



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EVALUACIÓN DEL CAMBIO EN LA HIDROGEOQUÍMICA E ISOTOPIA
DEL MANANTIAL TERMAL DE IXTAPAN DE LA SAL Y SUS POSIBLES
IMPLICACIONES EN EL USO DEL AGUA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A :

ARIADNA CAMILA SALGADO ALBITER

TUTORA:

M. C. PRISCILA MEDINA ORTEGA



CD. MX. 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo formó parte del proyecto:

“Manejo de la recarga de agua subterránea para contribuir a la sostenibilidad del abastecimiento de agua potable a la Ciudad de México” con clave IN106421 que es desarrollado en el Instituto de Geología, UNAM financiado por el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT).

Coordinador: Dr. Óscar Arnoldo Escolero Fuentes

Se agradece al Laboratorio de Cromatografía de Líquidos – LANGEM, Instituto de Geología, UNAM, y a la Dra. Olivia Zamora Martínez por el uso de sus instalaciones, equipos y materiales para llevar a cabo el desarrollo de la parte experimental del presente trabajo.

A mi mamá, por tu gran amor y fortaleza

*A mi papá, por siempre apoyarme
y motivarme a ser mejor*

*A mis hermanas, por amarme
incondicionalmente*

*A Aldo, por escucharme y
hacerme creer que soy capaz*

A mis amigas

*Al Dr. Oscar Escolero, por todas
sus enseñanzas como maestro de vida*

*A la vida y a Dios, por permitirme tener
la fuerza y salud para completar este trabajo*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutora, la M. C. Priscila Medina Ortega, por siempre estar al pendiente de la realización de este trabajo, por tener el tiempo de resolver mis dudas, por sus consejos y contribuciones a mi formación.

Agradezco a la Dra. Selene Olea Olea, por sus consejos, por creer en mis capacidades y reforzar la confianza en mí misma.

Agradezco al Dr. Óscar Escolero, por incluirme en su grupo de trabajo, por impulsar mi curiosidad y enseñarme que la Hidrogeología es un mundo maravilloso.

Agradezco a la Dra. Olivia Zamora Martínez por la determinación de aniones y cationes mayores por medio de cromatografía de iónica en muestras de agua del manantial termal de Ixtapan de la Sal.

Agradezco al Dr. Eric Morales, Dra. Lucy Mora y Dr. José Luis Arce por su aporte de comentarios con el fin de mejorar el presente trabajo.

Agradezco a la M. en C. Zaida y a la Lic. Susy, por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis.

Agradezco al Dr. Ivvan Valdez y al Dr. Jorge Paredes, por reconocer mis logros y tener mucha paciencia conmigo.

CONTENIDO

CAPÍTULO 1	1
INTRODUCCIÓN	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 OBJETIVOS	1
1.3 ANTECEDENTES	2
1.3.1 Agua termal con fines terapéuticos en el mundo	2
1.3.2 Agua termal en México	2
1.3.3 Manantiales termales de Ixtapan de la Sal	3
CAPÍTULO 2	6
GENERALIDADES DE LA ZONA DE ESTUDIO	6
2.1 LOCALIZACIÓN	6
2.2 CLIMATOLOGÍA.....	6
2.3 FISIOGRAFÍA.....	7
2.4 AGUAS SUPERFICIALES Y MANANTIALES	8
2.5 MARCO GEOLÓGICO.....	9
2.5.1 Geología Regional	9
2.5.2 Geología local de Ixtapan de la Sal.....	10
2.6 ESTRATIGRAFÍA.....	11
2.7 HIDROGEOLOGÍA	14
2.7.1 Sistema regional de aguas subterráneas (SIRAS)	14
2.7.2 Tipo de acuífero	14
2.7.2 Piezometría	15
2.7.3 Parámetros hidráulicos	16
2.7.4 Aprovechamiento	16
2.7.5 Disponibilidad	16
CAPÍTULO 3	17
MARCO TEÓRICO	17
3.1 AGUA SUBTERRÁNEA.....	17
3.2 ORIGEN Y OCURRENCIA DEL AGUA SUBTERRÁNEA	17
3.2.1 Evolución hidrogeoquímica	18
3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL AGUA SUBTERRÁNEA.....	19
3.4 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA.....	19

3.5 PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS.....	23
3.5.2 Disolución y precipitación.....	23
3.5.3. Sorción.....	24
3.5.4 Intercambio iónico.....	24
3.6 MANANTIALES TERMALES.....	25
3.6.1 Alteración hidrotermal.....	26
3.7 AGUAS TERMALES MEDICINALES.....	27
3.7.1 Clasificación de las aguas minerales y termales para fines terapéuticos.....	27
3.8 GRÁFICOS HIDROGEOQUÍMICOS.....	29
3.8.1 Diagrama de Piper.....	29
3.8.2 Diagrama de Schoeller.....	30
3.6.3 Diagramas de dispersión y relaciones iónicas.....	31
CAPÍTULO 4.....	33
METODOLOGÍA.....	33
4.1 OBTENCIÓN DE DATOS HISTÓRICOS.....	33
4.2 TRABAJO DE CAMPO.....	33
4.3 OBTENCIÓN DE MUESTRAS.....	33
4.4 MEDICIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS.....	35
4.5 ANÁLISIS DE LABORATORIO.....	37
4.5.1 Métodos analíticos.....	37
4.5.2 Límites de detección y cuantificación.....	38
4.5.3 Validación de análisis en el laboratorio.....	39
4.6 COMPARACIÓN CON DATOS HISTÓRICOS.....	40
4.7 CÁLCULO DE LA ALTURA MEDIA DE RECARGA.....	40
4.8 CORRECCIÓN PARA DATACIÓN CON C-14.....	41
4.9 GRÁFICAS Y DIAGRAMAS HIDROGEOQUÍMICOS.....	42
CAPÍTULO 5.....	43
RESULTADOS.....	43
5.1 ANÁLISIS HIDROGEOQUÍMICO E ISOTÓPICO.....	43
5.1.2 Parámetros fisicoquímicos.....	43
5.1.3 Iones mayores y elementos traza.....	44
5.1.4 Comparación con datos históricos.....	45
5.2 DATACIÓN CON TRITIO.....	52
5.3 ESTIMACIÓN DE LA ALTURA DE RECARGA.....	53

5.4 CÁLCULO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA CON DATACIÓN DE C-14.....	54
5.5 CLASIFICACIÓN PARA AGUAS TERMALES Y MINERALES	55
CAPÍTULO 6.....	57
DISCUSIÓN.....	57
6.1 HIDROGEOQUÍMICA DEL MANANTIAL TERMAL DE IXTAPAN DE LA SAL	57
6.2 ESTIMACIÓN DE LA ALTURA DE RECARGA.....	62
6.3 TIEMPO DE RESIDENCIA	64
6.4 IMPLICACIONES EN EL USO DEL AGUA.....	65
CAPÍTULO 7.....	68
CONCLUSIONES.....	68
7.1 RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA.....	71
ANEXO 1.....	81
ANEXO 2	83

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Modelo conceptual del Sistema Hidrotermal de Ixtapan de la Sal. Tomado de Juan-Pérez (1994).	4
Figura 2. Modelo conceptual del sistema hidrotermal de Ixtapan de la Sal. Tomado de Esteller et al., 2019.	5
Figura 3. Localización de la zona de estudio.	6
Figura 4. Provincias y subprovincias fisiográficas presentes en la zona de estudio (INEGI, 2001).	8
Figura 5. Esgurrimientos superficiales en la zona de estudio (INEGI, 2019).	9
Figura 6. Geología cercana a la zona de estudio. Información de la carta geológica-minera E14-A57 del SGM (2015).	10
Figura 7. Cortes geológicos de la carta geológica-minera E14-A57.	11
Figura 8. Columna estratigráfica de Ixtapan de la Sal. Modificada de SGM (2015).	13
Figura 9. SIRAS. (Escolero, 2018)	14
Figura 10. Flujo de la Elevación del Nivel Estático (ENE) en el acuífero de Tenancingo (CONAGUA, 2018).	15
Figura 11. Secuencia de Chebotarev (1955). Tomado de Freeze & Cherry (1979).	18
Figura 12. Línea meteórica mundial (GMWL) desarrollada por Craig (1961b). Tomada de Clark & Fritz (1997).	20
Figura 13. Diagrama de Han & Plummer. Tomado de Han & Plummer (2016).	22
Figura 14. Representación de procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico. Tomado de Appelo & Postma (2005).	25
Figura 15. Diagrama trilineal de Piper (1944). Obtenido de Rao (1998).	29
Figura 16. Clasificación de tipos de aguas en el diagrama de Piper. Obtenida de Piper (1944).	30
Figura 17. Diagrama de Schoeller. Tomado de Juan-Pérez (1994).	31
Figura 18. Esquema para explicar origen de Cl y B según relación iónica molar. Tomada de Arnórsson & Andrésdóttir (1995).	32
Figura 19. Entrada al manantial termal del Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal.	34
Figura 20. Personal de campo entrando al manantial (izquierda) y tinaja en donde desemboca (derecha).	34
Figura 21. Salida del punto M2 a la piscina del Balneario Municipal.	35

Figura 22. Toma de datos fisicoquímicos con sonda (izquierda) y llenado de botellas para análisis en laboratorio (derecha).	35
Figura 23. Balance iónico de las muestras M1 y M2.....	44
Figura 24. Diagrama de Piper de los datos históricos del manantial termal de Ixtapan de la Sal.	46
Figura 25. Diagrama de Schoeller con la variación de los iones mayores (1989-2022).....	47
Figura 26. Diagrama de Schoeller con la variación de los elementos traza (2014-2022).....	47
Figura 27. Diagrama de dispersión de Na ⁺ vs Cl en mEq/L.	48
Figura 28. Variación de la relación iónica Na/Ca desde 1989 al 2022.	49
Figura 29. Diagrama de dispersión para indicar proceso de intercambio iónico.	49
Figura 30. Diagrama de dispersión de HCO ₃ ⁻ vs Ca ²⁺ en mEq/L.....	50
Figura 31. Diagrama bivariado de HCO ₃ ⁻ vs Ca ²⁺ + Mg ²⁺ en mEq/L.	50
Figura 32. Diagrama de dispersión de HCO ₃ ⁻ vs SiO ₂	51
Figura 33. Diagrama de dispersión de Li vs B.	51
Figura 34. Diagrama de dispersión Cl vs B y relaciones iónicas molares de Cl/B.....	52
Figura 35. Composición isotópica de δ ¹⁸ O y δ ² H desde 1984 al 2022 con respecto a la GMWL y RMWL.	52
Figura 36. Modelo conceptual desarrollado a partir del cálculo de altura de recarga. Modificado de Esteller et al., 2019 y SGM (2015).	54
Figura 37. Diagrama de Han & Plummer con muestras M1 y M2.	55

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Equipo de medición utilizado para cada parámetro fisicoquímico.	35
Tabla 2. Límites de detección y cuantificación del método LANGEM-PT-LCL-02.	38
Tabla 3. Límites de detección y cuantificación del método ICP-OES para análisis de elementos traza.	38
Tabla 4. Rangos y límites de detección del método AMS e IRMS para obtención de isótopos estables y C-14.	39
Tabla 5. Valores utilizados para los puntos A, A ₁ , A ₂ , O y M del diagrama de Han & Plummer (2016).	42
Tabla 6. Resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos con la sonda multiparamétrica HI 98914 Hanna ®.	43
Tabla 7. Concentración en mg/L de los iones mayores de las muestras M ₁ y M ₂	44
Tabla 8. Concentración en mg/L de los elementos traza de las muestras M ₁ y M ₂	44
Tabla 9. Estimación de la altura media de recarga en msnm según la ecuación de Cortés & Durazo (2001) y Febrilet et al., 1987.	53
Tabla 10. Composición isotópica de ¹⁴ C y δ ¹³ C, y edad aparente de las muestras M ₁ y M ₂	54
Tabla 11. Estimación de actividad inicial de ¹⁴ C y tiempo de residencia calculada con los modelos IAEA y Pearson.	55
Tabla 12. Clasificación del manantial termal de Ixtapan de la Sal para fines terapéuticos.	56

RESUMEN

En Ixtapan de la Sal se encuentra un manantial termal con temperaturas de entre 35-40 °C con alta mineralización que actualmente se aprovecha para fines terapéuticos y recreativos. Este se encuentra sobre rocas carbonatadas y volcánicas a ~30 km al sur del Nevado de Toluca.

Con el fin de monitorear la variación química del manantial y divulgar su calidad para su aprovechamiento adecuado, se reunieron datos isotópicos e hidrogeoquímicos del manantial termal de 1984, 1989, 2014 y 2015; y en 2022 se recolectaron muestras para análisis de iones mayores, elementos traza, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H y C-14. A partir de estos datos se estudió la variación histórica y las interacciones agua-roca que dan lugar al manantial con diagramas hidrogeoquímicos, dispersión y relaciones iónicas; asimismo, se calculó la altura de recarga, se aplicó el modelo de Han & Plummer para corrección de C-14 y se generó un nuevo modelo conceptual del sistema hidrogeológico. Por último, se relacionó la química del manantial con sus implicaciones en el uso terapéutico y recreacional.

Según el estudio histórico de la hidrogeoquímica, el manantial ha mantenido una facie química clorurada-sódica con alto contenido de HCO_3^- y SO_4^{2-} . Los diagramas de dispersión sugieren que el origen de la facie química se le atribuye a un sistema hidrotermal evolucionado en donde existe la meteorización de silicatos e intercambio iónico, además de interacción con rocas ígneas (granodiorita y riolita) lo que aporta concentraciones importantes de SiO_2 , B, Li y As. Asimismo, el manantial se encuentra también dominado por interacciones con minerales como la calcita (CaCO_3), dolomita y/o posiblemente anhidrita, vinculadas con aguas de menor tiempo de residencia.

Por otra parte, el agua del manantial es de origen meteórico premoderno cuya recarga tuvo lugar en las múltiples fracturas de las faldas del Nevado de Toluca. Asimismo, su tiempo de residencia no fue conclusivo a causa del gran enriquecimiento de $\delta^{13}\text{C}$ y posible aporte de CO_2 endógeno.

Por último, el uso terapéutico del manantial se le atribuye a la alta mineralización del agua que es coadyuvante para enfermedades de la piel, ginecológicas, inflamatorias y cardiovasculares, aunque el alto contenido de As limita su aprovechamiento.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

A lo largo del trayecto del agua subterránea en el subsuelo, esta puede llegar a infiltrarse a ciertas profundidades en donde puede coexistir con cuerpos emisores de calor relacionados a procesos de subducción, rifts continentales o vulcanismo. Esta interacción le puede otorgar al agua subterránea grandes temperaturas, alta mineralización, gases disueltos y metales pesados como el arsénico (As), plomo (Pb), manganeso (Mn), cromo (Cr) o cadmio (Cd) denominándose en muchos casos “aguas termales”.

Las aguas termales, además de ser utilizadas para generación de energía, han sido utilizadas para fines sanitarios y de recreación en diversas partes del mundo a causa de su temperatura y alta mineralización ya que se le han otorgado popular y científicamente beneficios terapéuticos. Sin embargo, la presencia de metales pesados puede llegar a ser perjudicial para la salud por lo que es de relevancia la caracterización hidrogeoquímica y monitoreo continuo de las aguas termales utilizadas para este fin.

En particular, Ixtapan de la Sal es un destino muy popular entre los turistas que buscan beneficios de las aguas termales por lo que es de vital importancia asegurar su calidad a través del estudio de su variación química a través de los años, con el fin de mantener sus fines turísticos y terapéuticos.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es estudiar el cambio en la hidrogeoquímica e isotopía de las aguas termales de Ixtapan de la Sal desde 1984 al 2022 y evaluar sus posibles implicaciones en el uso actual del agua.

En el desarrollo del trabajo se pretende cubrir los siguientes objetivos particulares:

- Caracterizar y evaluar el cambio en la química e isotopía del manantial termal de Ixtapan de la Sal con datos disponibles (1984 al 2022).
- Describir principales interacciones agua-roca y relación entre componentes mayoritarios y minoritarios a partir del estudio histórico del manantial termal.
- Relacionar la hidrogeoquímica del manantial termal y su posible cambio con los usos predominantes del agua en Ixtapan de la Sal.

1.3 ANTECEDENTES

1.3.1 Agua termal con fines terapéuticos en el mundo

Históricamente, al agua termal ha sido de gran importancia para las civilizaciones humanas ya que es frecuentemente relacionada con el descanso, la curación, rehabilitación y la religión, así como también con el poder político y económico.

Diversas civilizaciones antiguas como los griegos, romanos, celtas y dacios atribuían las propiedades curativas de las aguas termales a entes divinos y frecuentemente construían templos o ciudades cercanos a los manantiales termales (Albu et al. 1997). Una de las ciudades más importantes es Bath, se encuentra en el suroeste de Inglaterra y fue fundada en el siglo I d.C por los romanos como un spa termal. Bath es uno de los destinos termales más visitado del mundo y es reconocido por la UNESCO como Patrimonio de la Humanidad.

Asimismo, muchos países en Europa, Medio Oriente y Asia ofrecen sus aguas termales para el uso recreacional y como tratamiento para la rejuvenación, dolores musculares o de articulaciones, enfermedades neurológicas, respiratorias, osteoarticulares y de la piel, condiciones ginecológicas, así también como síntomas relacionados a enfermedades crónicas (Serbulea & Payyappallimana, 2012). Actualmente existen ciencias como la balneología que estudia los efectos curativos de las aguas termales naturales y su uso en el tratamiento de enfermedades (Gutenbrunner et al. 1998). A su vez, se han desarrollado diversas líneas de investigación y análisis en torno al agua termal como el medicinal o terapéutico, el hidrológico y geotérmico, sostenibilidad y gestión, así también como el cultural y turístico.

1.3.2 Agua termal en México

México es uno de los países con mayor potencial en la generación de energía geotérmica debido a que contiene numerosas regiones con manifestaciones termales. En México existen

alrededor de 545 regiones geotérmicas los cuales en gran parte son utilizados para fines turísticos y terapéuticos (Pantoja & Caballero, 2000).

Lo anterior es sustentado por la numerosa cantidad de balnearios termales que existen alrededor del Eje Neovolcánico Transversal donde su uso terapéutico y recreativo data desde tiempos prehispánicos. Actualmente, el turismo de aguas termales en México está en constante crecimiento debido a la transformación y cambio cultural de la sociedad mexicana en donde existe un deseo del cuidado de la salud y la naturaleza (Gracia, 2016).

1.3.3 Manantiales termales de Ixtapan de la Sal

Por su parte, Ixtapan de la Sal es una de las regiones hidrotermales más estudiadas en el Estado de México y a su vez, es uno de los tres destinos turísticos más visitados del mismo. El turismo en Ixtapan de la Sal está orientado a la salud debido al uso de los manantiales termales (Martínez-Florentino, 2020; González, 2004). Actualmente se pueden encontrar dos balnearios con aguas termales: Parque Acuático Ixtapan y Balneario Municipal “El Bañito”.

Se han realizado diversos estudios entorno a la zona de Ixtapan de la Sal los cuales incluyen el de Juan-Perez (1994), Martínez-Florentino et al., 2019, CONAGUA (2010) y Esteller et al., 2019.

Juan-Perez (1994) caracteriza por primera vez el agua del manantial de Ixtapan de la Sal como hipertermal, tipo clorurada-sódica ($\text{Cl}^- - \text{Na}^+$) y con concentraciones anormales de litio (Li) (16 mg/L). Menciona que el aporte principal del manantial proviene de un flujo subterráneo regional profundo en contacto con un cuerpo ígneo ácido donde la recarga está controlada por el sistema de fallas San Miguel de Allende-Taxco que limitan la zona al oriente y poniente, con un enriquecimiento posterior de bicarbonatos (HCO_3^-) y calcio (Ca^{2+}) debido a las rocas carbonatadas. Por último, deduce que la temperatura donde se origina el agua termal rebasa los 150°C y que su ascenso debe ser rápido para tener altas temperaturas en la superficie. Asimismo, el autor presenta un modelo conceptual en donde se propone una fuente de calor de origen ígneo en donde el agua asciende por las múltiples fallas y fracturas en la zona (Figura 1).

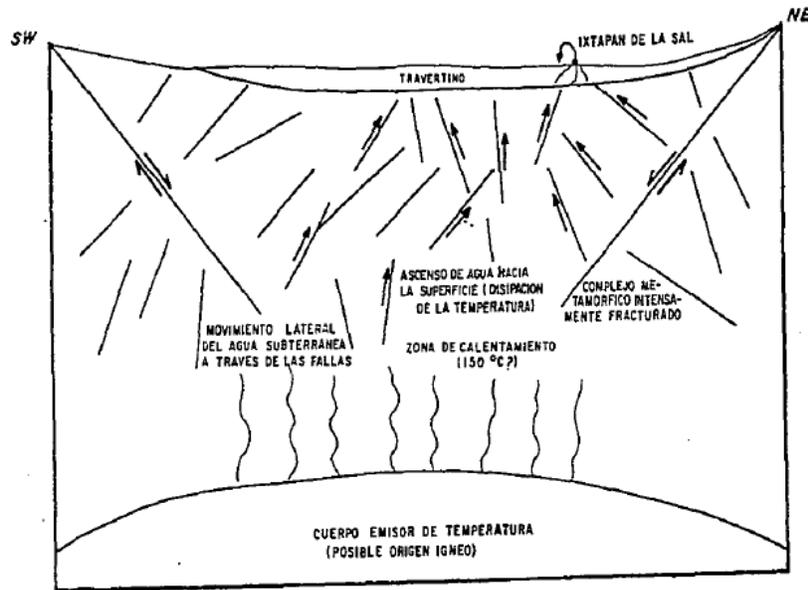


Figura 1. Modelo conceptual del Sistema Hidrotermal de Ixtapan de la Sal. Tomado de Juan-Pérez (1994).

