcanic Belt: La Escalera and Agua Caliente – Tzitzio geothermal springs, Michoacán, México, *Geothermics*, 80, 44-55, DOI:10.1016/j.geothermics.2019.02.004.
- Jean, JS., Liao, L., Kar, S., Liu, CC., Li, Z. (2016). Hydrochemistry of hot springs in geothermal fields of central, northern, and northeastern Taiwan: implication on occurrence and enrichment of arsenic. *Environmental Earth Sciences* 75: 1316.
- Johnson, C. A., Harrison, C. G. A. (1990). Neotectonics in central Mexico. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 64(2-4), 187-210.
- Johnson, C.A., (1987). *Study of Neotectonics in Central Mexico from Landsat Thematic Mapper Imagery*. Thesis, University of Miami, Coral Gables, FL., 112 pp.
- Kehew, A. (2001). *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, N.Y.
- Kharaka, Y.K., Mariner, R.H. (1989). Chemical geothermometers and their application to formation water from sedimentary basins. In: Naeser N.D., McCulloh, T.H. (Eds), *Thermal History of Sedimentary Basins*. Springer-Verlag, New York, USA, pp 99-117
- Lambrakis, N., Kallergis, G. (2005) Contribution to the study of Greek thermal springs: hydrogeological and hydrochemical characteristics and origin of thermal waters. *Hydrogeol J.*, 13, 506–521 DOI:10.1007/s10040-004-0349-x
- Mariner, R.H., Presser, T.S., Evans, W.C. (1993). Geothermometry and water-rock interaction in selected thermal systems in the Cascade Range and Modoc Plateau, Western United States. *Geothermics*, 22(1), 1-15.
- Martínez-Estrella, I., Torres, R.J., Iglesias, E.R. (2005). A GIS-based information system for moderate- to low-temperature Mexican geothermal resources. *Proceedings World Geothermal Congress 2005*, Antalya, Turkey, April 24-29, 2005, 8 p.
- Martínez-Florentino T.A.K. (2015). *Caracterización hidrogeoquímica del sistema de manantiales termales de Ixtapan de la Sal-Tonatico, Estado de México*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA).
- Martínez-Florentino, A.K., Esteller, M.V., Domínguez-Mariani, E. Expósito, J.L. Paredes, J. (2019). Hydrogeochemistry, isotopes and geothermometry of Ixtapan de la Sal–Tonatico hot springs, Mexico. *Environmental Earth Sciences* 78, 600. DOI:10.1007/s12665-019-8600-xg
- Merkel, B.J., Planer-Friedrich, B. (2008) *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Springer

- Millot R., Hegan A., Négrel, Ph. (2012) Geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, New Zealand: Li, B and Sr isotopes characterization. *App Geochem.*, 27, 677–688. DOI:10.1016/j.apgeochem.2011.12.015
- Mohapatra, M., Anand, S., Mishra, B.K., Giles, D.E., Singh, P. (2009) Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ Manag* 91(1), 67- DOI: 10.1016/j.jenvman.2009.08.
- Morales, I., Rodriguez, R., Armienta, M.A., Villanueva-Estrada R.E. (2016). A low-temperature geothermal system in Central Mexico: hydrogeochemistry and potential heat source. *Geochemical Journal*. 50(3):211-225. DOI: 10.2343/geochemj.2.040677
- Morales-Arredondo, I., Esteller-Alberich, M.V., Armienta Hernández. M.A., Martínez-Florentino, T.A.K. (2018) Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico. *J Geochem Explor* 185: 93–104. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.11.006
- Morales-Casique, E., Guinzberg-Belmont, J. Ortega-Guerrero, A. (2017). Regional groundwater flow and geochemical evolution in the Amacuzac River Basin, Mexico. *Hydrogeology Journal* 24: 1873. DOI: 10.1007/s10040-016-1423
- Morell I., Pulido-Bosch A., Daniele L., Cruz J.V. (2008) Chemical and isotopic assessment in volcanic thermal waters: Cases of Ischia (Italy) and São Miguel (Azores, Portugal) *Hydrological Process* 22(22), 4386-4399.