Posteriormente, CONAGUA (2010) realizó un informe técnico de la disponibilidad del acuífero de Tenancingo, en el cual los manantiales termales de Ixtapan de la Sal forman parte. Se identificó que la recarga de los principales acuíferos ocurre por la infiltración del agua de lluvia en las sierras altas en donde afloran rocas volcánicas y agua subterránea proveniente de estas zonas. Se identificaron tres componentes de flujo: un flujo local caracterizado por aguas bicarbonatadas-cálcicas ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$) poco evolucionadas, tres flujos intermedios caracterizados por bicarbonatada-mixta y clorurada-sulfatada-sódica ($\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{Na}^+$) los cuales tienen mayor concentración de sales y un flujo regional representado por los manantiales termales con agua tipo clorurada-sódica y conductividades mayores a los 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

A continuación, Martínez-Florentino et al., 2019 aplicaron herramientas de hidrogeoquímica, isotopía y geotermometría en los manantiales termales de Tenancingo e Ixtapan de la Sal.

A partir de la hidrogeoquímica, los manantiales termales fueron clasificados como clorurados sódicos y como aguas evolucionadas. Se identificó sobresaturación de calcita, dolomita y cuarzo con índices de saturación que coinciden con la presencia de rocas carbonatadas en la superficie (travertino). Además, los autores sugirieron que las altas concentraciones de STD, cloruros (Cl^-), boro (B) y Li provienen de salmueras geotérmicas con un reservorio de temperaturas de entre 90 y 130 °C; además, se indica la posibilidad de que la química y

temperatura de los manantiales termales se atribuyan a un proceso de mezcla con agua HCO_3^- - Ca^{2+} y enfriamiento en el ascenso del fluido hidrotermal. Asimismo, identificaron un enriquecimiento en los valores de $\delta^{18}\text{O}$ atribuidos al intercambio isotópico con la roca encajonante a altas temperaturas o a la mezcla con agua meteórica en la superficie.

Por último, Esteller et al., 2019 publicó un artículo sobre los procesos de mezcla entre aguas termales y no termales en Ixtapan de la Sal- Tonicaco y sus afectaciones en la calidad del agua. Los autores identificaron que los manantiales no termales poseen una composición intermedia entre los flujos más locales (Ca-Mg-HCO_3) y los manantiales termales (Na-Ca-Cl-HCO_3). Los autores reafirmaron que el agua termal en Ixtapan de la Sal se origina de un flujo regional que se infiltra a través de formaciones carbonatadas, metamórficas y volcánicas hasta llegar a cierta profundidad donde el agua es calentada y enriquecida con Li, B y As por una fuente ígnea para después ascender a la superficie a través de fallas (Figura 2).

Además, Esteller et al., 2019 documenta que el agua superficial y los manantiales no termales se presentan mezclados con los termales en un 11% lo cual afecta su calidad para consumo humano rebasando límites permisibles en el sodio (Na^+), Cl^- , sulfatos (SO_4^{2-}), As, hierro (Fe) y Mn.

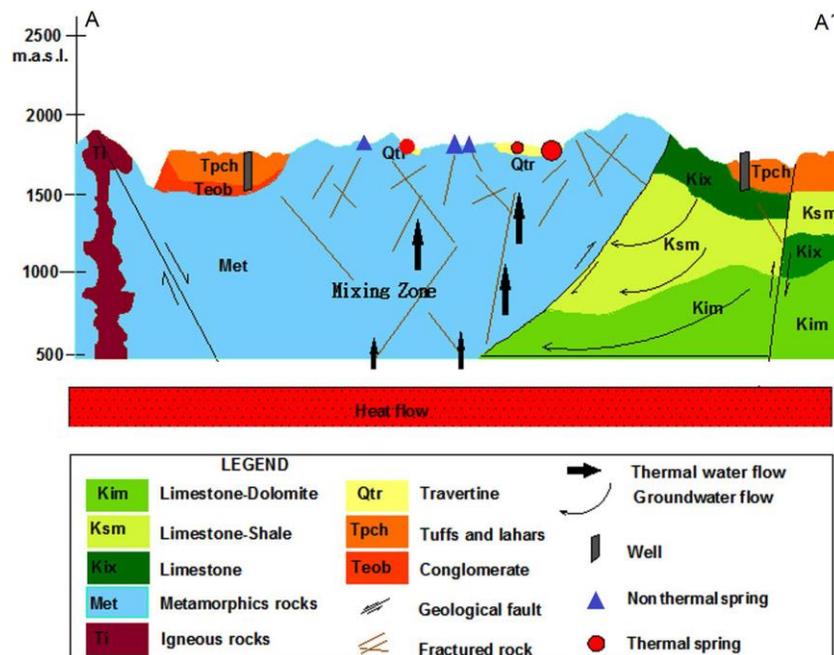


Figura 2. Modelo conceptual del sistema hidrotermal de Ixtapan de la Sal. Tomado de Esteller et al., 2019.

CAPÍTULO 2

GENERALIDADES DE LA ZONA DE ESTUDIO

2.1 LOCALIZACIÓN

El balneario municipal de Ixtapan de la Sal se encuentra en el municipio Ixtapan de la Sal perteneciente al Estado de México. El municipio se encuentra a una altitud de 1800 msnm y colinda al norte con los municipios de Villa Guerrero y Tenancingo, al sur con Tonalico, al oeste con Zumpahuacán y al este con Coatepec Harinas. Asimismo, se localiza a aproximadamente 30 km al sur del Nevado de Toluca.

El balneario de aguas termales se encuentra en la latitud $18^{\circ} 50' 36.49''$ N y longitud $99^{\circ} 40' 35.18''$ W.

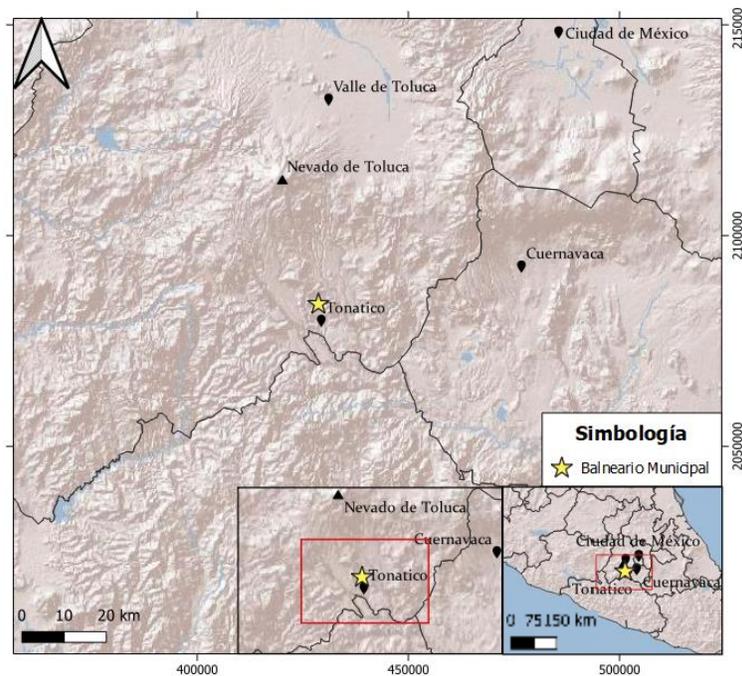


Figura 3. Localización de la zona de estudio.

2.2 CLIMATOLOGÍA

En el municipio de Ixtapan de la Sal se identifican dos tipos de clima según la Clasificación de Köppen modificada por Enriqueta García (1964): C(w2) y (A)C(w1).

El clima C(w2) es de tipo templado, subhúmedo con temperaturas medias anuales entre 12 y 18 °C y lluvias en verano con una precipitación anual de 200 a 1800 mm. Por otro lado, el clima (A)C(w1) es de tipo semicálido subhúmedo con temperatura media anual mayor a 18 °C y con precipitación anual entre 500 y 2500 mm.

Según los estadísticos de las normales climatológicas de 1951-2010 de la estación 15180 “Las Animas” ubicada al sureste de la zona conurbada de Ixtapan de la Sal, se registró una temperatura media normal de 19 °C con una precipitación media anual de 913.4 mm.

2.3 FISIOGRAFÍA

La zona de estudio se encuentra al sur de la provincia fisiográfica Eje Neovolcánico y de la subprovincia Lagos y Volcanes de Anáhuac y dentro de la provincia de la Sierra Madre del Sur y subprovincia Sierras y Valles Guerrerenses.

El Eje Neovolcánico Transversal (ENT) es un arco continental de 1200 km de composición andesítica-dacítica que se extiende desde el Volcán de Colima en el este de México hasta el Cofre de Perote y Pico de Orizaba cercanos al Golfo de México (Yarza de De la Torre, 2003; García-Palomo et al. 2002). El origen de este arco volcánico continental se le atribuye a la subducción de las placas de Cocos y Rivera en la placa de Norteamérica.

A su vez, la Sierra Madre del Sur se extiende desde el norte de Jalisco y Colima hasta el Istmo de Tehuantepec en el oriente de Oaxaca. Esta provincia está formada por rocas plutónicas y volcánicas terciarias que afloran al sur de el ENT, las cuales se originaron por episodios volcánicos dese el Paleoceno hasta el Mioceno temprano (Dante et al. 2000).

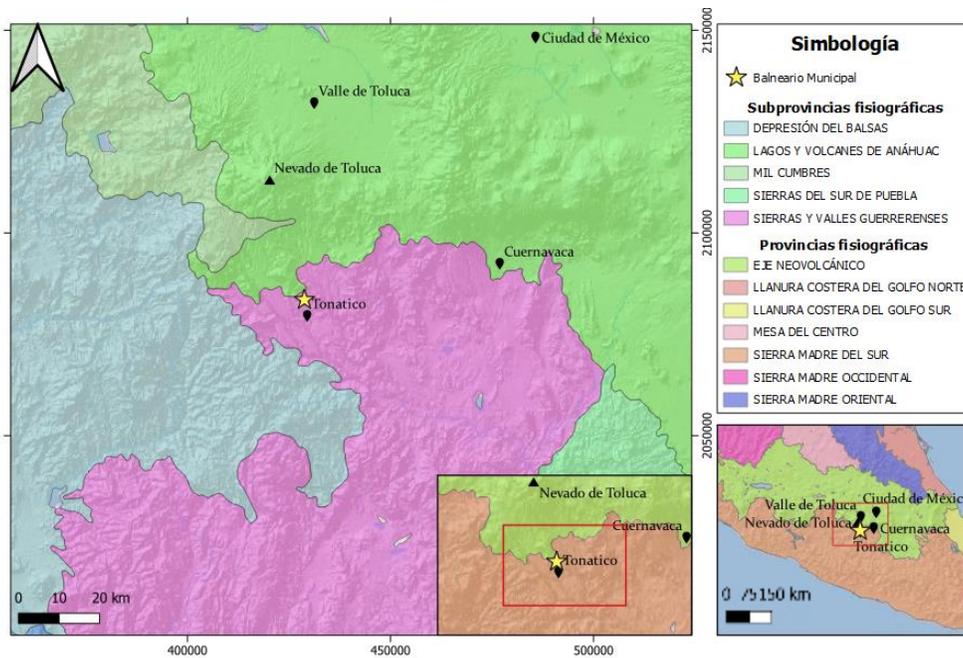


Figura 4. Provincias y subprovincias fisiográficas presentes en la zona de estudio (INEGI, 2001).

2.4 AGUAS SUPERFICIALES Y MANANTIALES

La zona conurbada de Ixtapan de la Sal se encuentra dentro de la subcuenca Río Alto Amacuzac y cuenca Río Grande de Amacuzac pertenecientes a la Región Hidrológica Administrativa XVIII Balsas. La subcuenca Río Alto Amacuzac funge como la primera captación de los escurrimientos que se originan en el flanco sur del Nevado de Toluca, los consecuentes ríos y arroyos atraviesan la subcuenca para formar el río Amacuzac para después desembocar en el río Balsas. Las corrientes de la subcuenca forman una red dendrítica que, desde el N, NW y W, convergen a modo de abanico para formar dos ríos subterráneos (CONAGUA, 2010). Los ríos tienen una química de tipo Ca-Na-Cl (Esteller et al., 2019).

Asimismo, se presentan manantiales no termales y termales producto del agua subterránea en Ixtapan de la Sal y Tenancingo, los manantiales no termales se caracterizan por tener una composición hidrogeoquímica de tipo Ca^{2+} - Na^+ - Cl^- - HCO_3^- mientras que los termales se caracterizan por ser de tipo Na^+ - Ca^{2+} - Cl^- (Esteller et al., 2019).

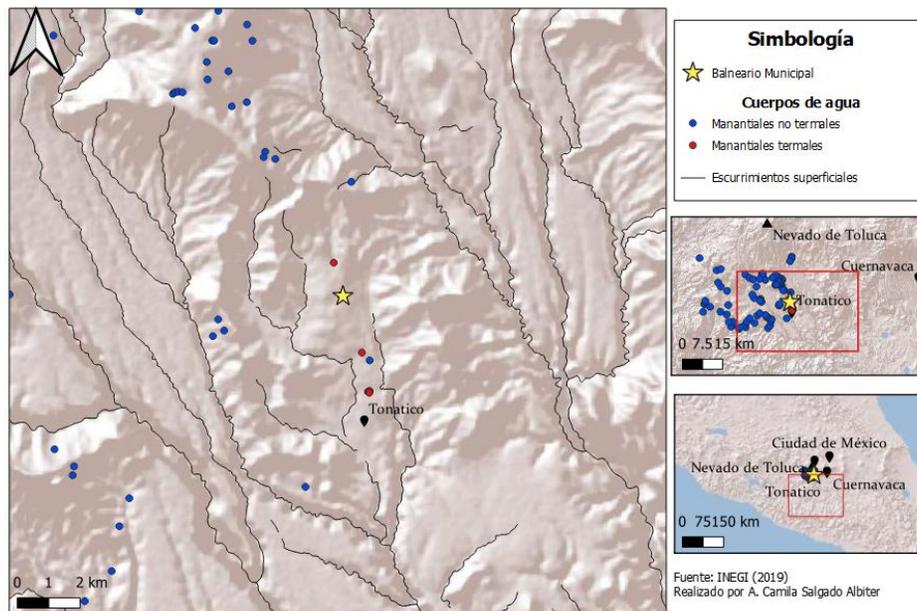


Figura 5. Escurrimientos superficiales en la zona de estudio (INEGI, 2019).

2.5 MARCO GEOLÓGICO

2.5.1 Geología Regional

El municipio de Ixtapan de la Sal se encuentra cercano al Nevado de Toluca que pertenece a la parte central del Eje Neovolcánico Transversal caracterizado por estratovolcanes andesíticos-dacíticos, calderas silíceas y conos monogénéticos con magmatismo calco-alcalino (García-Palomo et al., 2002).

El Nevado de Toluca se encuentra rodeado al norte del sistema de fallas Chapala-Tula con dirección NO-SE y al sur del sistema de fallas Chapala-Oaxaca con dirección NE-SO.

García-Palomo et al., 2000 describió la zona circundante al Nevado de Toluca el cual incluye el municipio de Ixtapan de la Sal. En el Nevado de Toluca se encuentra una serie de flujos de lava andesíticas compuestas de piroxenos, olivino y fragmentos líticos, asimismo existe una zona compuesta por flujos de escombros y depósitos fluviales.

En los flancos sur del Nevado de Toluca se pueden identificar riolitas, riodacitas, flujos de lava dacíticas y depósitos piroclásticos pertenecientes a la Formación Tilzapotla. A los alrededores de Ixtapan de la Sal se encuentra un área compuesta por material de aluvión y otra que consiste en conos volcánicos de escoria y flujos de lava fisurales con composición basáltica-andesítica llamada Formación Chichinautzin (García-Palomo et al., 2002).

2.5.2 Geología local de Ixtapan de la Sal

Según la representación de la carta geológica-minera de Ixtapan de la Sal E14-A57, escala 1:50,000 del Servicio Geológico Mexicano (SGM) (2015), la mayor parte de los poblados Ixtapan de la Sal y Tonicaco se encuentra sobre un depósito originario del Cuaternario de caliza arenosa con huellas de disolución (QptCz-ar) de color gris claro con signos de intemperización de color ocre, de textura fina y presencia de microfósiles. Dentro de este depósito se pueden encontrar cuerpos de travertino.

El Travertino (Qtr) es una unidad del Holoceno formada por rocas evaporíticas carbonatadas depositadas por una cuenca endorreica de reducida extensión (Juan-Perez, 1994). La roca es muy porosa y presenta huellas de disolución (Figura 6).

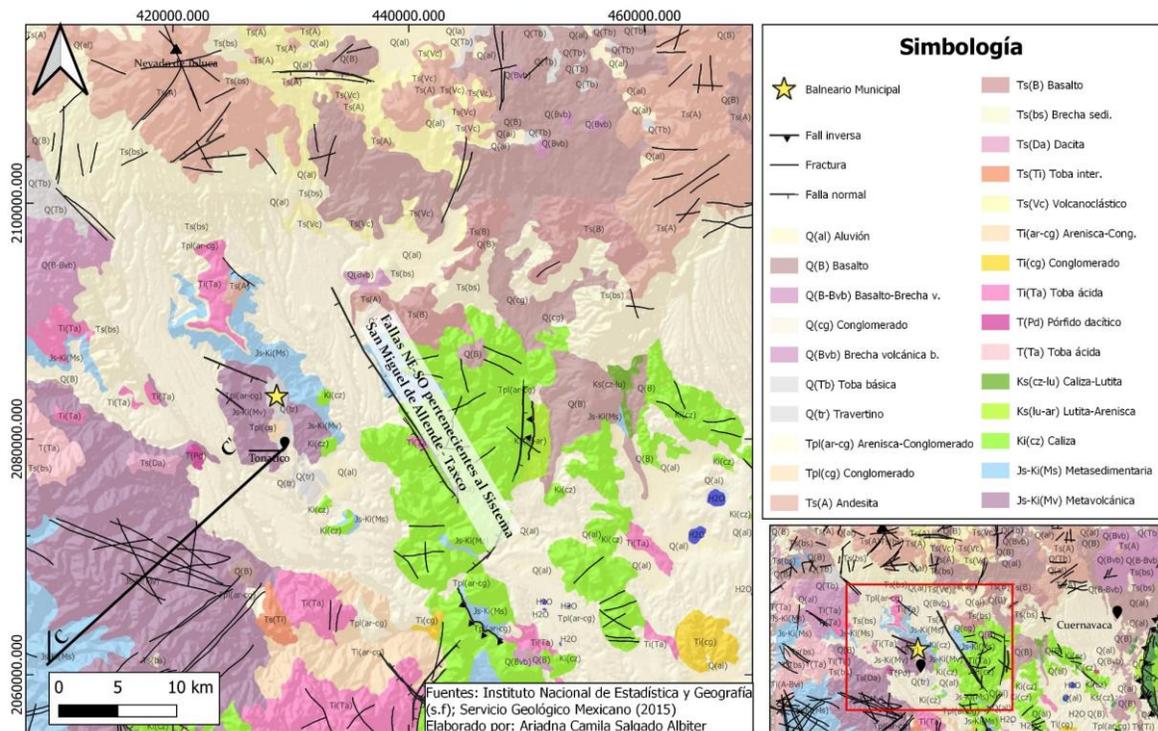


Figura 6. Geología cercana a la zona de estudio. Información de la carta geológica-minera E14-A57 del SGM (2015).

A continuación, se presenta una sección geológica (C-C') cercana al poblado de Ixtapan de la Sal en donde los estratos pueden ser visualizados en la columna estratigráfica de la Figura 8.

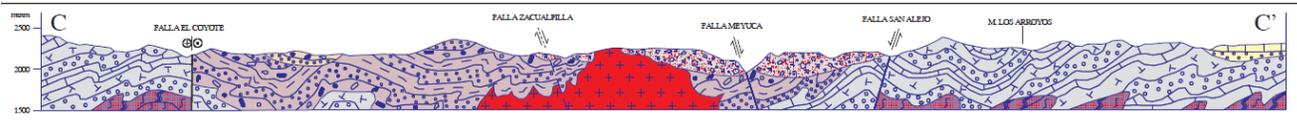


Figura 7. Cortes geológicos de la carta geológica-minera E14-A57 (SGM, 2015).

2.6 ESTRATIGRAFÍA

Según información recabada del SGM (2015) y Juan-Perez (1994), la columna estratigráfica abarca secuencias de rocas volcánicas, sedimentarias y metamórficas de edades desde el Jurásico y el Cuaternaria. La columna estratigráfica se presenta en la Figura 8 y a continuación se presenta un breve resumen:

Formación Tejupilco (Ji(?)E-Pz)

Las rocas más viejas en la columna corresponden a la Formación Tejupilco (Ji(?)E-Pz) la cual incluye a las unidades Esquisto Taxco y la Roca Verde de Taxco definidas por Fries (1960). Este complejo incluye una secuencia volcanosedimentaria que sufrió metamorfismo de las facies de esquistos verdes. Su mineralogía incluye feldespatos, clorita, sericita y epidota que constituyen una textura porfidoblástica.

Formación Villa de Ayala (KnapMV)

Sobre estas rocas metamórficas, subyace la Formación Villa de Ayala (KnapMV) que consiste en una secuencia de rocas volcánicas andesíticas en forma de lavas masivas y con estructura almohadillada con intercalaciones de arenisca, lutita, tobas, brechas, sedimentos volcanodetríticos y horizontes calcáreos (SGM, 2015). Se encuentra expuesta en la parte sureste de la carta geológica, en las inmediaciones del municipio de Ixtapan de la Sal y por consiguiente, cerca de los manantiales termales de la zona de estudio.