- Morell, I. (1995). Origen del termalismo. *Geotermómetros. Algunas peculiaridades hidroquímicas de las aguas termales. III Jornada sobre Termalismo. Santa Clara (Cuba), Nov. 1995, 19 pp.*
- Mutlu, H., Güleç, N. (1998). Hydrogeochemical outline of thermal waters and geothermometry applications in Anatolia (Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 85: 495-515 DOI: 10.1016/S0377-0273(98)00068-7
- Narany T.S., Ramli M.F., Aris A.Z., Sulaiman W.N.A, Juahir H., Fakharian K. (2014). Identification of the hydrogeochemical processes in Groundwater Using Classic Integrated Geochemical Methods and Geostatistical Techniques, in Amol-Babol plain, Iran. *Scientific World Journal*. Article ID 419058 DOI:10.1155/2014/419058
- Nicholson, K. (1993) *Geothermal Fluids: chemistry and exploration techniques*. Berlin: Springer-Verlag
- Nieva, D., Nieva, R. (1987). Developments in geothermal energy in Mexico. Part twelve: a cationic geothermometer for prospecting of geothermal resources. *Heat Recov. Syst.* 7, 243–258
- NMX-AA-036-SCFI-2001- Análisis de Agua - Determinación de Acidez y Alcalinidad en Aguas Naturales, Residuales y Residuales Tratadas - Método de Prueba.
- Okan, O.O., Kalender, L., Çetindağ, B. (2018) Trace-element hydrogeochemistry of thermal waters of Karakoçan (Elazığ) and Mazgirt (Tunceli), Eastern Anatolia, Turkey, *J Geochem Explor.*, 194, 29-43, DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.07.006.
- Ormachea, M., Bhattacharya, P., Sracek, O., Ramos, O., Quintanilla, J., Bundschuh, J. (2015). Arsenic and other trace elements in the thermal springs and in cold waters from drinking water wells on the Bolivian Altiplano. *Journal of South American Earth Sciences*, 60, 10-20.
- Ortega, F., Mitre, S., Rolan, Q., Aranda, J. Moran, Z., Alanis, S., Nieto A. (1992). *Texto Explicativo del Mapa Geológico de la República Mexicana (Escala 1:2,000,000)*. UNAM-CRM, 5° Edición.
- Ortega-Gutiérrez, F., Mitre, S., Rolan, Q., Aranda, J. Moran, Z., Alanis, S., Nieto A. (1992a). *Texto Explicativo del Mapa Geológico de la República Mexicana (Escala 1:2,000,000)*. UNAM-CRM, 5° Edición.
- Ortega-Gutiérrez, F., Mitre, S., Rolan, Q., Aranda, J. Moran, Z., Alanis, S. Nieto A. (1992b). *Carta Geológica de la República Mexicana (Escala 1:2,000,000)*: Universidad Nacional Autónoma de México.

- Ortega-Gutiérrez, F., Mitre-Salazar, L.M., Roldán-Quintana, J., Aranda-Gómez, J.J., Morán-Zenteno, D., Alaniz-Álvarez, S.A. Nieto-Samaniego, A.N., 1992. Carta geológica de la República Mexicana. 1:2,000,000. Instituto de Geología, UNAM.
- Osborn, S. G., McIntosh, J. C. (2010). Chemical and isotopic tracers of the contribution of microbial gas in Devonian organic-rich shales and reservoir sandstones, northern Appalachian Basin. *Applied Geochemistry*, 456-471.
- Oyuntsetseg, D., Ganchimeg, D., Minjigmaa, A., Ueda, A. Kusakabe, M. (2015). Isotopic and chemical studies of hot and cold springs in western part of Khangai Mountain region, Mongolia, for geothermal exploration. *Geothermics*, 53, 488-497
- Pacheco-Acosta, M.A., Viera-Revelo, L.S. (2015) Metodología geoquímica aplicada a fluidos geotermales. Bachelor Thesis, Universidad de El Salvador.
- Pang, Z.H., Reed, M. (1998) Theoretical Chemical Thermometry on Geothermal Waters: Problems and Methods, *Geochemical and Cosmochimical Acta.*, 62(6),1083-1091
- Paredes, T. J. (2014). Gestión de recursos hídricos termales aplicando lógica difusa. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ingeniería, Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA).
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., Available only at [pubs.usgs.gov/tm/06/a43](http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43).
- Pasvanoglu, S. (2013). Hydrogeochemistry of thermal and mineralized waters in the Diyadin (Ağrı) area, Eastern Turkey. *Applied Geochemistry* 38, 70–81.
- Pasvanoğlu, S., Çelik, M. (2018) A conceptual model for groundwater flow and geochemical evolution of thermal fluids at the Kızılcahamam geothermal area, Galatian volcanic Province, *Geothermics*, 71, 88-107, DOI: 10.1016/j.geothermics.2017.08.012.
- Pasvanoglu, S., Gültekin, F. (2012). Hydrogeochemical study of the Terme and Karakurt thermal and mineralized waters from Kirs,ehir Area, central Turkey. *Environmental Earth Sciences*, 66: 169-182.