Formación Acapetlahuaya (KapMS)

Sobre la Formación Villa de Ayala se encuentra la secuencia metavolcanosedimentaria conocida como Formación Acapetlahuaya (KapMS) compuesta de sedimentos detríticos volcánicos interestratificados con lentes calcáreos, conglomerados y brechas volcánicas, grauvacas y lutitas tobáceas. Esta se encuentra expuesta en la parte oriental de la carta, al norte de Ixtapan de la Sal.

Formación Amatepec (KapaMCz-MLu)

Subyace sobre la Formación Acapetlahuaya la Formación Amatepec (KapaMCz-MLu) que consiste en una alternancia de calizas, areniscas, lutitas, volcanoclásticos y pizarras carbonosas con estratificación laminar delgada.

Formación Balsas (TeoCgp-Ar)

En el Eoceno-Oligoceno se depositaron rocas continentales de la Formación Balsas (TeoCgp-Ar). Esta formación consiste en un conglomerado formado por clastos de caliza, volcánicos y metamórficos, soportados en una matriz lodosa, arenosa y de derrames de andesitas, dacitas y basaltos.

Formación Tilzapotla (ToR-TR) y derrame de lavas andesítico-basálticas (TplA-B)

En el magmatismo oligocénico, sobre la Formación Balsas se emplazaron riolitas y tobas riolíticas de la Formación Tilzapotla (ToR-TR). Asimismo, existe un derrame de lavas andesítico-basálticas (TplA-B) que cubre la Formación Tilzapotla originaria a finales del Plioceno con edades de 1.03 a 2 Ma.

Derrame de basaltos (QptB)

En el Pleistoceno, fue emitido un derrame de basaltos (QptB) con incidencia de brechas, lapilli y cenizas de composición basáltica cubriendo discordantemente la formación Tilzapotla y concordantemente los derrames del Plioceno.

Calizas arenosas (QptCz-ar)

En el Cuaternario se depositaron calizas arenosas con huellas de disolución (QptCz-ar) con cuerpos de travertino que afloran en las inmediaciones de los poblados de Ixtapan de la Sal y Tonatico.

Aluvión (Qal y Qta)

Finalmente, en el Holoceno se formaron depósitos de aluvión (Qal y Qta) como producto del intemperismo del depósito de los cauces de los ríos. Los depósitos consisten en arcilla, limo, arena, boleos y grava final mal clasificada y no consolidada.

Clave	Formación	Columna	Ma	Descripción
Qhoal	Aluvión			Depósitos aluviales con arcilla, limo, arena y grava fina mal clasificada
Qhota	Talud		0.01	Bloques y fragmentos de riolitas mezcladas con limos y arenas no consolidadas
QptCz-ar	Caliza-arena			Sedimentos lacustres con microfósiles intercalados con arcilla y calizas
QptB	Basalto		1.68	Relacionado a evento volcánico en el Pleistoceno tardío. Derrames de basaltos con incidencia de lapillis, cenizas y escorias de composición basáltica
QptLh-Pc	Lahar-Piroclástico			Relacionado a evento volcánico en el Pleistoceno constituido por depósitos de lahares, flujos de avalancha y emisiones piroclásticas
TplA-B	Andesita-basalto		5-1	Lavas andesítico-basálticas compuesto de plagioclasas, olivino y anfíboles
			24	
ToR-TR	Riolita - toba riolítica		36	Riolitas y tobas riolíticas de la Formación Tilzapotla
TeoCgp-Ar	Conglomerado polimictico - arenisca		55	Secuencia metamórfica de la Formación Balsas de conglomerado polimictico formados por clastos de caliza, volcánicos y metamórficos con intercalaciones de arenas, limos y derrames de andesitas, dacitas y basalto
			67 - 97.5	
KapaMCz-MLu	Metacaliza - metalutita		108.5	La Formación Amatepec consiste en una alternancia de calizas, areniscas, lutitas, volcanoclasticos, dolomías y lentes de calcita arrecifal
KapMS	Metasedimentario		115	Sedimentos detríticos volcánicos interestratificados con lentes calcáreos, conglomerados y brechas volcánicas, y alternación de filita, pizarra y metatoba de la Formación Acapetlahuaya
KnapMV	Metavolcánico		124	Secuencia de rocas volcánicas andesíticas con intercalaciones de arenisca, lutita, tobas, sedimentos volcanodetríticos y horizontes calcáreos con metamorfismo que consiste en esquistos, pizarras y metareniscas
			130	
			135 - 183.5	
Ji(?)E-Pz	Esquisto - Pizarra		210	Unidad metamórfica conocida como Esquisto Tejupilco compuesta por esquisto de sericita y clorita, con intercalaciones de pizarra y filita
ToGd	Granodiorita			Intrusivo de granodiorita con abundante plagioclasa, cuarzo, y en menor cantidad, clorita y minerales máficos

Figura 8. Columna estratigráfica de Ixtapan de la Sal. Modificada de SGM (2015).

2.7 HIDROGEOLOGÍA

2.7.1 Sistema regional de aguas subterráneas (SIRAS)

Los SIRAS en México fueron definidos por Escolero (2018) a partir del concepto “Continuidad hidráulica regional” desarrollado por Tóth (1985). El balneario municipal de Ixtapan de la Sal se encuentra dentro del SIRAS Balsas con un área de 110,708 de km² en donde el flujo regional propuesto por Escolero (2018) se señala en flechas azules (Figura 9). Este sistema está integrado por 15 cuencas hidrológicas que integran a su vez las subregiones Hidrológicas Alto, Medio y Bajo Balsas y la Región Hidrológica XVIII Balsas para desembocar en el Océano Pacífico.

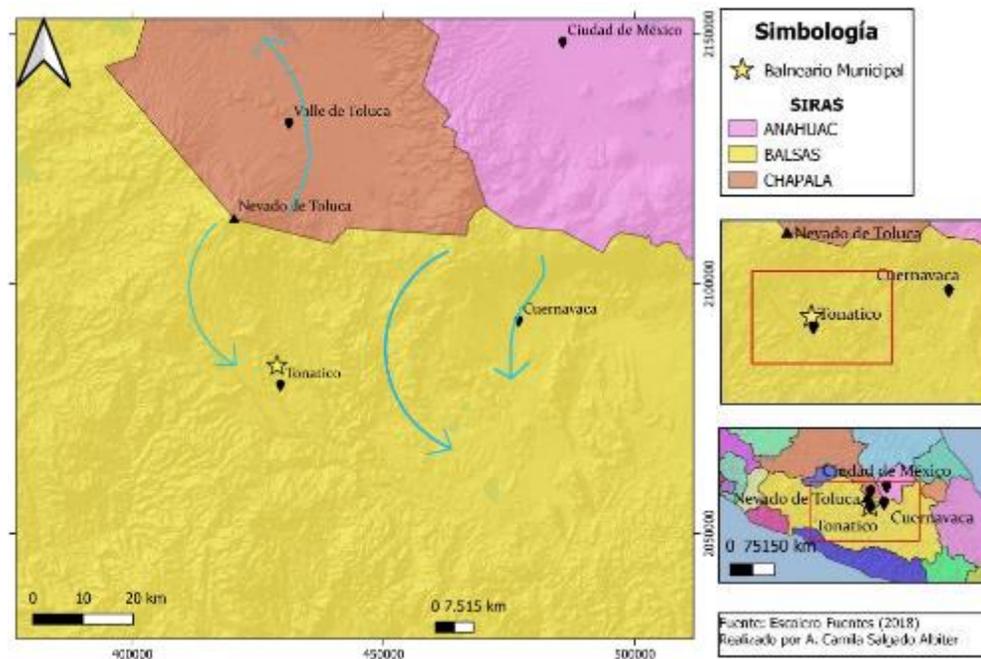


Figura 9. SIRAS. (Escolero, 2018)

2.7.2 Tipo de acuífero

En el municipio de Ixtapan de la Sal se encuentra el acuífero “Tenancingo” con clave 1504 abarcando una superficie total de 2,000 km².

Según la CONAGUA (2020), el acuífero Tenancingo es de tipo libre debido a la gran capacidad de almacenamiento y transmisión de las secuencias volcánicas consistentes en andesitas y basaltos.

2.7.2 Piezometría

Se obtuvieron datos piezométricos de la profundidad del nivel estático (PNE) y elevación del nivel estático (ENE) de la Red de monitoreo piezométrico de la CONAGUA (2022). En total, se obtuvieron datos de 12 pozos del acuífero de Tenancingo del año 2018, en donde se encuentran profundidades del PNE desde 10 a 177 metros y ENE desde 1129 a 2449 msnm.

A partir de los datos piezométricos de ENE se construyó la red de flujo de agua subterránea del acuífero de Tenancingo, descrita a partir de las isólinas equipotenciales y vectores que indican el movimiento del agua subterránea (Figura 10).

El agua subterránea fluye de regiones con carga hidráulica elevada a regiones con carga hidráulica baja (Barackman, 2002). En el acuífero de Tenancingo se observa un flujo subterráneo predominante en dirección de norte a sur, lo que coincide con el flujo de las corrientes superficiales que desagan en el río Balsas.

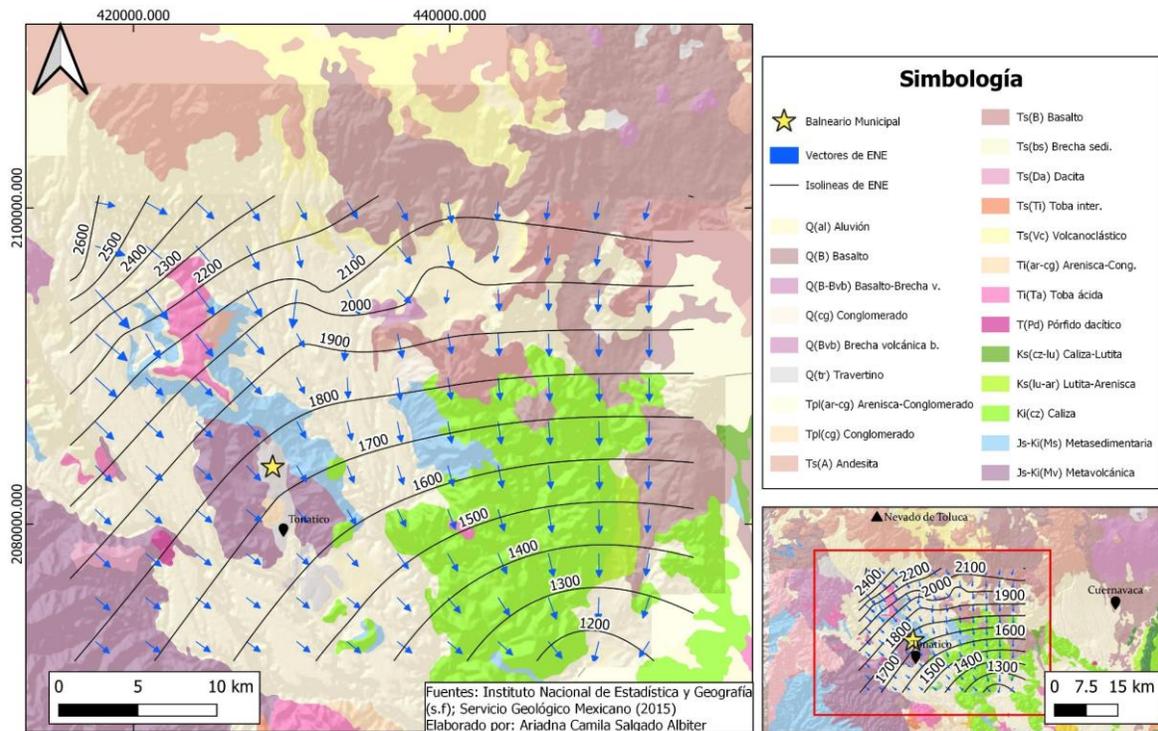


Figura 10. Flujo de la Elevación del Nivel Estático (ENE) en el acuífero de Tenancingo (CONAGUA, 2018).

2.7.3 Parámetros hidráulicos

En el mismo informe de la CONAGUA se realizaron pruebas de bombeo en 2010. Los valores medios de transmisividad (T) varían entre 1.98×10^{-4} y 4.22×10^{-3} m²/s donde los valores más altos se concentran hacia el sur y los más bajos al oriente del acuífero Tenancingo.

2.7.4 Aprovechamiento

Según el censo de aprovechamientos realizado en un estudio del 2010, en la totalidad del acuífero de Tenancingo se registró un total de 387 aprovechamientos: 55 norias, 78 pozos y 254 manantiales (CONAGUA, 2020).

El volumen total de extracción es de 15.4 hm³/año, de los cuales el 6.5 hm³ (42%) se destinan a uso agrícola, el 4.5 hm³ se utilizan para uso doméstico, 3.8 hm³ (25%) para uso público urbano y 0.6 hm³ (4%) para uso industrial (CONAGUA, 2020).

2.7.5 Disponibilidad

La Disponibilidad Media Anual de Agua Subterránea (DMA) se refiere al volumen medio anual de agua subterránea que se puede ser extraído de un acuífero, adicional a la extracción concesionada y a la descarga natural comprometida, sin poner en peligro el equilibrio de los ecosistemas (CONAGUA, 2020).

Según la Norma Oficial Mexicana NOM-011-CONAGUA-2015, la DMA se calcula de la siguiente manera:

$$DMA = R - DNC - VEAS \quad (1)$$

Donde R se refiere a la recarga total media anual, DNC a la descarga natural comprometida y VEAS al volumen de extracción de aguas subterráneas.

Según el informe de la CONAGUA de 2020, el valor del volumen de recarga total media anual del acuífero es de 128.3 hm³/año. La DNC engloba los volúmenes de agua de los manantiales naturales y concesionados, la transferencia horizontal a acuíferos vecinos y el caudal de los ríos alimentados por el acuífero. Este valor resultó ser de 112.9 hm³/año. El VEAS incluye todos los volúmenes anuales de agua asignados por la CONAGUA mediante los títulos en el Registro Público de Derechos de Agua (REPDA) y su valor es de 19.2 hm³.

Aunado a esto, el valor del cálculo de DMA con (1) resultó ser de -3.82 hm³/año lo cual indica un déficit en el volumen disponible para descarga natural y aprovechamiento.

CAPÍTULO 3

MARCO TEÓRICO

3.1 AGUA SUBTERRÁNEA

El agua subterránea se refiere a el agua subsuperficial que se encuentra en la zona saturada, es decir, la zona en donde la totalidad de los poros de los sedimentos y fracturas en las rocas se encuentran saturados de agua. El agua subterránea se encuentra sometida a una presión mayor a la atmosférica y localizada por debajo del nivel freático, el cual es la línea divisoria entre la zona insaturada y la zona saturada (Robins, 2020; Fitts, 2012).

El agua subterránea conforma el 90% de los reservorios de agua dulce en el planeta. En numerosos países existe una alta dependencia (temporal o permanente) en el agua subterránea en sectores tales como la agricultura, el abastecimiento urbano y la industria (Jakeman et al. 2016).

Actualmente, la calidad y la disponibilidad de este recurso está en deterioro debido al incremento de la población mundial lo cual genera una mayor demanda en el abastecimiento doméstico y competitividad en la agricultura y el sector industrial.

3.2 ORIGEN Y OCURRENCIA DEL AGUA SUBTERRÁNEA

El agua subterránea es producto del ciclo hidrológico; es originada principalmente por la infiltración en el subsuelo después de la precipitación y el aprovechamiento de las raíces de las plantas para después percolarse e integrarse a la zona saturada.

La recarga del agua subterránea está fuertemente relacionada con la variabilidad, cantidad e intensidad de las precipitaciones en una región geográfica, lo cual se refleja en el aumento o disminución del nivel freático en el subsuelo (Cheremisinoff, 1998).

Esta recarga está en función de la capacidad de infiltración del suelo, la cual se refiere a la tasa máxima en la que el suelo es capaz de absorber agua (Cheremisinoff, 1998). Esta capacidad dependerá de ciertos factores: condiciones de humedad del suelo, compactación del suelo, cobertura vegetal, absorción de las partículas del suelo y presencia de microestructuras

causadas por organismos presentes en el suelo. Asimismo, la cantidad de recarga puede llegar a ser equivalente a la mitad de las precipitaciones en áreas con climas húmedos y suelos con materiales permeables, y menor al 1% de la cantidad de precipitación en áreas con materiales impermeables (Fitts, 2012).

La ocurrencia del agua subterránea es explicada con la continuidad hidráulica regional, la cual se refiere a la comunicación hidráulica entre diferentes estratos del subsuelo solo si un cambio de carga hidráulica genera una respuesta en la carga hidráulica en un punto distante, en un intervalo de tiempo medible (Tóth, 1985). Estas conexiones son mediante dimensiones verticales, laterales y longitudinales que abarcan escalas espaciales y temporales, creando un mosaico de conexiones hidrológicas anidadas y procesos asociados (Escolero, 2018). Por lo tanto, la conectividad hidrológica controla la distribución, interacción e intercambio de materia del agua subterránea con otros sistemas hidrológicos y ecosistémicos a diferentes escalas de espacio y tiempo. Esta interacción entre el agua subterránea y la superficie conforman flujos locales, intermedios y regionales que están influenciados por factores físicos de pequeña y gran escala como el medio geológico y sus propiedades hidráulicas, la variabilidad espacial y temporal en el clima (recarga y evapotranspiración), la geomorfología (forma y cambio en el relieve) y el gradiente geotérmico (Escolero, 2018).

3.2.1 Evolución hidrogeoquímica

El agua subterránea que se infiltra en el subsuelo es sujeta a diferentes trayectos entre su zona de recarga y descarga, e influenciada por distintos factores como la geología, el clima, la geomorfología y el flujo de calor (Escolero, 2018). Estos trayectos pueden ser flujos locales, intermedios o regionales en donde su principal distinción es su zona de recarga y descarga, composición sólida disuelta y especie iónica dominante (Freeze & Cherry, 1979; Tóth, 1963).

Chebotarev (1955) identificó un patrón natural de la evolución de las aguas subterráneas a medida que aumenta su tiempo de residencia:

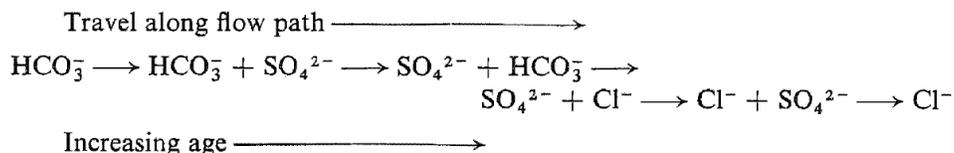


Figura 11. Secuencia de Chebotarev (1955). Tomado de Freeze & Cherry (1979).

En esta secuencia se pueden identificar flujos de diferentes escalas de tiempo y espacio en donde su composición va a estar sujeta a la disponibilidad y disolución de minerales (Freeze & Cherry, 1979).

Un flujo local va a estar caracterizado por una zona de recarga en un alto topográfico y descarga en un bajo topográfico adyacentes entre ellos en donde el HCO_3^- es un ion dominante del agua debido a que es fácilmente soluble en aguas con CO_2 de reciente infiltración. Un flujo intermedio está caracterizado por una zona de recarga y descarga separados por altos y bajos topográficos en donde la presencia de SO_4^{2-} se verá favorecida por la disolución de minerales sulfatados en aguas con mayor tiempo de residencia. Por último, un flujo regional se caracteriza por tener zonas de recarga y descarga muy distantes en donde el Cl^- va a ser dominante debido al flujo subterráneo lento y solubilidad de minerales ricos en cloruros (Freeze & Cherry, 1979; Tóth, 1963).

3.3 CARACTERÍSTICAS FISICOQUÍMICAS DEL AGUA SUBTERRÁNEA

Las características fisicoquímicas del agua subterránea se le atribuyen a su gran capacidad de disolución con diferentes sustancias sólidas. La disolución de minerales es la principal interacción que existe entre el medio geológico y el agua subterránea, lo cual se refleja en la concentración de compuestos minerales. Esta disolución dependerá de la solubilidad de los compuestos, la temperatura, presión, pH y potencial redox del agua (Hölting & Coldewey, 2019).

En la composición disuelta del agua subterránea se pueden identificar los componentes mayores y elementos traza. Los componentes mayores son útiles para distinguir y clasificar tipos de aguas, estos son en su mayoría cationes como el Na^+ , Ca^{2+} , magnesio (Mg^{2+}) y aniones como Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- (Tikhomirov, 2016). Asimismo, existen componentes que se encuentran a una concentración menor a 0.1 mg/L llamados elementos traza, tales como el mercurio (Hg), berilio (Be), telurio (Te), Cd, selenio (Se), Pb, antimonio (Sb), vanadio (V), As, Cr, entre otros.

3.4 COMPOSICIÓN ISOTÓPICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA

Los isótopos en el agua subterránea provienen de la recarga que la originó, los más comunes analizados son los isótopos estables deuterio ^2H , oxígeno-18 ^{18}O y carbono-13 ^{13}C , y los inestables tritio ^3H y carbono-14 ^{14}C . El análisis isotópico en el agua subterránea es útil para

rastrear su origen y tiempo de circulación, así como indicadores de procesos de mezcla, interacción agua-roca, contaminación y evolución geoquímica (Clark & Fritz, 1997).

Los isótopos estables se miden calculando la proporción de los dos isótopos más abundantes de dicho elemento lo cual puede verse modificado por procesos de fraccionamiento. Las concentraciones isotópicas se expresan con la notación δ la cual representa la diferencia entre la proporción isotópica de la muestra y del de referencia (Clark & Fritz, 1997):

$$\delta \bar{R} = \left(\frac{\bar{R}_{\text{sample}}}{\bar{R}_{\text{reference}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰ Reference} \quad (2)$$

en donde \bar{R} se refiere a la proporción másica de la muestra y la referencia, y $\delta \bar{R}$ es expresado con el valor porcentual por mil (‰). En el caso de los isótopos ^{18}O y ^2H este valor se compara con el estándar Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) mientras que el valor de $\delta^{13}\text{C}$ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) se compara con el estándar Pee Dee Formation (PDB) referido a un fósil de *Belemnitella americana* de la formación cretácica Pee Dee (Clark & Fritz, 1997).

En el ciclo hidrológico, el ^{18}O y ^2H se ven fraccionados por los procesos iniciales de evaporación del agua de mar, seguidos de efectos de temperatura, latitud y altitud (Clark & Fritz, 1997). Aunado a esto, Craig (1961b) encontró una correlación a escala global de las aguas dulces y propuso la Línea Meteorológica Mundial (GMWL, por sus siglas en inglés), el cual es útil para inferir el origen de las aguas subterráneas.

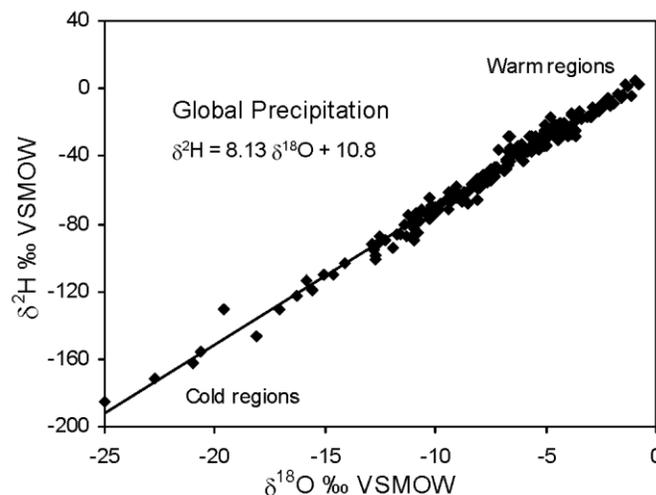


Figura 12. Línea meteórica mundial (GMWL) desarrollada por Craig (1961b). Tomada de Clark & Fritz (1997).

En el caso de los isótopos inestables, el tritio ^3H es un isótopo radioactivo del hidrógeno con una vida media de 12.43 años (Clark & Fritz, 1997). A causa del aumento y descenso rápido del ^3H en la precipitación durante y después del periodo de pruebas nucleares en la atmósfera en 1953, es útil para diferenciar aguas subterráneas recargadas antes y después de esta fecha (Lindsey et al., 2019). Las concentraciones de tritio se miden usando unidades de tritio (UT) en donde 1 UT corresponde a un átomo de ^3H por 10^{18} átomos de hidrógeno (Clark & Fritz, 1997).

Por otro lado, el ^{14}C es un isótopo radioactivo del carbono con una vida media de 5730 ± 40 años, el cual es útil para datar el carbono inorgánico y orgánico disuelto (DIC y DOC, por sus siglas en inglés) en aguas subterráneas de hasta 45,000 años de antigüedad (Clark & Fritz, 1997; Hans & Plummer, 2016). Las actividades de ^{14}C son expresadas a partir de la comparación en porcentaje con el estándar de carbono moderno (pmC).

No obstante, para estimar el tiempo de residencia en aguas subterráneas viejas es necesario determinar la composición de ^{14}C del DIC previo a la recarga, es decir, sin decaimiento radioactivo, y diferenciar los procesos hidrogeoquímicos que alteran su contenido (Hans & Plummer, 2016). Por tanto, la ecuación utilizada para determinar el tiempo de residencia es:

$$t = -\frac{5730}{\ln 2} \ln \left(\frac{^{14}\text{C}_{\text{DIC}}}{^{14}\text{C}_0} \right) = -\frac{1}{\lambda_{14}} \ln \left(\frac{^{14}\text{C}_{\text{DIC}}}{^{14}\text{C}_0} \right). \quad (3)$$

en donde t es la edad del agua subterránea, λ_{14} es la constante de decaimiento del ^{14}C , $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ es el valor de ^{14}C medido en el DIC por del agua y $^{14}\text{C}_0$ es la composición inicial del agua ajustado a las reacciones geoquímicas sin decaimiento (Hans & Plummer, 2016).

Los procesos geoquímicos que afectan la composición isotópica del carbono en el agua subterránea sin decaimiento del ^{14}C es la disolución del CO_2 gaseoso del suelo, la interacción agua-roca con formaciones bicarbonatadas, intercambio isotópico entre agua-suelo

(condiciones abiertas) e intercambio isotópico entre agua-roca (condiciones cerradas) (Han & Plummer, 2016).

Para estimar el valor de $^{14}\text{C}_0$, se han desarrollado varios modelos basados en el balance de masas entre los isótopos del carbono ^{14}C y ^{13}C , en donde los más comunes han sido integrados en el diagrama de Han & Plummer (2016) (Figura 13).

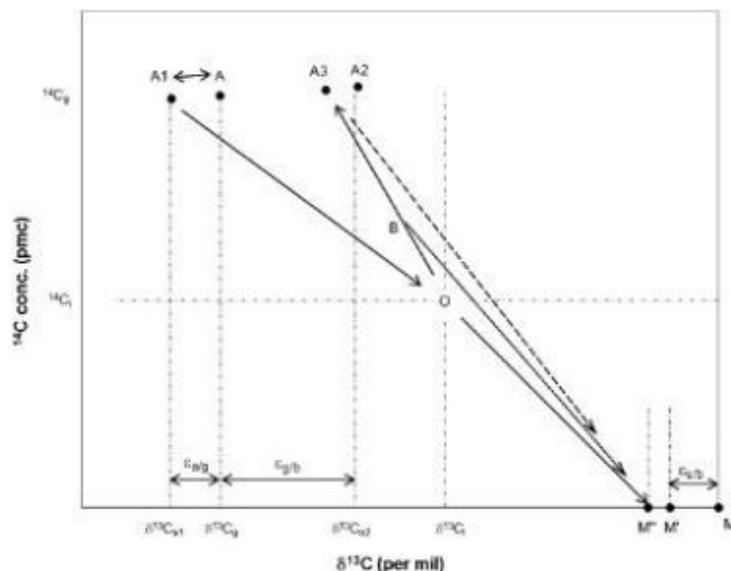


Figura 13. Diagrama de Han & Plummer. Tomado de Han & Plummer (2016).

El diagrama de Han & Plummer es útil para visualizar espacialmente qué método de corrección es el más apropiado según la concentración ^{14}C (pmC) y $\delta^{13}\text{C}$ (‰) de nuestra muestra ya que presenta la composición isotópica del agua subterránea en diferentes procesos geoquímicos y condiciones abiertas y/o cerradas,

El diagrama se construye a partir del cálculo de los puntos A, A₁, A₂, A₃, M, M'', M' y O con las ecuaciones y valores presentados en el Anexo 1. Los puntos A y A₁ se refieren a la concentración de CO₂ gaseoso en el suelo ($\delta^{13}\text{C}_g$ y $^{14}\text{C}_g$) y CO₂ acuoso disuelto ($\delta^{13}\text{C}_{a1}$ y $^{14}\text{C}_{a1}$), respectivamente. A₂ referido a el HCO₃⁻ equilibrado con el CO₂ del suelo ($\delta^{13}\text{C}_{a2}$ y $^{14}\text{C}_{a2}$). A₃ representa una mezcla de CO₂ (aq) y HCO₃⁻ equilibrado con el CO₂ del suelo. M representa la composición isotópica de la roca carbonatada ($\delta^{13}\text{C}_s$ y $^{14}\text{C}_s$). M'' representa una mezcla entre el CO₂ (aq) y HCO₃⁻ en equilibrio con el carbonato sólido ($\delta^{13}\text{C}_E$). M' representa el equilibrio de HCO₃⁻ con el carbonato sólido y O referido a la composición isotópica primaria del DIC ($^{14}\text{C}_i$ y $\delta^{13}\text{C}_i$).

Algunos de los métodos de corrección que se incluyen en el diagrama de Han & Plummer son el de Pearson (Pearson & Hanshaw, 1970), Mook (Mook, 1980) e IAEA (Gonfiantini, 1972; Salem et al., 1980).

El método de Pearson propone que el agua evoluciona a través de la disolución de minerales carbonatados y la reacción con el CO₂ disuelto en el agua en condiciones de sistema cerrado omitiendo la disolución del CO₂ gaseoso en el suelo (Pearson & Hanshaw, 1970):

$$^{14}\text{C}_0 = \frac{^{14}\text{C}_g - ^{14}\text{C}_s}{\delta^{13}\text{C}_g - \delta^{13}\text{C}_s} (\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_s), \quad (4)$$

El método de Mook propone que la composición isotópica del agua se altera por la reacción del CO₂ disuelto en el suelo (condiciones cerradas) e intercambio isotópico entre el DIC y el CO₂ gaseoso en la zona insaturada en condiciones abiertas (Mook, 1980):

$$^{14}\text{C}_0 = ^{14}\text{C}_i + \left(^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{g/b} - ^{14}\text{C}_i \right) \times \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_i}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{g/b} - \delta^{13}\text{C}_i} \quad (5)$$

en donde $\varepsilon_{g/b}$ representa al factor de fraccionamiento del ¹³C del CO₂ gaseoso con respecto al HCO₃⁻. Su ecuación puede encontrarse en el Anexo 1.

Por último, el método de la IAEA propone un modelo en donde el agua evolucionó a través de la combinación de condiciones de sistema cerrado y abierto, es decir, disolución de minerales bicarbonatados seguido del intercambio entre agua y CO₂ gaseoso del suelo en condiciones abiertas e intercambio agua-roca con los carbonatos sólidos en las formaciones geológicas (Gonfiantini 1972; Salem et al., 1980):

$$^{14}\text{C}_0 = \frac{^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{g/b}}{\delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{g/b}} \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}, \quad (6)$$

3.5 PROCESOS HIDROGEOQUÍMICOS EN AGUAS SUBTERRÁNEAS

3.5.2 Disolución y precipitación

A lo largo del trayecto del agua subterránea en el subsuelo este interactúa con diferentes fases minerales sólidas presentes en la matriz de las rocas circundantes. La disolución dominará en aguas de reciente infiltración y bajo STD mientras que la precipitación suele ocurrir en aguas

muy mineralizadas en donde la solución es sobresaturada causando deposición del mineral (Fitts, 2012).

3.5.3. Sorción

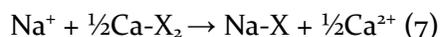
El proceso de adsorción se refiere al mecanismo por el cual moléculas o iones disueltos en el agua son adheridos a la superficie de un sólido a causa de la atracción electrostática de iones disueltos hacia superficie cargadas (Fitts, 2012). Asimismo, la absorción se refiere a la incorporación de iones disueltos a la estructura de superficies minerales para completar sus complejos coordinados (Fitts, 2012).

Los sólidos con mayor capacidad de adsorber especies químicas son los minerales arcillosos como la kaolinita, illita, clorita, hematita, etc; materia orgánica, óxidos e hidróxidos (Appelo & Postma, 2005). En general, los iones con mayor carga o radio iónico son más propensos a ser adsorbidos en superficie y, por consiguiente, desplazan a los de menor carga y radio iónico (Fitts, 2012).

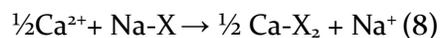
3.5.4 Intercambio iónico

Aunado a la adsorción, el intercambio iónico consiste en la sustitución de una especie química por otra en la superficie sólida. El proceso de intercambio iónico sucede cuando la composición del agua se ve alterada ya sea por contaminación, acidificación o intrusión de agua con diferente composición (Appelo & Postma, 2005).

En intrusiones marinas, el intercambio iónico es impulsado por el contacto de aguas de reciente infiltración dominadas por disolución de Ca^{2+} y HCO_3^- , y agua salada (Na^+ y Cl^-) lo que provoca que el Na^+ sea adsorbido por el sólido y el Ca^{2+} sea liberado:



Asimismo, puede suceder el mismo proceso a la inversa cuando hay una entrada de agua con Ca^{2+} y HCO_3^- en agua salada:



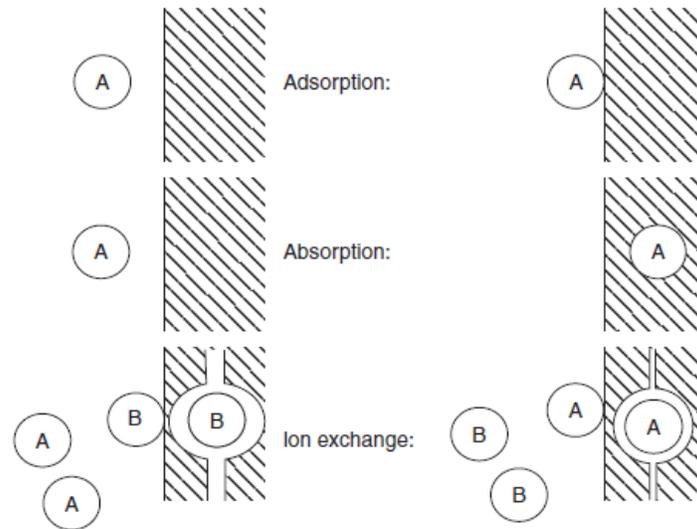


Figura 14. Representación de procesos de adsorción, absorción e intercambio iónico. Tomado de Appelo & Postma (2005).

3.6 MANANTIALES TERMALES

Los manantiales termales son cuerpos de agua con emanación natural a la superficie a los cuales se les han atribuido varias definiciones respecto a su temperatura. Este término se ha aplicado a manantiales con temperaturas mayores a la media anual en regiones sin cambios de temperatura extremas (latitudes y altitudes altas) o temperaturas mayores a los 36.7 °C (Pentecost et al., 2003).

Los manantiales termales son evidencia de actividad hidrotermal y se encuentran generalmente en áreas con gradientes geotermales altos en márgenes divergentes, convergentes o rifts continentales (Pirajno, 2009). En estos sistemas el calor es transportado por conductividad térmica de la roca caliente que interacciona con el agua o por convección debido a la transferencia de calor por movimiento de fluidos (Albu et al., 1997).

Los sistemas hidrotermales se pueden clasificar de alta entalpía o baja entalpía de acuerdo con su temperatura. Los sistemas de alta entalpía se caracterizan por tener una fase dominante de vapor en las partes más someras del acuífero y un líquido caliente en las partes más profundas mientras que los de baja entalpía se caracterizan por albergar acuíferos a profundidad suficiente para ser calentados por una fuente termal (Albu et al., 1997).

Los sistemas de baja entalpía pueden ser clasificados como sistemas cerrados o abiertos; los sistemas cerrados se encuentran aislados de la recarga y descarga activa encontrándose a

presiones hidrostáticas muy altas mientras que los abiertos presentan regímenes de flujo activos con presiones de acuerdo con su profundidad (Albu et al., 1997).

Por otro lado, los fluidos hidrotermales se definen como soluciones acuosas a altas temperaturas de ~50 – 500 °C que contienen solutos que pueden precipitar según los cambios de temperatura, presión y densidad en el tiempo y el espacio (Pirajno, 2009).

El agua de los fluidos hidrotermales puede provenir de diferentes fuentes: agua del mar, meteórica, connata, metamórfica, juvenil o magmática, o también ser originada de una mezcla de ellas (Pirajno, 2009). Muchas de las aguas hidrotermales alrededor del mundo tienen una firma isotópica de origen meteórico lo que indica que la recarga se infiltró profundamente para obtener propiedades características de fluidos hidrotermales (Pirajno, 2009); sin embargo, esta agua no necesariamente debe de provenir de recarga moderna y puede llegar a tener tiempos de circulación de entre centenas y miles de años (Albu et al., 1997).

3.6.1 Alteración hidrotermal

En los fluidos hidrotermales se ven implicados procesos complejos que alteran las características mineralógicas, químicas y texturales de las rocas a través de las que circula. Los fluidos hidrotermales atacan los minerales que constituyen las rocas, que, a su vez, forman nuevos complejos minerales para lograr reequilibrarse con el fluido (Pirajno, 2009).

En particular, la alteración hidrolítica consiste en el consumo de los iones H^+ u OH^- en reacciones con minerales silicatados los cuales liberan iones metálicos al convertirse en hidrosilicatos (Pirajno, 2009). Un ejemplo de esto es la liberación de K^+ en la alteración hidrolítica de feldespatos:



Asimismo, existen las reacciones de intercambio de bases en donde iones como el Na^+ reemplazan al K^+ liberándolo a la solución.

Por lo tanto, es común encontrar en depósitos por alteración hidrotermal minerales como la clorita, sericita, caolinita, illita, albita, entre otros (Pirajno, 2009).

3.7 AGUAS TERMALES MEDICINALES

Las aguas termales que se originan del subsuelo en condiciones geológicas específicas pueden adquirir una composición mineralógica que les atribuya cierto potencial terapéutico (Araujo et al., 2017; Ghersetich et al., 2008).

Aunado a este potencial terapéutico, la balneoterapia utiliza las aguas mineromedicinales como agentes terapéuticos con propiedades derivadas de su riqueza de minerales, que pueden ser absorbidos por la inhalación, ingestión y vía cutánea (Gomes & Silva, 2021). Sin embargo, existe una controversia muy fuerte respecto a la posibilidad y efectividad de la absorción subcutánea de iones en aguas minerales y termales (Mitchell & Waring, 2015); la absorción por la piel parece ser limitada y su efecto yace solamente en la interacción local entre el agua mineromedicinal y la superficie cutánea (Nasermoaddeli & Kagamimori, 2005). Empero, la evidencia científica ha demostrado la efectividad de la balneoterapia en el tratamiento de diversas patologías y enfermedades (Fabiani et al., 1996), más no se comprende en su totalidad el mecanismo biológico por el cual sucede esto (Cacciapuoti et al., 2020).

Los efectos del agua termal pueden ser divididos en tres categorías: mecánico, termal y químico. El factor mecánico se le atribuye al incremento del efecto hidrostático por inmersión en aguas con grandes cantidades de minerales; el efecto termal se atribuye a las altas temperaturas en el agua y el efecto químico depende de la composición específica del agua la cual puede ser salina, sulfurosa, bicarbonatada, carbónica, ferruginosa, etc (Nasermoaddeli & Kagamimori, 2005).

3.7.1 Clasificación de las aguas minerales y termales para fines terapéuticos

Las aguas termales con fin terapéutico son clasificadas conforme a su temperatura, mineralización global, componentes mayoritarios, dureza, acidez y basicidad (Albu et al. 1997; Maraver et al. 2020).

Respecto a su temperatura, las aguas mineromedicinales se pueden clasificar en *hipotermal* (23-36 °C), *mesotermal* (36-42 °C) e *hipertermal* (>42 °C).

Por la mineralización (residuo seco a 110 °C) se dividen en:

- *Oligometálicas*: cuando el residuo seco es inferior a 100 mg/L.
- *De Mineralización muy débil*: con residuo seco comprendido entre 100 y 250 mg/L.
- *De Mineralización débil*: con residuo seco comprendido entre 250 y 500 mg/L.

- *De Mineralización media*: con residuo seco comprendido entre 500 y 1000 mg/L.
- *De Mineralización fuerte*: con residuo seco superior a 1000 mg/L.

Respecto a su composición iónica mayoritaria, las aguas mineromedicinales se clasifican como *bicarbonatadas, cloruradas, sulfatadas, sódicas, cálcicas o magnésicas*.

Respecto a su dureza, las aguas mineromedicinales se clasifican como:

- *Aguas muy Blandas*: aquellas que tienen entre 0 y 100 mg/L de CaCO_3
- *Aguas Blandas*: aquellas que tienen entre 100 y 200 mg/L de CaCO_3
- *Aguas Duras*: aquellas que tienen entre 200 y 300 mg/L de CaCO_3
- *Aguas muy Duras*: aquellas que tienen entre 300 y 400 mg/L de CaCO_3
- *Aguas extremadamente Duras*: aquellas que tienen más de 400 mg/L de CaCO_3

Respecto a su basicidad, las aguas mineromedicinales se pueden clasificar en *aguas básicas débiles* (pH 7-8), *aguas básicas* (pH 8-11) y *aguas básicas fuertes* (pH >11).

Respecto a su acidez, las aguas mineromedicinales se clasifican en *aguas ácidas débiles* (pH 6-6.9), *aguas ácidas* (pH 3-6) y *aguas ácidas fuertes* (pH <3).

Por otra parte, se clasificarán como *Sulfuradas* las que tengan más de 1 mg/L de azufre reducido en forma de H_2S . Se consideran como aguas *Carbogaseosas*, las que tiene más de 250 mg/L de CO_2 libre. Se clasifican como *Radiactivas* las que tienen más de 67,3 Bq/L de Radón.

Además de esta clasificación, las aguas mineromedicinales tienen que cumplir uno o más de los siguientes criterios (Sturza, 1930; Dinculescu et al., 1975; Evans et al., 1986 como se citó en Albu et al., 1997):

- La mineralización total de las aguas debe ser mayor a 1 g/L
- Las aguas deben contener más de 1 g/L de bicarbonatos de sodio, potasio, calcio y magnesio, cloruros, sulfatos y otros componentes iónicos.
- Las aguas deben contener más de 10 mg/L de Fe^{2+} , más de 1 mg/L de I^- para ser clasificadas como férricas o yoduradas.
- Las aguas deben contener más de 1 g/L de CO_2 o más de 1 mg/L de H_2S .
- Contener una porción de elementos traza con reconocidos efectos fisiológicos y terapéuticos.

3.8 GRÁFICOS HIDROGEOQUÍMICOS

Existen diversos gráficos para analizar la hidrogeoquímica del agua subterránea y son útiles para explicar las interacciones agua-roca, composición y evolución hidrogeoquímica.