- Peiffer, L., Taran, Y.A., Lounejeva, E. Solís-Pichardo, G. Rouwet, D., Bernard-Romero, R.A. (2011) Tracing thermal aquifers of El Chichón volcano–hydrothermal system (México) with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , Ca/Sr and REE, *J Volcanol Geotherm Re.*, 205(3–4),55-66. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2011.06.004
- Pérez-Martínez, I., Villanueva-Estrada, R.E. Cardona-Benavides, A., Rodríguez-Díaz, A.A., Rodríguez-Salazar, M.T., Guadalupe, J. (2020) Hydrogeochemical reconnaissance of the Atotonilco el Alto-Santa Rita geothermal system in the northeastern Chapala graben in Mexico, *Geothermics*, 83, 101733, DOI: 10.1016/j.geothermics.2019.101733.
- Plan de Desarrollo Municipal de Ixtapan de la Sal (PDMIS). (2006). Gobierno del Estado de México. H. Ayuntamiento de Ixtapan de la Sal 2006-2009
- Plan de Desarrollo Municipal de Ixtapan del Oro (PDMIO). (2013) Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Ixtapan del Oro 2013-2015
- Plan de Desarrollo Municipal de Ixtapan del Oro (PDMIO). (2016) Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Ixtapan del Oro 2016-2018
- Plan de Desarrollo Municipal de Sultepec (PDMS). (2006). Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Sultepec 2006-2009.
- Plan de Desarrollo Municipal de Sultepec (PDMS). (2016). Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Sultepec 2016-2018.

- Plan de Desarrollo Municipal de Tejupilco (PDMT). (2013) Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Tejupilco 2013-2015.
- Plan de Desarrollo Municipal de Temascalcingo (PDMTM). (2016). Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Temascalcingo 2016-2018.
- Plan de Desarrollo Urbano Municipal de Apaxco (PDUMA). (2003). Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Apaxco.
- Plan de Desarrollo Urbano Municipal de Temascalcingo (PDUMTM). (2005). Gobierno del Estado de México, H. Ayuntamiento de Temascalcingo. Modificación
- Planer-Friedrich, B., London, J., Blainemccleskey, R., Nordstrom, DK. Wallschlager, D. (2007). Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: determination, preservation, and geochemical importance. *Environmental Sciences and Technology*. 41:5245–5251.
- Pope, L.A., Hajash, A., Popp, R.K., (1987). An experimental investigation of the quartz, Na-K, Na-K-Ca geothermometers and the effects of fluid composition. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 31(1-2), 151-161.
- Powell, T.; Cumming, W. (2010). Spreadsheets for geothermal water and gas Ggeochemistry. Thirty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 1-3, 2010. SGP-TR-188 (<https://pangea.stanford.edu/ERE/pdf/IGAstandard/SGW/2010/powell.pdf>)
- Programml y Kenya Electricity Generating, Kenya, 1-22 November, 2009.
- Prol-Ledesma, R., Morán-Zenteno D. (2019). Heat flow and geothermal provinces in Mexico. *Geothermics* 78, 183-200. DOI: 10.1016/j.geothermics.2018.12.009
- Ramos-Leal J.A., Durazo J., González-Moran T., Juárez Sánchez F., Cortés-Silva A., Johannesson K.H. (2007). Evidencias hidrogeoquímicas de mezcla de flujos regionales en el acuífero de La Muralla, Guanajuato. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 24(3), 293-305.
- Rman, N. (2016). Hydrogeochemical and isotopic tracers for identification of seasonal and long-term over-exploitation of the Pleistocene thermal waters. *188(4):242*
- Roldán-Quintana, J., Aguirre-Díaz, G. de J., Rodríguez-Castañeda, J. L. (2011). Depósito de avalancha de escombros del volcán Temascalcingo en el graben de Acambay, Estado de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 28(1), 118-131.
- Rolker, J., Schill, E., Stober, I., Schneider, J., Neumann, T. Kohl T. (2015). Hydrochemical characterisation of a major central European heat flux anomaly: the Burchau geothermal spring system, Southern Black Forest, Germany. *Geothermal Energy a Springer Open Journal* 3:5
- Sánchez, L. (2000). Hidrogeoquímica del sistema hidrotermal "San Diego de los Baños - Bermejales", Pinar del Río. Tesis de Maestría. La Habana, Cuba.
- Sanliyuksel D., Baba A. (2011). Hydrogeochemical and Isotopic composition of a low-temperature geothermal source in northwest Turkey: case study of Kirkgecit geothermal area. *Environmental Earth Science*, 62 (3), 529-540.
- Schoeller, H. (1962). *Les eaux souterraines*. Ed. Masson. Paris.
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2006). Carta geológico-minera y geoquímica Tejupico E14-A57, Escala 1:50,000. Subdirección de geología, Gerencia de Geología y Geoquímica.