3.8.1 Diagrama de Piper

Este diagrama trilineal fue desarrollado por Piper (1944) para clasificar y distinguir la composición de las aguas naturales según los constituyentes iónicos mayoritarios. Este incluye los cationes alcalinotérreos Ca^{2+} y Mg^{2+} , y la suma de los alcalinos Na^+ y K^+ ; asimismo, la suma de los aniones denominados bases débiles HCO_3^- y CO_3^{2-} y las bases fuertes SO_4^{2-} y Cl^- .

El diagrama consiste en el trazado de la composición en dos campos triangulares inferiores correspondientes a los cationes (izquierdo) y otro a los aniones (derecho), además de un diamante en el centro que indica la composición disuelta total del agua (Figura 15).

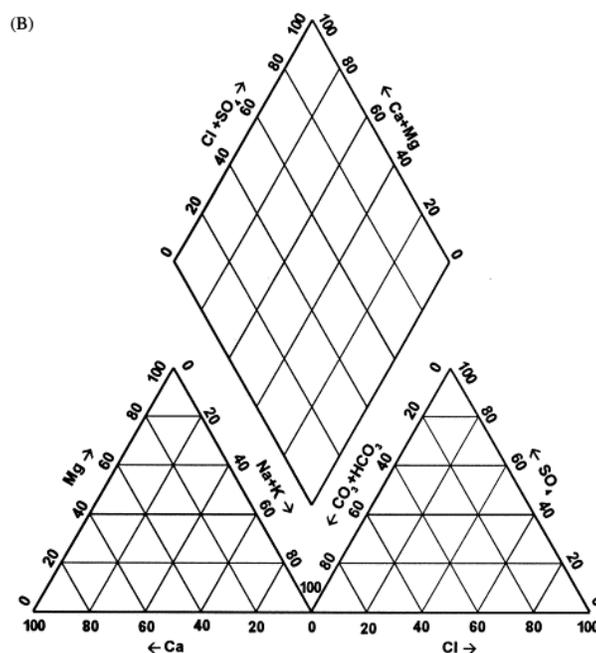


Figura 15. Diagrama trilineal de Piper (1944). Obtenido de Rao (1998).

A partir de este diagrama se han realizado diversas clasificaciones según la composición predominante de los cationes y aniones en el agua. Piper (1944) clasificó el agua con una serie de subdivisiones realizadas en el diamante del centro (Figura 16):

Grupo 1: Alcalinotérreos exceden a los alcalinos. Grupo 2: Alcalinos exceden a los alcalinotérreos. Grupo 3: Ácidos débiles exceden a los ácidos fuertes. Grupo 4: Ácidos fuertes

exceden a los ácidos débiles. Grupo 5: Dureza de carbonatos >50%. Predominancia de los alcalinotérreos y ácidos débiles. Grupo 6: Dureza no carbonácea <50%. Grupo 7: Alcalinos no carbonatados >50%. Predominancia de los alcalinos y ácidos fuertes. Grupo 8: Alcalinos carbonatados >50% Grupo 9: No hay pares catiónicos ni aniónicos lo cual infiere mezclas de agua.

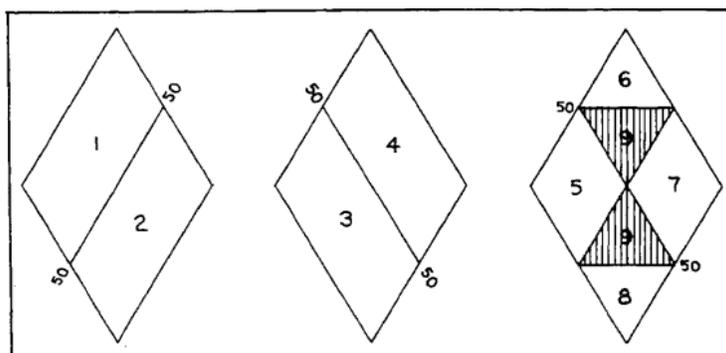


Figura 16. Clasificación de tipos de aguas en el diagrama de Piper. Obtenida de Piper (1944).

3.8.2 Diagrama de Schoeller

El diagrama de Schoeller consiste en una graficación de líneas semilogarítmica en donde en el eje de las abscisas se encuentran los iones mayoritarios Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl^- , y en el eje de las ordenadas se encuentran los valores logarítmicos de las concentraciones en miliequivalentes (mEq/L). Este diagrama sirve para comparar y diferenciar distintas muestras entre sí ya que dos que difieran en composición, sus líneas caerán una encima de la otra, sin embargo; el diagrama no es útil para evaluar muestras con mismas relaciones entre iones pero distintas concentraciones puesto que estas diferencias se acentúan poco (Juan-Pérez, 1994).

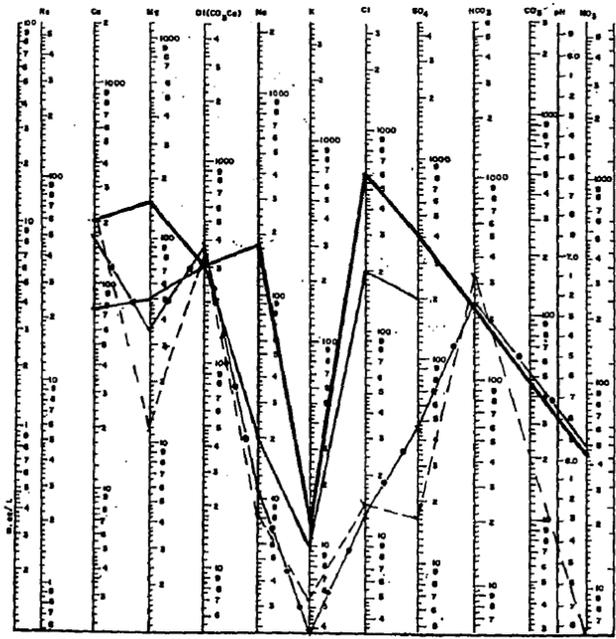


Figura 17. Diagrama de Schoeller. Tomado de Juan-Pérez (1994).

Por lo anterior, en algunos trabajos se ha optado por utilizar el diagrama de Schoeller semilogarítmico con los valores de las concentraciones en mg/L (Li et al., 2021), el cual puede ser ventajoso para acentuar diferencias.

3.6.3 Diagramas de dispersión y relaciones iónicas

La interrelación de los iones mayores en diagramas de dispersión y diagramas bivariados puede ser utilizado para deducir procesos geoquímicos en la interacción agua-roca a lo largo de la circulación del agua subterránea (Li et al., 2021). Asimismo, las relaciones iónicas referidas a la proporción entre iones mayores y/o elementos traza son utilizados para identificar fuentes de salinidad (Shunmugam, 2022).

Estas herramientas han sido utilizadas para determinar procesos geoquímicos como la disolución de halita e intercambio iónico (Na^+ vs Cl^-), meteorización de silicatos e intercambio iónico inverso ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ vs $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$), disolución de dolomita ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ vs HCO_3^-), disolución de calcita (HCO_3^- vs Ca^{2+}), disolución de yeso (Ca^{2+} vs SO_4^{2-}) (Husain et al., 2020).

Además, se han utilizado para explicar procesos en aguas hidrotermales a través de la comparación de elementos conservativos como el Cl⁻ y elementos traza tales como el Li y B (Arnórsson & Andrésdóttir, 1995; Fórizs et al., 2019; Mao et al., 2021; Morales-Arredondo et al., 2018).

En el caso del Cl⁻ y B se utilizan las relaciones iónicas molares (Cl/B) para diferenciar orígenes de aguas no termales y termales; estas pueden tener orígenes de los aerosoles atmosféricos (precipitación), interacción agua-roca, mezcla con agua marina o desgasificación de magma (Arnórsson & Andrésdóttir, 1995). Véase Figura 18.

Por otro lado, las interrelaciones entre el Cl⁻, Li y B se utilizan como elementos trazadores en aguas termales que reaccionan a altas temperaturas con rocas volcánicas como la riolita y andesita (Cullen et al., 2021; Reyes & Trompeter, 2012). A lo largo de la circulación de los fluidos hidrotermales, estos pueden alterar la roca circundante y precipitar minerales secundarios los cuales pueden adsorber boro, litio y cloro (Cullen et al., 2021).

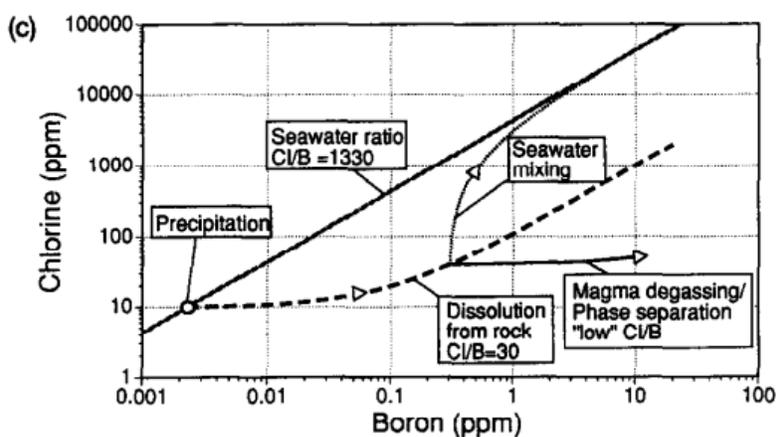


Figura 18. Esquema para explicar origen de Cl y B según relación iónica molar. Tomada de Arnórsson & Andrésdóttir (1995).

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA

4.1 OBTENCIÓN DE DATOS HISTÓRICOS

La obtención de los datos históricos disponibles del manantial termal de Ixtapan de la Sal se realizó a partir de una búsqueda de bibliografía como tesis y artículos científicos respecto al tema en bases de datos como Scopus y Web of Science así como en el repositorio de tesis de la UNAM.

4.2 TRABAJO DE CAMPO

El trabajo de campo se llevó a cabo el 09 de junio del 2022 en el Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal localizado en el municipio de Ixtapan de la Sal, Estado de México. Se midieron parámetros fisicoquímicos de dos puntos pertenecientes a los manantiales (M₁ y M₂) y se tomaron muestras para análisis en el laboratorio de iones mayores, elementos traza, isótopos estables, C-14 y tritio.

4.3 OBTENCIÓN DE MUESTRAS

El primer punto M₁ muestreado se encuentra a un metro aproximadamente debajo del nivel del suelo dentro de las instalaciones del Balneario Municipal. Para acceder al manantial se tuvo que bajar en una escalera y recorrer un túnel de aproximadamente 5 metros de largo Figura (19). El agua termal desemboca en una tinaja y después es transportada por una tubería a las pozas y piscinas para su uso recreacional.



Figura 19. Entrada al manantial termal del Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal.



Figura 20. Personal de campo entrando al manantial (izquierda) y tinaja en donde desemboca (derecha).

El segundo punto M2 se encuentra a las afueras de las instalaciones. La toma de muestras se realizó con el agua que descarga directamente de la tubería hacia la piscina (Figura 21).



Figura 21. Salida del punto M2 a la piscina del Balneario Municipal.



Figura 22. Toma de datos fisicoquímicos con sonda (izquierda) y llenado de botellas para análisis en laboratorio (derecha).

4.4 MEDICIÓN DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS

El método utilizado para cada parámetro fisicoquímico se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Equipo de medición utilizado para cada parámetro fisicoquímico.

Parámetro fisicoquímico	Instrumento de medición
-------------------------	-------------------------

Temperatura (°C), Conductividad Eléctrica (CE), Sólidos Totales Disueltos (STD), Salinidad (PSU) y Oxígeno Disuelto (OD)	Medidor multiparamétrico de pH/ ORP/ CE/ TDS/ salinidad/ OD/ presión/ temperatura HI 98194 Hanna ®
Alcalinidad	Kit de prueba de Alcalinidad 4491-DR-01 LaMotte ®
Sulfuros	Kit de prueba de Sulfuros 4456-01 LaMotte ®
Dureza de Calcio y Dureza Total	Kit de prueba de Dureza de Calcio, Magnesio y Total 4824-DR-LT-01 LaMotte ®
Oxígeno Disuelto	Kit de prueba de Oxígeno Disuelto 5860-01 LaMotte ®

Antes de utilizar la sonda multiparamétrica, se necesitó llevar a cabo un procedimiento de calibración para el sensor de pH, conductividad eléctrica (CE) y oxígeno disuelto (OD). Para calibrar los sensores del pH y CE se utilizaron soluciones llamadas buffer, las cuales se caracterizan por resistir cambios de pH y CE, y mantener una medida constante del parámetro.

Las soluciones utilizadas para calibrar el sensor de pH fueron de 4, 7 y 10 y para el de CE se utilizó una de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Para realizar este procedimiento se seleccionó en la pantalla de la sonda calibrar el parámetro de pH, se quitó la cubierta que cubre a los sensores y se retiró el capuchón de embalaje del sensor de pH, se enjuagó con agua destilada y se removió cualquier residuo. Posteriormente, se sumergió el sensor en el vaso de calibración con cada solución buffer hasta que la pantalla marcara la medida correspondiente. Terminado este procedimiento, se enjuagaron los sensores nuevamente y se seleccionó calibrar la CE, se sumergió el sensor en la solución y se esperó hasta que la pantalla marcara la medición.

Finalmente, para calibrar el sensor de OD se enjuagaron nuevamente los sensores con agua destilada y se procedió a agitar suavemente el sensor para secarlo completamente. Seguido, se introdujo el sensor en el vaso de calibración seco, y se aguardó hasta que la pantalla marcara un porcentaje de saturación de OD del 0%.

Por otra parte, la medición de parámetros fisicoquímicos se realizó con los kits de prueba mencionados en la Tabla 1, los cuales conllevan procedimientos de disolución y titulación.

4.5 ANÁLISIS DE LABORATORIO

Se tomaron muestras en botellas de polipropileno de diferentes capacidades para análisis en laboratorio de cationes, aniones, elementos traza, isótopos estables, C-14 y tritio.

Las muestras de cationes, aniones y elementos traza requirieron un proceso de filtrado con una membrana de celulosa de 0.05 μm para remoción de cualquier sólido en suspensión. Asimismo, las muestras de iones mayores y elementos traza fueron almacenadas en un cuarto frío a 4 °C mientras estas se enviaban a analizar.

El análisis de los iones mayores y elementos traza fue realizado en el Laboratorio de Cromatografía de Líquidos del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía (LANGEM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

El análisis de C-14 e isótopos estables fue realizado en el Laboratorio de Análisis Beta Analytic Inc. en Estados Unidos. Los resultados de los isótopos estables ($\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$) fueron expresados con respecto a la Línea Meteorica Global (VSMOW, por sus siglas en inglés) y el resultado de $\delta^{13}\text{C}$ fue expresado según el estándar para isótopos de carbono VPDB. Por último, el análisis de tritio fue realizado en la Universidad de Waterloo.

4.5.1 Métodos analíticos

El análisis de los cationes y aniones mayores se realizó con el método LANGEM-PT-LCL-02, el cual consiste en una determinación simultánea de aniones y cationes mayores en muestras ambientales por medio de cromatografía iónica con detección conductimétrica. Asimismo, el análisis de los elementos traza se realizó con el método de Espectroscopía de Plasma ICP-OES que consiste en una fuente de ionización llamada plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y un espectrofotómetro de emisión óptico (OES).

El análisis de los isótopos estables $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ se realizó a partir de la espectrometría de masas de relación isotópica (IRMS, por sus siglas en inglés) mientras que el isótopo $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ se analizó después de acidificar la muestra y obtener el CO_2 , para después medir la masa de CO_2 con el IRMS.

El análisis de $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ se realizó a partir de la extracción del Carbono Inorgánico Disuelto (CID), el cual consistió en la inyección de una muestra de agua en un baño de ácido unido a una línea de evacuación. El pH se redujo a <1 y el CO_2 liberado fue secado con una mezcla de etanol y colectado en nitrógeno líquido. El CO_2 fue grafitizado sobre cobalto y una atmósfera para

producir un objetivo para el método analítico AMS, referido a la técnica de espectrometría de masas con acelerador.

Para la cuantificación de Tritio (^3H) en las muestras se recurrió al análisis llamado “Enriched” con la técnica analítica de recuento de centelleo líquido (LSC, por sus siglas en inglés).

4.5.2 Límites de detección y cuantificación

El límite de detección (LD) se define como la menor concentración de un analito en una muestra que se puede detectar con un nivel de probabilidad dado mientras que el límite de cuantificación (LC) se refiere a la menor concentración de analito que puede ser determinado cuantitativamente con aceptable precisión y exactitud (Vashist & Luong, 2018; González & Alonso, 2020).

En las Tablas 2, 3 y 4 se presentan los LD, LC y rangos para cada uno de los métodos analíticos utilizados para el análisis en laboratorio.

Tabla 2. Límites de detección y cuantificación del método LANGEM-PT-LCL-02.

Aniones			Cationes		
Analito	LD (mg/L)	LC práctico (mg/L)	Analito	LD (mg/L)	LC práctico (mg/L)
Fluoruro	0.50	10	Sodio	1.00	5
Cloruro	1.25	7.5	Amonio	0.50	5
Nitrito	0.50	5	Potasio	0.40	5
Bromuro	0.50	5	Calcio	0.75	5
Nitrato	0.75	5	Magnesio	0.75	5
Fosfato	0.75	10	Sulfato	1.25	7.5

Nota. Los LD y LC fueron obtenidos del reporte recibido del LANGEM.

Tabla 3. Límites de detección y cuantificación del método ICP-OES para análisis de elementos traza.

Elemento	LC (mg/L)	Elemento	LC (mg/L)
Ag	0.004	Mn	0.001
Al	0.017	Mo	0.005
As	0.028	Na	0.188
B	0.164	Ni	0.004

Ba	0.002	p	0.056
Be	0.001	Pb	0.009
Bi	0.021	Sb	0.025
Ca	0.072	Se	0.021
Cd	0.002	Si	0.068
Co	0.004	Sn	0.011
Cr	0.002	Sr	0.001
Cu	0.033	Ti	0.001
Fe	0.019	Tl	0.028
K	0.446	V	0.004
Li	0.001	Zn	0.004
Mg	0.030		

Nota. Los LD y LC fueron obtenidos del reporte recibido del LANGEM.

Tabla 4. Rangos y límites de detección del método AMS e IRMS para obtención de isótopos estables y C-14.

Parámetro	Método	Rango	LD
¹⁴ C _{DIC}	AMS	43,500 años AP a actualidad (0.44 pMC a 198 pMC)	43,500 años AP (0.44 pMC)
δ ¹³ C, δ ¹⁸ O y δ ² H	IRMS	-200 ‰ a +100 ‰	δ ¹³ C (250 a 35,000 mV) δ ¹⁸ O y δ ² H (1,000 a 35,000 mV)

Nota. El rango y el LD fueron obtenidos de Beta Analytic (2022).

El límite de detección para el análisis de tritio con el método LCS es de 0.8 ± 0.8 UT a 2σ (UW-EIL, 2020).

4.5.3 Validación de análisis en el laboratorio

La fiabilidad del análisis de una muestra de agua se basa en el principio de la electroneutralidad. Este principio enuncia que la suma de las cargas positivas (cationes) debe ser igual que las cargas negativas (aniones) en unidades de meq/L. Esto es:

$$\sum \text{cationes} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) = \sum \text{aniones} \left(\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right) \quad (10)$$

A causa de que este principio no se cumple siempre con exactitud, Appelo & Postma (2005) introdujeron la expresión de balance iónico:

$$\%B.I = \frac{|\sum cationes(\frac{meq}{L}) - \sum aniones(\frac{meq}{L})|}{\sum cationes(\frac{meq}{L}) + |\sum aniones(\frac{meq}{L})|} \cdot 100 \quad (11)$$

Esta expresión debe encontrarse generalmente menor al 5% para que los resultados de iones mayores puedan ser confiables y ser posteriormente analizados, de lo contrario, deben revisarse los métodos de muestreo y las técnicas analíticas.

4.6 COMPARACIÓN CON DATOS HISTÓRICOS

Se recabaron datos hidrogeoquímicos e isotópicos pertenecientes a 1984, 1989, 2014 y 2015 (Juan-Perez, 1994; Issar et al., 1984; Martínez-Florentino et al., 2019). La comparación de iones mayores se realizó con los datos de 1989, 2014, 2015 y 2022; mientras que para los isótopos estables se utilizaron los datos de 1984, 2014, 2015 y 2022 y, por último, para los elementos traza solo se incluyeron los del 2014, 2015 y 2022.

4.7 CÁLCULO DE LA ALTURA MEDIA DE RECARGA

Para calcular la altitud media de recarga del manantial termal se utilizó un método desarrollado por Cortés & Durazo (2001) aplicado a la región central de México y otro aplicado por González-Martínez (2002) en el Valle de Toluca a partir de la ecuación desarrollada por Febrilet et al., 1987 basada en el concepto de gradiente altimétrico isotópico.

Se utilizó la ecuación desarrollada por Cortés & Durazo (2001):

$$\delta O^{18} = -2.13 z - 3.2 \quad (12)$$

en el cual δO^{18} es la concentración de la muestra de agua subterránea y z es la altitud media de la precipitación que la recarga en kilómetros.

Esta ecuación fue producto de un estudio estadístico regional de la Cuenca de México y zonas aledañas el cual incluye el Valle de Toluca y el Valle de Cuernavaca. En este estudio se guían por el concepto de la continuidad hidráulica intercuenca desarrollado por Toth (1995), por lo que se asume una tendencia regional isotópica en el Centro de México a causa de la presencia común de grandes macizos volcánicos que conforman sus límites, y es tomada como área de recarga común para los pozos profundos en la región.

El segundo método requiere el valor del gradiente altimétrico isotópico (Ga) referido al patrón de la variación del contenido isotópico en las precipitaciones (González-Martínez, 2002). Este

factor se calcula a partir de la composición isotópica de las estaciones pluviométricas con altitud máxima y mínima:

$$C_m + \frac{A_M - A_m}{100} * G_a = C_p \quad (13)$$

donde C_m es la composición isotópica de la estación con la cota mínima de altitud (‰), C_p es la composición isotópica de la estación con la cota máxima de altitud (‰), A_M es la altitud de la estación en la cota máxima (msnm) y A_m es la altitud de la estación en la cota mínima (msnm).

Para la anterior ecuación, González-Martínez (2002) estimó G_a basándose en muestras de $\delta^{18}\text{O}$ con su respectiva altitud alrededor de la República Mexicana realizadas por Castillo et al., 1984 para lograr un panorama regional donde se estimó un valor de G_a de $-0.145879 \text{ ‰} / 100 \text{ m}$ de elevación.

Posteriormente, es posible calcular el valor de la altitud de recarga de las aguas subterráneas (H) con la siguiente ecuación (Febrilet et al., 1987):

$$H = H_o + \frac{C_m - C_p}{G_a} * 100 \quad (14)$$

donde H es la altitud media de recarga (msnm), H_o es la altitud de la estación pluviométrica de referencia con la cota más elevada (msnm), C_m es la composición isotópica para cada punto de muestreo de las aguas subterráneas (‰), C_p es la composición isotópica de la estación pluviométrica en H_o (‰) y G_a es el gradiente altimétrico isotópico de las precipitaciones (‰ / 100 m de elevación).

Debido que el manantial termal de Ixtapan de la Sal se encuentra cercano a los límites intercuenca del Valle de Toluca y Valle de Cuernavaca se optó por usar las dos ecuaciones previamente descritas.

4.8 CORRECCIÓN PARA DATACIÓN CON C-14

La elaboración del diagrama de Han & Plummer (2016) solo se incluyeron los puntos A, A₁, A₂, O y M. Los valores para conformar cada uno de estos puntos se eligieron siguiendo los reportados en la literatura y las condiciones del sistema (Clark & Fritz, 1997; Han & Plummer, 2016).

Tabla 5. Valores utilizados para los puntos A, A1, A2, O y M del diagrama de Han & Plummer (2016).

Parámetro	Cálculo	Parámetro	Cálculo
$^{14}\text{C}_g$	100 pMC	$\delta^{13}\text{C}_{a2}$	$\delta^{13}\text{C}_{a2} = \delta^{13}\text{C}_g - \varepsilon_{g/b}$
$\delta^{13}\text{C}_g$	-26 ‰	$^{14}\text{C}_s$	0 pMC
$^{14}\text{C}_{a1}$	$^{14}\text{C}_{a1} = ^{14}\text{C}_g + 0.2\varepsilon_{a/g}$	$\delta^{13}\text{C}_s$	0 ‰
$\delta^{13}\text{C}_{a1}$	$\delta^{13}\text{C}_{a1} = \delta^{13}\text{C}_g + \varepsilon_{a/g}$	$^{14}\text{C}_i$	$^{14}\text{C}_i = 0.5(^{14}\text{C}_{a1} + ^{14}\text{C}_s)$
$^{14}\text{C}_{a2}$	$^{14}\text{C}_{a2} = ^{14}\text{C}_g - 0.2\varepsilon_{g/b}$	$\delta^{13}\text{C}_i$	$\delta^{13}\text{C}_i = 0.5(\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s)$

4.9 GRÁFICAS Y DIAGRAMAS HIDROGEOQUÍMICOS

En la representación de los resultados hidrogeoquímicos se utilizó el software Grapher™ para la realización del diagrama de Piper; el software The Geochemist's Workbench® para los diagramas de Stiff y la representación gráfica del balance iónico (diagrama de pastel); finalmente, se utilizó Microsoft Excel para graficar $\delta^{18}\text{O}$ vs $\delta^2\text{H}$, los diagramas de Han & Plummer, Schoeller, Gibbs y diagramas de dispersión.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de los parámetros fisicoquímicos, análisis de laboratorio de iones mayores, elementos traza e isotopos producto del muestreo de los sitios M1 y M2. Asimismo, se presentan los diagramas hidrogeoquímicos con la comparación de los datos históricos recabados que incluyen composición iónica, elementos traza e isótopos estables ^{18}O y ^2H .

5.1 ANÁLISIS HIDROGEOQUÍMICO E ISOTÓPICO

5.1.2 Parámetros fisicoquímicos

Tabla 6. Resultados de los parámetros fisicoquímicos medidos con la sonda multiparamétrica HI 98914 Hanna ®.

Parámetro	Muestra	
	M1	M2
pH	6.04 ± 0.02	6.29 ± 0.02
Temperatura (°C)	37.68 ± 0.1	37.48 ± 0.1
Conductividad Eléctrica (mS/cm)	10.28 ± 0.1	9.87 ± 0.1
STD (ppm)	5830 ± 58	4939 ± 49
Salinidad (PSU)	4.97 ± 0.1	5.45 ± 0.1
OD (ppm)	0.13 ± 0.002	1.65 ± 0.02
ORP (mV)	43.8 ± 1	32.3 ± 1
Dureza Total / Dureza de Calcio (ppm)	2012.4 / 1419	2012.4 / 1393.2
Alcalinidad (ppm)	1728	1584
CO ₂ (ppm)	>50	>50
Sulfuros (ppm)	<0.2	<0.2

Nota. Los errores obtenidos en los parámetros fisicoquímicos fueron calculados a partir de las especificaciones de exactitud del equipo de medición HI 98194 Hanna ®.

5.1.3 Iones mayores y elementos traza

En la Figura 23 se puede visualizar en un diagrama de pastel la distribución en las muestras M1 y M2 de los cationes y aniones mayores. Se observa una distribución equitativa entre las cargas negativas y positivas por lo que el error obtenido en el balance iónico fue menor al 5%.

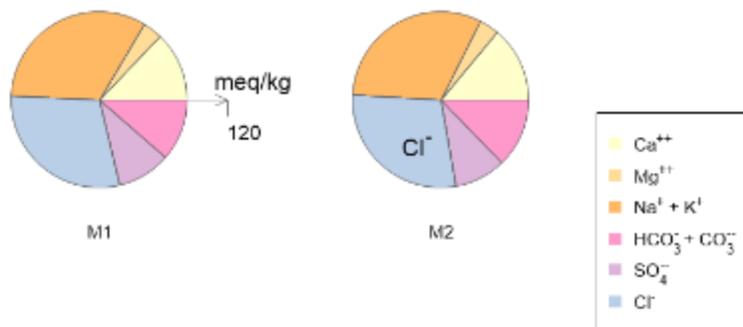


Figura 23. Balance iónico de las muestras M1 y M2.

En la Tabla 7 y 8 se presentan los resultados de la concentración en mg/L de los iones mayores y elementos traza de las muestras M1 y M2, respectivamente.

Tabla 7. Concentración en mg/L de los iones mayores de las muestras M1 y M2.

Iones	Muestra	
	M1	M2
	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
Ca ²⁺	523.61	589.57
Mg ²⁺	90.26	90.29
Na ⁺	1476.58	1455.40
K ⁺	122.18	132.58
Cl ⁻	2138.79	2144.95
SO ₄ ²⁻	960.46	961.12
HCO ₃ ⁻	1431.59	1642.64
NO ₃ ⁻	<0.75	<0.75

Tabla 8. Concentración en mg/L de los elementos traza de las muestras M1 y M2.

	Muestra

Elementos traza	M1	M2
	Concentración (mg/L)	Concentración (mg/L)
As	1.686	1.637
B	28.033	27.274
Ba	0.045	0.044
Fe	2.551	2.650
Li	15.550	15.136
Mn	0.178	0.171
Si	16.688	16.250
SiO ₂	35.699	34.763
Sr	5.559	5.447
Zn	0.026	0.023

5.1.4 Comparación con datos históricos

En el Anexo 2 se presentan los datos hidrogeoquímicos e isotópicos disponibles de cada uno de los años recabados.

En el diagrama de Piper (Figura 24) se incluye la facie química que ha presentado el manantial termal en los muestreos de 1989 al del 2022. Con base en el diamante del centro se puede observar que la dispersión entre las muestras es mínima. Existe una dominancia de los metales alcalinos respecto a los alcalinotérreos ($\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) y ácidos fuertes respecto a los débiles ($\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$).

Por lo tanto, el manantial termal de Ixtapan de la Sal se ha mantenido dentro de un tipo de agua salada con facie de tipo sódicas-cloruradas ($\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}$).

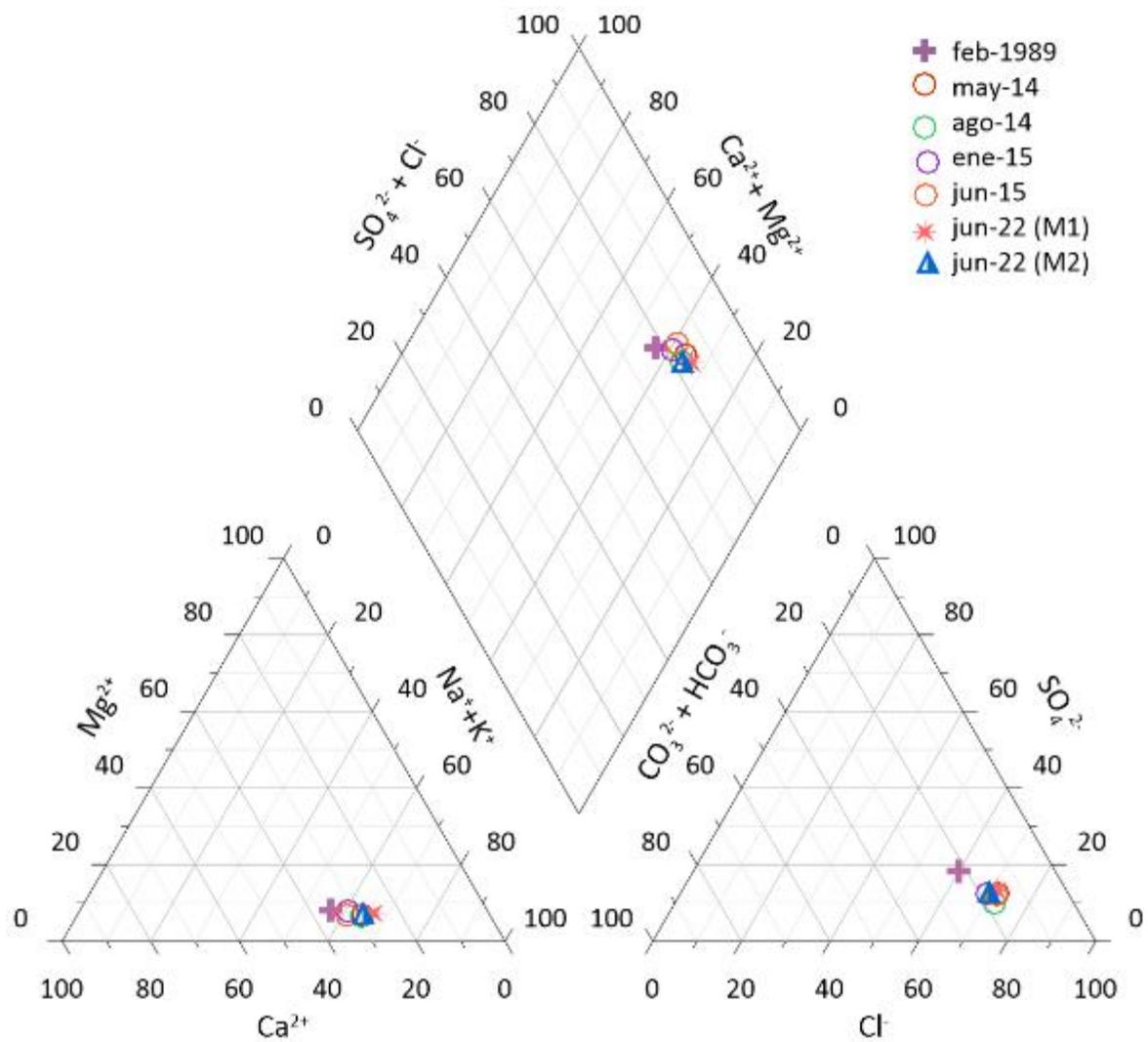


Figura 24. Diagrama de Piper de los datos históricos del manantial termal de Ixtapan de la Sal.

A continuación, se presenta el diagrama Schoeller (Figuras 25 y 26) en el cual se visualiza en un diagrama de líneas la variación de la composición mayoritaria y elementos traza del manantial termal de Ixtapan de la Sal.

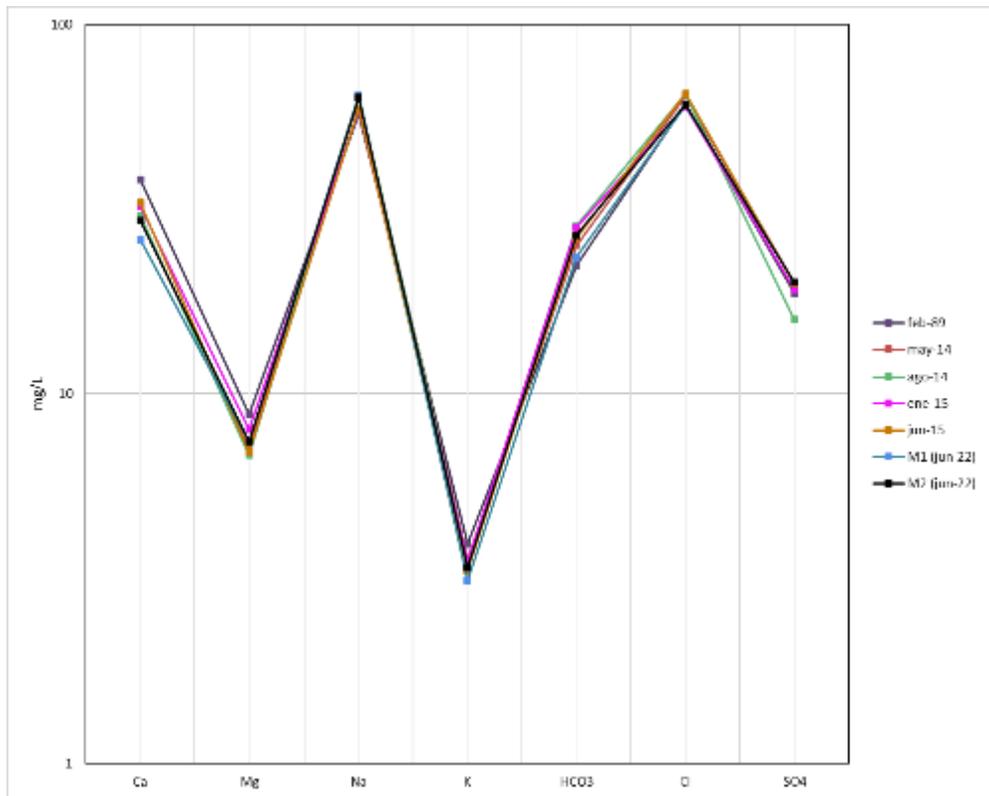


Figura 25. Diagrama de Schoeller con la variación de los iones mayores (1989-2022).

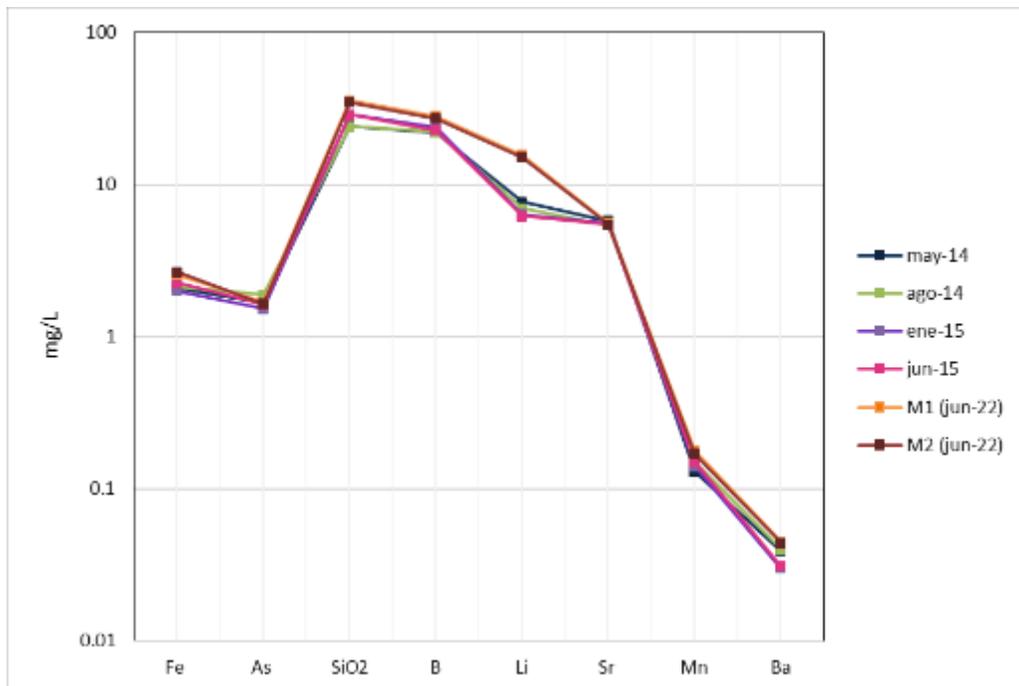


Figura 26. Diagrama de Schoeller con la variación de los elementos traza (2014-2022).

Se generaron los siguientes diagramas de dispersión para estudiar la relación entre los elementos conservadores y no conservadores, y su evolución en el periodo de 1989 a 2022.

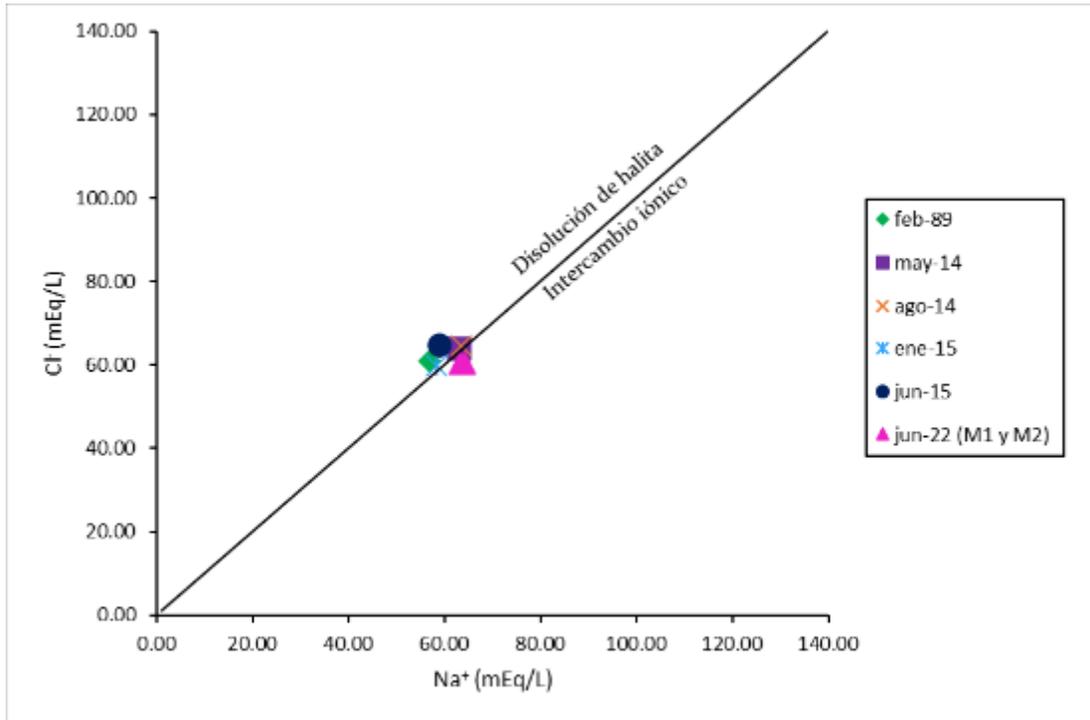


Figura 27. Diagrama de dispersión de Na+ vs Cl en mEq/L.

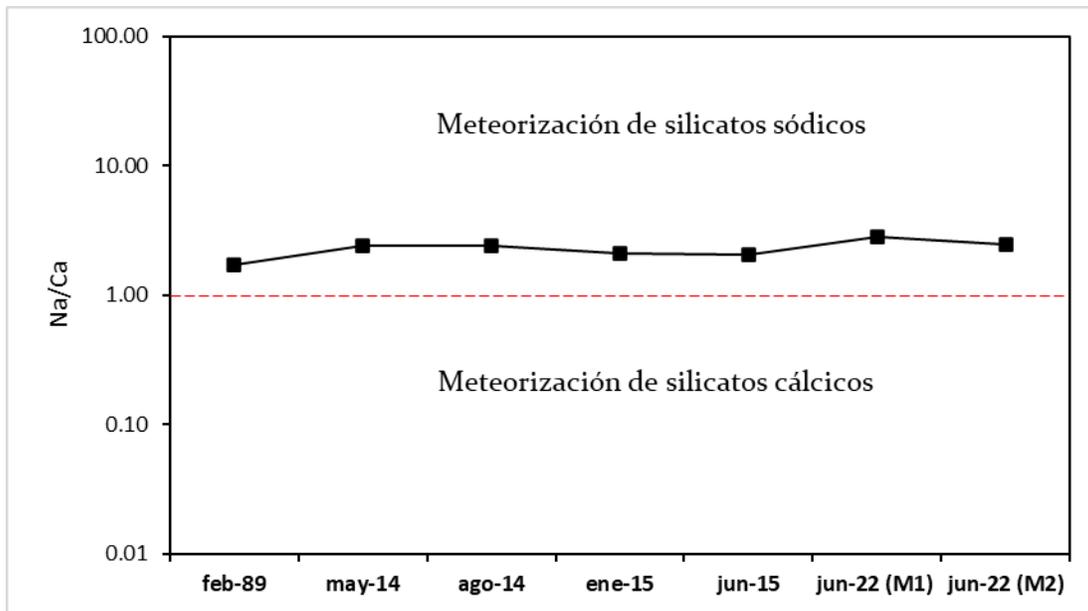


Figura 28. Variación de la relación iónica Na/Ca desde 1989 al 2022.