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2011). Texto explicativo de la carta geológico-minera y geoquímica Ixtapan de la Sal E14-A52, Escala 1:50,000 Estado de México y Guerrero. Subdirección de geología, Gerencia de Geología y Geoquímica
- SGM Servicio Geológico Mexicano (2010). Carta geológico-minera y geoquímica Villa de Allende E14-A36, Escala 1:50,000. Subdirección de Geología, Gerencia de Geología y Geoquímica.

- Siebe, C., Goff, F., Armienta, M.A., Counce, D., Poreda, R., Chipera, S. (2007). Geology and hydrochemistry of the Jungapeo CO<sub>2</sub>-rich thermal springs, State of Michoacan, Mexico. *J Volcanol Geotherm Re.* 163(1-4),1-33 DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2007.03.008
- Skopljak, F. Vlahovic, T. (2012). The origin of mineral waters in Kiseljak near Sarajevo, Bosnia. *Environ Earth Sci*, 66, 809–822.
- Smedley PL, Kinniburgh DG (2002) A review of the source,behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem* 17:517–568. doi:10.1016/S0883-2927(02)00018-5
- SPP (1981). *Síntesis Geográfica del Estado de México*. México. ISBN968-809-250-2
- Torres, V., Arellano, V., Barragán, R.M., González, E., Herrera, J.J., Santoyo, E., Venegas, S. (1993) *Geotermia en México: Universidad Nacional Autónoma de México, Coordinación de la Investigación Científica, Programa Universitario de Energía, México*.
- Truesdell, A. H. (1991). Effects of physical process on geothermal fluids. En: *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development*. Roma: UNITAR/UNDP Centre of Small Energy Resources, pp. 71-92.
- Truesdell, A.H. (1976) GEOTHERM, a geothermometric computer program for hot spring systems. In: *Proceedings of Second U.N. Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources 1975*, San Francisco, CA, USA, pp. 831–836
- Truesdell, A.H., Fournier, R.O. (1976). Calculations of deep temperatures in geothermal systems from the chemistry of boiling spring waters of mixed origin, in *Proceedings of the 2nd United Nations Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources*, San Francisco, CA, USA 1, 837-844.
- Ünsal, N., Celik, M.,Murathan, A. (2003). Hydrochemical and isotopic properties of the mineralized thermal waters of Kirsehir Province, Turkey. *Journal of the Geological Society of India* 62 (4), 455-464.
- Urbani, F. (1991). Fuentes de aguas termales en Venezuela. *Geotermia*, 2, 2-3.
- Valenzuela, I., Ramírez-Hernández, J. y Palomares, R. (2013) *Composición Isotópica del Agua Subterránea y su Relación con la Salinidad en el Valle de San Luis Río Colorado en Sonora, México. Composición Isotópica del Agua Subterránea y su Relación con la Salinidad. Información Tecnológica Vol. 24 N° 2*.
- Vélez, M., Otálvaro, D., Navarro, L. (2014). *Guía metodológica para la formulación de planes de manejo ambiental de acuíferos*. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Colombia.
- Verma SP, Pandarinath K, Santoyo E. (2008) SolGeo: a new computer program for solute geothermometers and its application to Mexican geothermal fields. *Geothermics* 37(6):597–621.
- Verma, S.P. (2000) revised quartz solubility temperature dependence equation along the water-vapor saturation curve. *Proceedings World Geothermal Congress 2000*. Kyushu - Tohoku, Japan, May 28 - June 10, 2000
- Verma, S.P., Santoyo E. (1997). New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO<sub>2</sub> geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 79(1-2), 9-23.
- Viggiano-Guerra, J.C., Gutierrez-Negrin, L.C.A. (2003) Hydrothermal flow regime at the Araro, Michoacan, Mexico, geothermal zone | [Régimen de flujo hidrotermal en la zona geotérmica de Araró, Michoacán, México] *Ingeniería Hidráulica en México* 18(1), 39-53
- Viggiano-Guerra, J.C., Gutiérrez-Negrín, L.C.A. (2007) Petrographic study and preliminary conceptual model of the Ixtlán de los Hervores geothermal zone, Michoacán, Mexico | [Estudio petrográfico y modelo conceptual preliminar de la zona geotérmica de Ixtlán de los Hervores, Michoacán México] *Ingeniería Hidráulica en México* 22(4), 61-73
- Younger, P.L. (2007). *Groundwater in the environment: An introduction*. London. Blackwell Publishing

Zheng, X., Armannsson, H., Li, Y. y Qui, H. (2002). Chemical equilibria of thermal waters for the application of geothermometers from the Guanzhong basic, China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 113(1-2), 119-127.