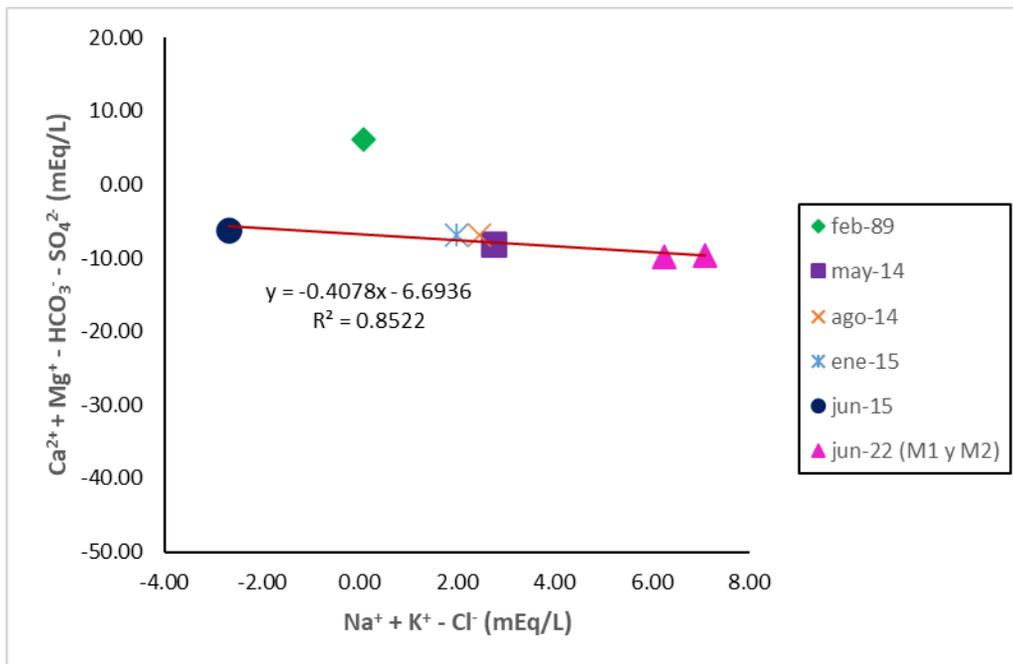


Figura 29. Diagrama de dispersión para indicar proceso de intercambio iónico.

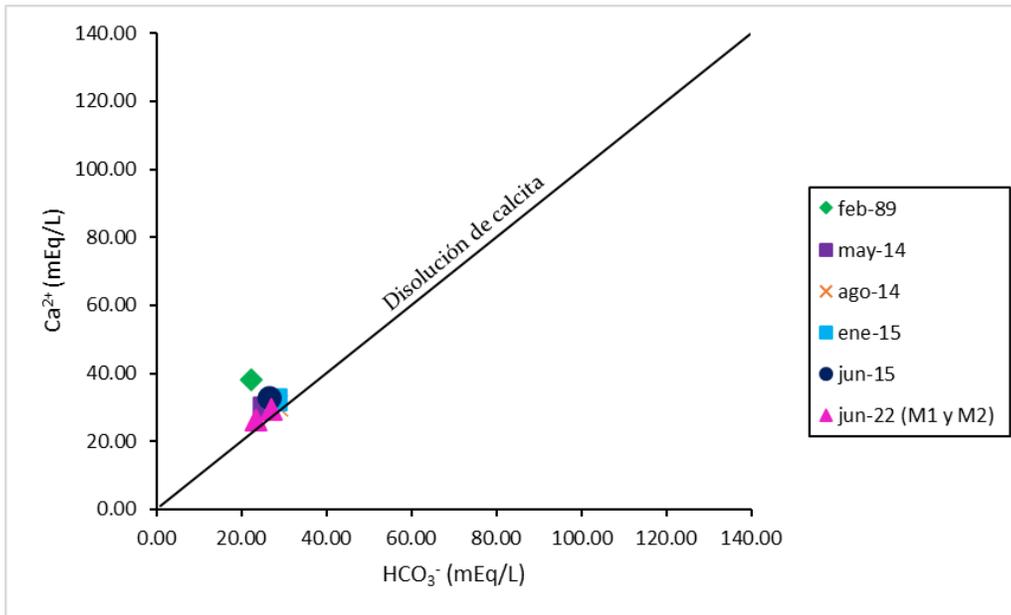


Figura 30. Diagrama de dispersión de HCO_3^- vs Ca^{2+} en mEq/L

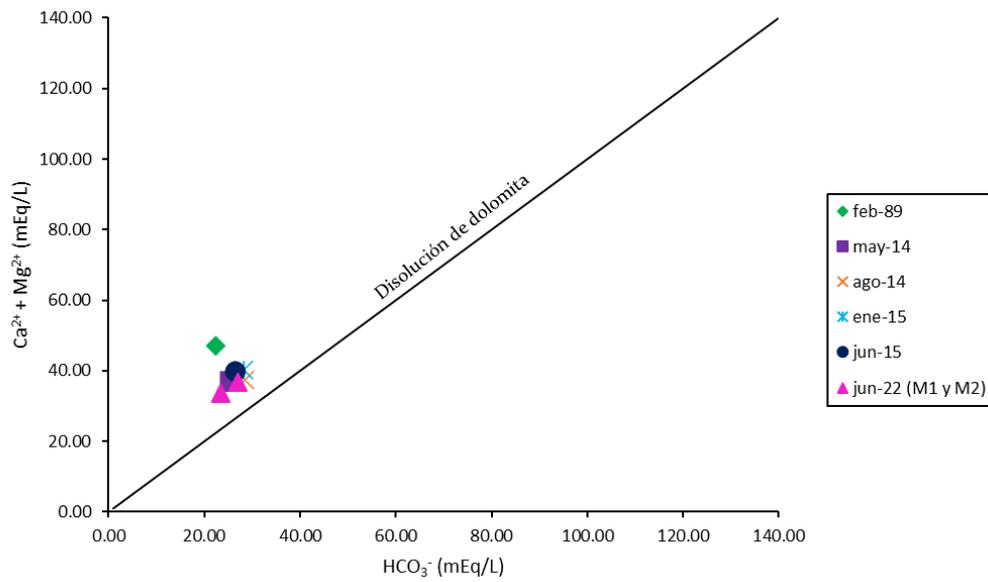


Figura 31. Diagrama bivariado de HCO_3^- vs $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ en mEq/L.

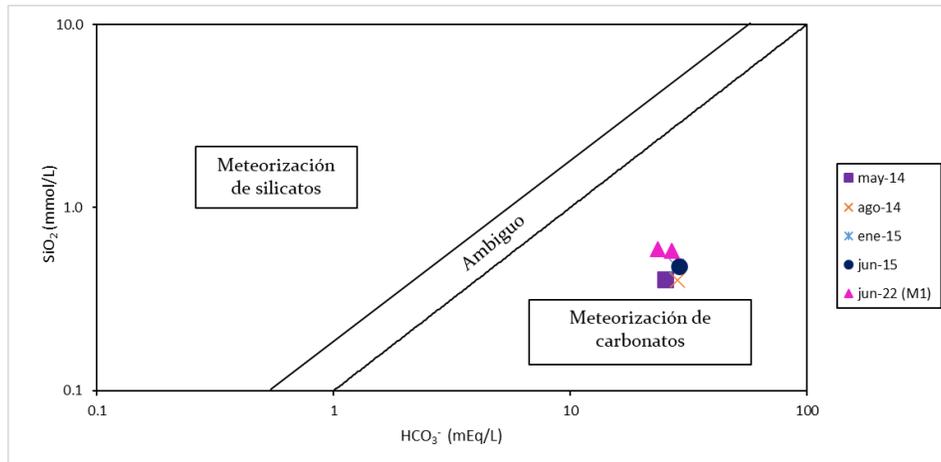


Figura 32. Diagrama de dispersión de HCO_3^- vs SiO_2

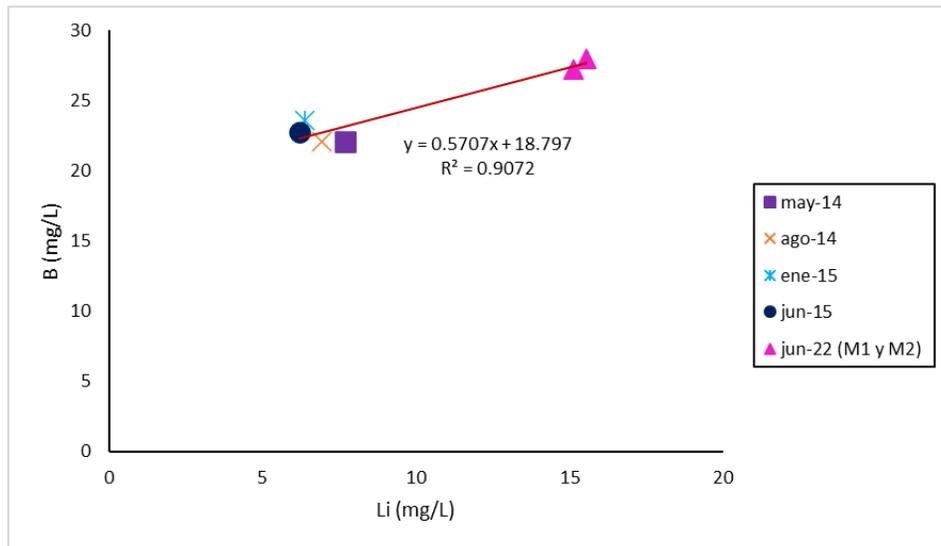


Figura 33. Diagrama de dispersión de Li vs B.

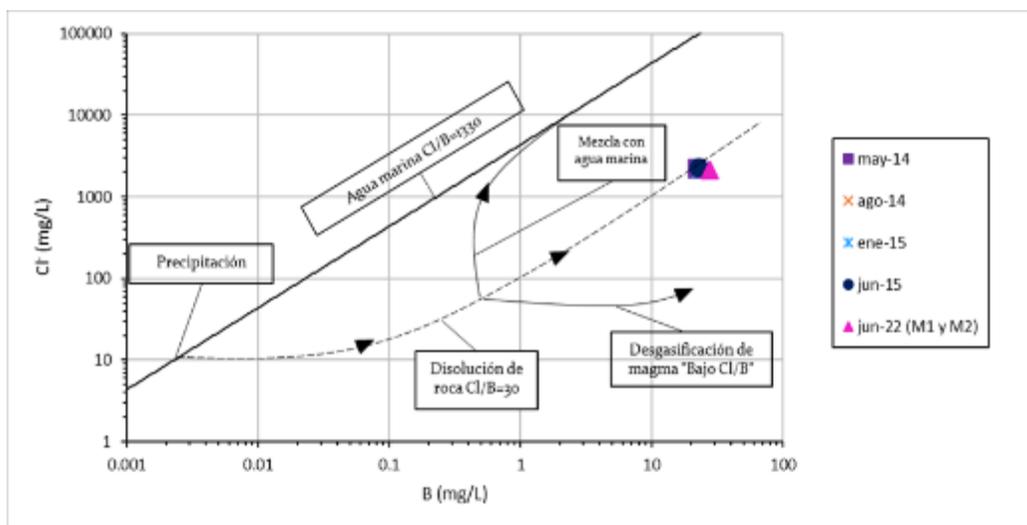


Figura 34. Diagrama de dispersión Cl vs B y relaciones iónicas molares de Cl/B.

Para estudiar la variación en la composición de isótopos estables se graficaron los datos históricos con los muestreados en campo (1984, 2015 y 2022) respecto a la Línea Meteorológica Global (GMWL), la Línea Meteorológica Regional (RMWL) desarrollada por Cortés et al., 1997 en la región de la Cuenca de México y zonas aledañas.

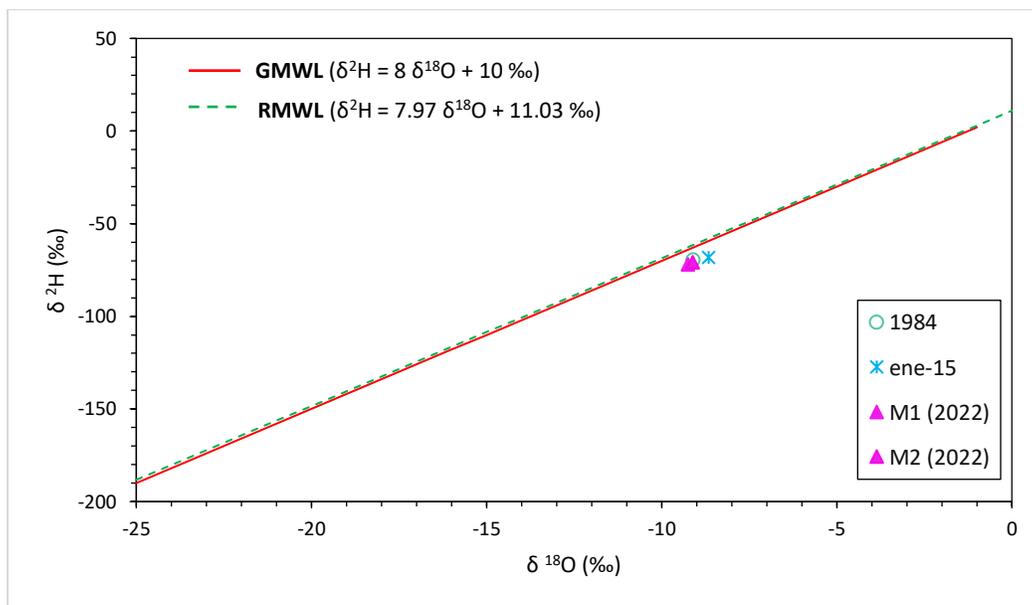


Figura 35. Composición isotópica de $\delta^{18}\text{O}$ y $\delta^2\text{H}$ desde 1984 al 2022 con respecto a la GMWL y RMWL.

5.2 DATACIÓN CON TRITIO

Las muestras resultaron con una concentración <0.8 UT lo cual nos permite inferir fácilmente que la recarga que dio origen al agua del manantial se infiltró antes del pico de ^3H liberado a

la atmósfera por las pruebas atómicas en 1953, es decir, su tiempo de residencia es mayor a 50 años.

5.3 ESTIMACIÓN DE LA ALTURA DE RECARGA

A continuación, se presenta la altura media de recarga que se estimó para cada dato histórico y muestras recientes a partir de las ecuaciones (12) y (14). Asimismo, en la Figura 36 se presenta el nuevo modelo conceptual propuesto.

Tabla 9. Estimación de la altura media de recarga en msnm según la ecuación de Cortés & Durazo (2001) y Febrilet et al., 1987

Muestra	Autor	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	Ecuación	Altura de recarga (msnm)
1984	Issar et al., 1984	-9.1	-69.7	Cortés & Durazo (2001)	2769.95
				Febrilet et al., 1987	3434.5
ene-15	Martínez-Florentino et al., 2019	-8.66	-68.2	Cortés & Durazo (2001)	2563.38
				Febrilet et al., 1987	3132.88
jun-22 (M1)	Propio	-9.26	-72.02	Cortés & Durazo (2001)	2845.08
				Febrilet et al., 1987	3544.18
Jun-22 (M2)	Propio	-9.11	-70.80	Cortés & Durazo (2001)	2774.64
				Febrilet et al., 1987	3441.35

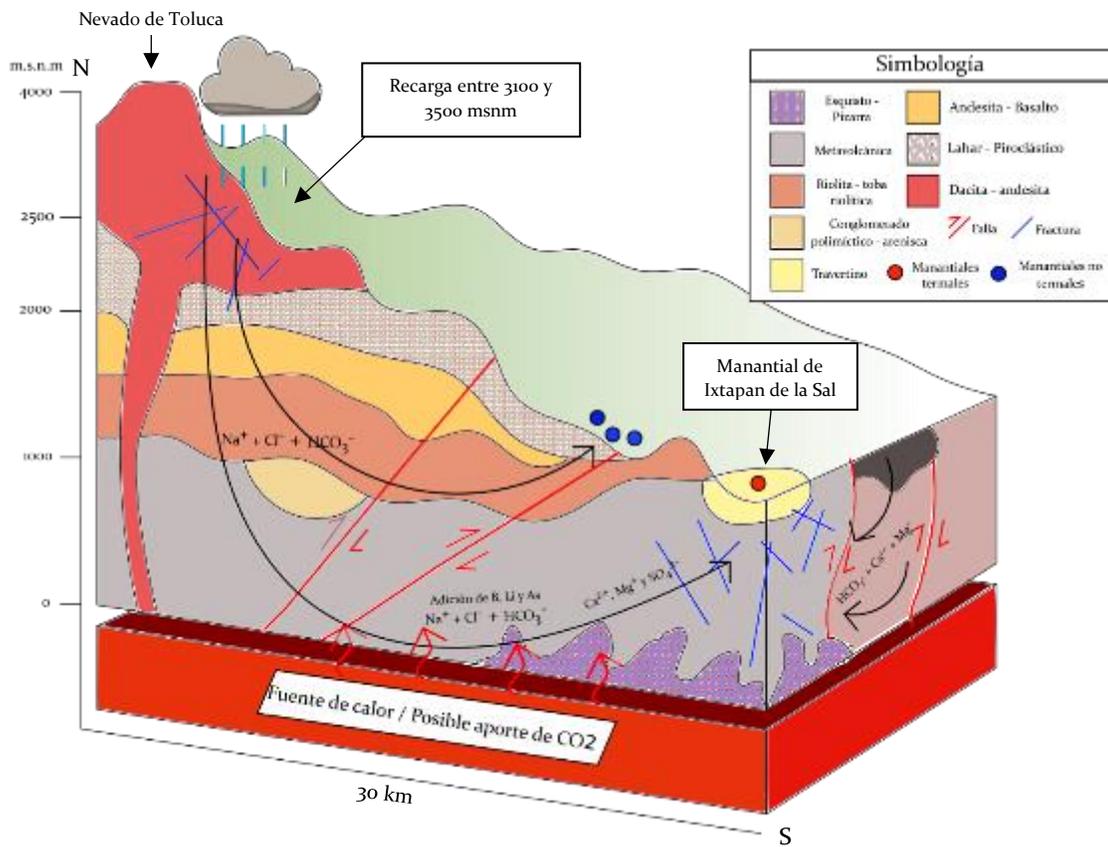


Figura 36. Modelo conceptual desarrollado a partir del cálculo de altura de recarga. Modificado de Esteller et al., 2019 y SGM (2015).

5.4 CÁLCULO DEL TIEMPO DE RESIDENCIA CON DATACIÓN DE C-14

A continuación, se presentan los resultados del fechamiento de ^{14}C sin corrección del sitio M₁ y M₂.

Tabla 10. Composición isotópica de ^{14}C y $\delta^{13}\text{C}$, y edad aparente de las muestras M₁ y M₂.

Muestra	$^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ (pMC)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (‰)	Edad aparente (años)
M ₁	0.60 ± 0.04	- 0.20	~ 41060
M ₂	0.72 ± 0.04	+ 0.10	~ 39650

Nota. Edad aparente obtenida del reporte del laboratorio de Beta Analytic.

En la Figura 37 se presenta el diagrama de Han & Plummer para discernir el método de corrección de ^{14}C más apropiado para las muestras M₁ y M₂.

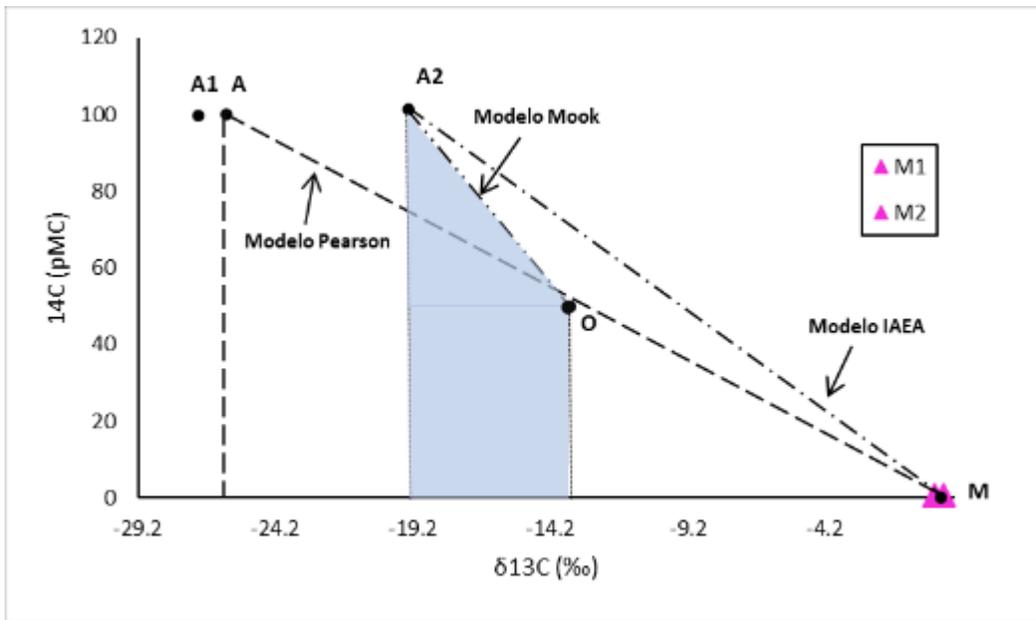


Figura 37. Diagrama de Han & Plummer con muestras M₁ y M₂.

Como se puede visualizar en el diagrama, M₁ y M₂ se encuentran muy cercanos a la concentración isotópica de los minerales carbonatados sólidos (punto M). La muestra M₁ cae debajo de la línea del modelo IAEA (línea A₂-M) y del modelo de Pearson (línea A-M) mientras que M₂ rebasa el valor de δ¹³C del punto M y no cae debajo de la línea de ningún método.

Por consiguiente, se aplicó el modelo Pearson e IAEA con las ecuaciones (4) y (6) para calcular la composición isotópica inicial (¹⁴C₀) y después calcular el tiempo de residencia con la ecuación (3). En la Tabla se presenta el tiempo de residencia calculado para M₁ con el modelo IAEA y Pearson.

Tabla 11, Estimación de actividad inicial de ¹⁴C y tiempo de residencia calculada con los modelos IAEA y Pearson.

Muestra	¹⁴ C ₀ (‰)		Tiempo de residencia (años)	
	Modelo IAEA	Modelo Pearson	Modelo IAEA	Modelo Pearson
M ₁	1.04	0.77	4547	2051.4

5.5 CLASIFICACIÓN PARA AGUAS TERMALES Y MINERALES

En la Tabla 12 se presenta la clasificación fisicoquímica del agua termal que se utiliza para fines terapéuticos según Albu et al. 1997 y Maraver et al. 2020.

Tabla 12. Clasificación del manantial termal de Ixtapan de la Sal para fines terapéuticos.

Parámetro	Sitio		Clasificación
	M1	M2	
Temperatura (°C)	37.48	37.68	Mesotermales (36 – 42 °C)
Ion dominante (g/L)	2138.79 de Cl ⁻	2144.95 de Cl ⁻	Cloruradas
Dureza (mg/L)	1419 de CaCO ₃	1393 de CaCO ₃	Aguas extremadamente duras (> 400 mg/L de CaCO ₃)
Acidez (pH)	6.03	6.29	Agua ácida (3-6 de pH)
Contenido de gases (mg/L)	>50 de CO ₂	>50 de CO ₂	-

Además, el manantial de Ixtapan de la Sal cumple con los siguientes criterios para ser considerada agua con fines terapéuticos

- **Sales disueltas:** Los sitios M1 y M2 contienen más de 1 g/L de los iones de Cl⁻, HCO₃⁻ y Na⁺.
- **Contenido de elementos traza con fines terapéuticos:** Concentraciones relevantes de Fe, Mn, Sr, Li y SiO₂.

No se pudo determinar la clasificación de la mineralización total, el contenido de H₂S para ser considerada sulfurada ni la concentración de Radón (Bq/L) para ser considerada radiactiva. Sin embargo, Juan-Pérez (1994) menciona que el manantial despide un olor característico a H₂S por lo que no podemos pasar por alto la posibilidad de concentraciones importantes de H₂S.

CAPÍTULO 6

DISCUSIÓN

6.1 HIDROGEOQUÍMICA DEL MANANTIAL TERMAL DE IXTAPAN DE LA SAL

Según los datos históricos presentes en el Anexo 2, el manantial ha evolucionado de tener un pH de 8 en 1989 a un pH de 6 en los muestreos del 2022 con variaciones en la temperatura de entre 35 y 40 °C. Se han presentado valores altos de STD (4939 - 6510 mg/L) que aumentan linealmente con los valores de CE (9870 - 13290 $\mu\text{S}/\text{cm}$) lo cual es característico de aguas con alta salinidad. La temperatura del agua termal coincide con altos valores de STD ya que las tasas de reacción y la solubilidad de los minerales incrementan con las altas temperaturas desprendidas por las fuentes de calor en sistemas hidrotermales (Albu et al., 1997; Mao et al., 2021).

Con base en el diagrama de Piper (Figura 24), la composición mayoritaria del manantial se ha mantenido desde 1989 con una facie química de agua salada tipo clorurada-sódica sin atribuciones significativas de NO_3^- de origen antropogénico el cual se ha mantenido menor a 0.75 mg/L desde 1989.

En el diagrama de Schoeller (Figura 25) se observa que el manantial también tiene altas concentraciones de HCO_3^- (>1000 mg/L), SO_4^{2-} (>750 mg/L), Ca^{2+} (>500 mg/L) y menores concentraciones en Mg^{2+} (<100 mg/L) y K^+ (~150 mg/L) con ligeras variaciones en la concentración de los iones Ca^{2+} , HCO_3^- y Cl^- .

Con respecto al Ca^{2+} , se percibe una tendencia en la disminución de su concentración desde el primer muestreo en 1989 (762. mg/L) al muestreo del 2022 (523.61 mg/L). Además, el HCO_3^- presenta una variación en su concentración, alcanzando su mínimo en 1989 (1359 mg/L) y su máximo en agosto del 2014 (1738.5 mg/L) mientras que el Cl^- ha variado ligeramente desde

concentraciones mínimas en enero del 2015 (2127.1 mg/L) a máximas en junio del 2015 (2303 mg/L).

La mineralización del manantial termal puede estar fuertemente influenciada por los procesos de interacción agua-roca con la diversidad de estructuras geológicas en la columna estratigráfica. Dado que el agua es calentada por un reservorio a profundidades de entre 1.75-1.85 km (Martínez-Florentino et al., 2019), el agua se infiltró a través de rocas metavolcánicas, metasedimentarias, volcánicas, carbonatadas y cuerpos ígneos intrusivos para después emerger a través del sistema de fallas Taxco-San Miguel de Allende en las inmediaciones de Ixtapan de la Sal (Juan-Perez, 1994; Martínez-Florentino et al., 2019).

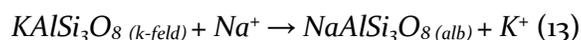
Además, el reservorio que da lugar al sistema hidrotermal de Ixtapan de la Sal podría estar relacionado a la fusión parcial de la corteza inferior que dio lugar a productos calco-alcalinos como las dacitas y andesitas (Verma, 2000). Igualmente, la existencia de cuerpos intrusivos puede indicar la presencia de cámaras magmáticas inducidas por segmentos activos alrededor del centro del Eje Neovolcánico (García-Palomo et al., 2002; Martínez-Florentino et al., 2019).

En la Figura 27 se puede observar la relación entre el Cl^- y Na^+ en donde todas las muestras caen cercanas a la línea de equilibrio indicando un aporte continuo de estos iones por la disolución de halita. Sin embargo, en la carta geológica del SGM (2015) no se mencionan secuencias evaporíticas de halita por lo que esta aseveración es poco concluyente. Aun así, en sistemas hidrotermales el Cl^- puede verse enriquecido en los líquidos y vapores residuales de la cristalización del magma, el cual a altas temperaturas suele sustituir al ión hidroxilo OH^- en hidrosilicatos produciendo minerales alterados como la halita (Johns & Huang, 1967; Pirajno, 2018).

En el caso del Na^+ , sus altas concentraciones respecto al Ca^{2+} también han sido aportadas desde 1989 por la meteorización de silicatos sódicos (Figura 28), en donde su disolución se ve favorecida por interacción a altas temperaturas con rocas ígneas como la granodiorita rica en minerales como la plagioclasa. Igualmente, este dominio del Na^+ sobre el Ca^{2+} puede ser explicado por el proceso de intercambio iónico indicado por el coeficiente R^2 de 0.85 en las muestras del 2014 al 2022 (Figura 29) en donde los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} disueltos en la solución son reemplazados por el Na^+ . Sin embargo, se observa que la muestra de 1989 se encuentra alejada de la relación de intercambio iónico lo cual se explica por una mayor concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} indicando posiblemente un mayor aporte de la meteorización de silicatos

cálcicos o un aporte de las aguas subterráneas más superficiales en donde se encuentran las rocas carbonatadas.

El aumento de salinidad en el agua causada por la probable disolución del mineral alterado halita y la meteorización de silicatos sódicos se ha relacionado con la albitización de ortoclasa liberando K^+ a la solución en aguas termales de baja temperatura (Blasco et al., 2019):



Por otro lado, Giggenbach (1988) menciona que la desgasificación de magma (SO_2) en sistemas hidrotermales conlleva a la formación de gases como el H_2S y al depósito de compuestos de pirita a profundidad y anhidrita a nivel más superficial. Por consiguiente, la presencia de iones de SO_4^{2-} podría deberse a la disolución de pirita reportada en la carta geológica lo que sugeriría también la disolución de anhidrita a superficie potenciada por la alta salinidad del agua (Blounot & Dickson, 1969).

A su vez, la posible disolución anhidrita propone que existe un aporte significativo del ión Ca^{2+} lo que podría explicar el aporte extra de Ca^{2+} en la muestra de 1989. El aumento de anhidrita en la solución favorece la sobresaturación y consecuentemente la precipitación de calcita (Blasco et al., 2019):



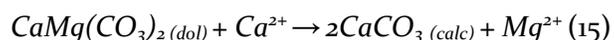
Esta reacción anterior es validada por la existencia de cuerpos carbonatados de calcita en las partes más someras de la columna geológica y la sobresaturación calculada por Martínez-Florentino et al., 2019.

La presencia del HCO_3^- previa a la precipitación de los cuerpos carbonatados se atribuye a la presencia de CO_2 disuelto en el agua (>50 mg/L) aportado por remanentes de los cuerpos magmáticos en desgasificación o el metamorfismo evidenciado por las secuencias de metacaliza y metavolcánica en la columna estratigráfica. Esta adición de CO_2 reacciona con el flujo de agua subterránea a profundidad produciendo ácido carbónico (H_2CO_3) para después disociarse generando grandes concentraciones de HCO_3^- ; posteriormente, a medida que el flujo termal sufre descompresión y disminución en la temperatura, la exsolución del CO_2 favorece también la precipitación de $CaCO_3$ formando cuerpos de travertino en la superficie (Pirajno, 2009).

El CO₂ disuelto en el agua tiene un efecto inverso en el pH, es decir, el aumento de la presión parcial de CO₂ favorece la liberación de protones en solución por la formación de H₂CO₃, disminuyendo el pH. Lo anterior sugiere que el cambio histórico del pH de 8 a ~6 del manantial termal es provocado por el aumento de CO₂ en el agua, lo cual coincide con el aumento de las concentraciones de HCO₃⁻. Este aumento del CO₂ podría provenir del aporte de las aguas de reciente infiltración o del magma en desgasificación.

De igual modo, la Figura 30 indica que también existe disolución de calcita aportando una compensación de los iones HCO₃⁻ y Ca²⁺ que fueron removidos por la precipitación inicial de las rocas carbonatadas que se encuentran en las capas más superficiales de la zona de estudio.

En la Figura 31 se visualiza que las muestras desde 1989 al 2022 se encuentran cercanas a la línea de equilibrio indicando grandes aportes de los iones Ca²⁺, Mg²⁺ y HCO₃⁻ por la disolución de dolomita, la cual se ha reportado en la Formación Amatepec (SGM, 2015). Esta disolución de la dolomita en las aguas termales puede ser propiciada por la disminución de Ca²⁺ y HCO₃⁻ al momento de la precipitación de las rocas cálcicas:



No obstante, se observa que la muestra más alejada de la línea de equilibrio es la de 1989 lo cual coincide con la mención previa de la existencia de un aporte mayor de silicatos cálcicos o anhidrita en la fecha de ese muestreo.

Respecto a los elementos traza, en la Figura 26 se observan importantes concentraciones de SiO₂ (>23 mg/L), B (>22 mg/L) y Li (>6 mg/L), así como también concentraciones en Sr (~5 mg/L), Fe (~2.5 mg/L) y As (~1.5 mg/L) los cuales son de importancia en la calidad del agua y propiedades terapéuticas del manantial.

En la Figura 26, se observa un aumento de SiO₂ desde agosto del 2014 (23.96 mg/L) a junio del 2022 (35.69 mg/L). En el B se percibe un aumento desde 22.08 mg/L en mayo del 2014 a 28.03 mg/L en junio del 2022. El elemento traza con un aumento considerable es el Li el cual ha pasado de tener una concentración mínima en junio del 2015 (6.20 mg/L) a un máximo en junio del 2022 (15.55 mg/L). Por último, el Fe presenta concentraciones de entre 2 - 2.65 mg/L desde el 2014 al 2022 mientras que el As se presentan concentraciones de 1.53 a 1.89 mg/L.

La presencia de SiO₂ en el agua subterránea es derivada exclusivamente de la meteorización de minerales silicatados por la interacción agua-roca (Khan & Umar, 2010). Factores como la

permeabilidad, litología, tiempo de residencia y temperatura controlan la intensidad de la interacción agua-roca y a su vez la cantidad de SiO₂ en el agua (Khan et al., 2015). Por lo tanto, las altas concentraciones de SiO₂ en el manantial pueden estar controladas por la interacción-agua roca a altas temperaturas con las rocas volcánicas ricas en plagioclasa, biotita y cuarzo.

Empero, en la Figura 32 se observa que el agua del manantial ha sido fuertemente controlada por la meteorización de carbonatos presentes como calcita y dolomita aun teniendo una facie química clorurada-sódica. Este comportamiento de los carbonatos sobre los silicatos, específicamente en las partes más someras del acuífero, podrían indicar que hay un aporte significativo de las aguas de reciente infiltración los cuales se caracterizan por tener una facie química bicarbonatada cálcica y magnésica (Esteller et al., 2019).

Con respecto a la relación entre los elementos traza B y Li, en la Figura 33 se observa una correlación positiva entre ellos con un coeficiente $R^2=0.90$. Esta relación es causada por el contacto del agua termal con rocas ígneas como la riolita y el granito con alteración de minerales biotita y feldespatos a clorita y sericita, respectivamente, las cuales se encuentran enriquecidas en B y Li (Shaw & Sturchio, 1992; Jancsek et al., 2023).

No obstante, el B se encuentra en mayor proporción que el Li ya que en su forma B(OH)₃ este es más resistente a la adsorción en minerales alterados (Shaw & Sturchio, 1992). Esta relación podría estar sustentada por la presencia de riolitas, el intrusivo de granodiorita y los minerales alterados clorita y sericita reportados en la carta geológica del SGM (2015).

Además, en la Figura 33 se evidencia el aumento progresivo de las concentraciones de B y Li entre el 2014 y 2022. Ya que estos dos elementos se consideran conservativos, su aumento en el manantial termal podría indicar que el agua termal que se extrae actualmente es de mayor profundidad, la cual posiblemente pudo haber estado en más contacto con minerales enriquecidos en B y Li. La extracción de agua a mayor profundidad podría estar sustentando con el aumento colineal de la temperatura y la concentración de B entre 2014 y 2022 debido que a altas temperaturas el B es más móvil y menos fácil adsorbido en minerales alterados (Arnórsson & Andrésdóttir, 1995).

Lo anterior coincidiría con un aumento del aporte de CO₂ por la profundidad del magma en desgasificación, lo que provoca la disminución del pH en las muestras más recientes. Empero,

no se tiene la certeza de que suceda esto ya que no se cuentan con datos históricos de la presión parcial de CO₂.

Por otra parte, en la Figura 34 se visualiza el diagrama de dispersión y relación iónica entre el Cl⁻ y B con sus posibles orígenes propuestos por Arnórsson & Andrésdóttir (1995). La relación Cl/B sugiere que estos elementos son producto de la disolución de rocas enriquecidas lo cual ha sido vinculado con rocas ígneas graníticas como la granodiorita y la riolita con relaciones de Cl/B de 30 lo que podría inferir que el agua termal se encuentra en equilibrio con la roca (Arnórsson & Andrésdóttir, 1995).

Esta relación iónica del Cl/B podría estar contradiciendo el diagrama de la Figura 34 en donde se indica gran aportación de la salinidad por disolución de halita. No obstante, este proceso concuerda más con la geología de la zona ya que encontramos gran cantidad de riolitas en la columna estratigráfica, además de la presencia del intrusivo de granodiorita.

Las concentraciones de Cl⁻ supera significativamente las de B y Li, lo cual se ha relacionado con un sistema hidrotermal “maduro” en donde la mayoría de las especies iónicas son atribuidas por la interacción agua-roca (Martínez-Florentino et al., 2019; Morales-Arredondo et al., 2018); y en menor proporción a los cuerpos magmáticos en desgasificación que aportan gases como H₂S y CO₂. De lo contrario, en un sistema hidrotermal reciente la relación Cl/B sería mucho menor ya que la desgasificación del magma aportaría inicialmente grandes cantidades de B.

Por último, las concentraciones de As se han mantenido casi constantes desde 2014 (1.53-1.89 mg/L). Estas concentraciones se le puede atribuir al CO₂ endógeno en los sistemas geotermales que potencia las interacciones agua-roca liberando arsénico en minerales silicatados (Dupalová et al., 2012). Según los muestreos del 2022 se tienen concentraciones en CO₂ superiores a los 50 mg/L lo cual es un indicativo de la presencia a profundidad de un intrusivo rico en este volátil. En consecuencia, la liberación de As en el manantial se intensifica por la meteorización de silicatos como la clorita (Masuda et al., 2012a) e oxihidróxidos como la hematita presente en la zona de estudio.

6.2 ESTIMACIÓN DE LA ALTURA DE RECARGA

En la Figura 35 se puede observar que las muestras entre 1984 y 2022 se encuentran por debajo de la GMWL y la RMWL lo que refleja un enriquecimiento de δ¹⁸O y un empobrecimiento de

$\delta^2\text{H}$ con respecto a las líneas meteóricas. Por otro lado, entre las muestras existe una dispersión mínima ya que la concentración de $\delta^{18}\text{O}$ se ha mantenido entre -8.66 y -9.26 ‰ mientras que el $\delta^2\text{H}$ se concentra entre -68.2 y -72.02 ‰ lo cual sugiere que el manantial termal sigue dominado por el mismo origen.

En las muestras existe una disminución del $\delta^2\text{H}$ característica del fraccionamiento isotópico por el efecto altitudinal en las precipitaciones que originan la recarga y un ligero enriquecimiento del $\delta^{18}\text{O}$ el cual es propio del intercambio isotópico con las rocas circundantes. Esta composición isotópica es común en aguas hidrotermales de origen meteórico en donde el enriquecimiento del $\delta^{18}\text{O}$ sucede con el aumento de la salinidad y temperatura a causa de la interacción con minerales óxidos a grandes profundidades (Pirajno, 2009; Xing et al., 2022). Este ligero enriquecimiento reafirma que el sistema hidrotermal se encuentra ya en un estado más “maduro” ya que no existe la suficiente temperatura para que haya un mayor desplazamiento de las muestras hacia el $\delta^{18}\text{O}$ enriquecido.

Como se puede observar en la Tabla 10, las altitudes de recarga más altas son dadas por el método de Febrilet et al., 1987 las cuales oscilan entre 3132 y 3544 msnm mientras que el de Cortés & Durazo (2001) estiman altitudes más bajas de entre 2563 y 2845 msnm. Puesto que en el método de Febrilet et al., 1987 se toman más factores como el comportamiento del gradiente altimétrico calculado con el trabajo isotópico regional de Castillo et al., 1984 y composición isotópica de la cota más alta, nos permite inferir que este valor podría estar más cercano a la realidad. Por otro lado, Cortes & Durazo (2001) mencionan la posible existencia de un sesgo involuntario en la ecuación a causa de la selección de sus datos.

Asimismo, ya que existe un ligero enriquecimiento de $\delta^{18}\text{O}$ en el agua es posible que se esté sobrestimando ligeramente la altura de recarga ya que la firma original que el agua tenía al haberse infiltrado se modificó a causa de la interacción agua-roca a altas temperaturas.

No obstante, las alturas estimadas por el método de Febrilet et al., 1987 hacen sentido debido a que la red de flujo de la zona de estudio sugiere un movimiento del gradiente hidráulico con dirección de norte a sur donde el Nevado de Toluca funge como límite entre los SIRAS Balsas y Chapala aportando flujos subterráneos de dirección contraria según la franja en donde se origina la recarga. Esta recarga del agua puede verse facilitada por las múltiples fracturas que se encuentran en los alrededores de la cima de volcán donde puede estar acelerándose la infiltración lo cual se puede observar en el nuevo modelo conceptual propuesto (Figura 36)

donde se visualiza el lugar de infiltración del agua, posible trayecto de los flujos de agua subterránea en la zona, facies químicas y aportación de elementos traza en el transcurso del flujo.

6.3 TIEMPO DE RESIDENCIA

Las muestras M₁ y M₂ resultaron tener valores <0.8 UT lo cual nos permite inferir que la recarga que dio origen al agua del manantial se infiltró antes del pico de ³H liberado a la atmósfera por las pruebas atómicas en 1953, es decir, su tiempo de residencia es mayor a 50 años.

Sin embargo, Lindsey et al., 2019 propuso un método de clasificación en donde concentraciones menores a 0.28 UT indican recargas previas a 1953 (>50 años), aguas con concentraciones entre 0.28 y 2.89 UT se clasifican como mezclas entre recarga premoderna y moderna, y aguas con concentraciones mayor a 2.89 UT se consideran modernas.

Puesto que no se contó con un análisis de laboratorio más detallado de las concentraciones de UT en las muestras, no se puede descartar que el agua del manantial termal de Ixtapan de la Sal se encuentre mezclado con agua más reciente lo cual ha sido sugerido por Esteller et al., 2019.

Con respecto al radiocarbono, las muestras M₁ y M₂ tienen valores enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (-0.20 y +0.10 ‰) y valores muy cercanos a 0 pMC de ¹⁴C_{DIC} (Tabla 11).

La corrección de la edad del manantial solo pudo ser calculada para M₁ puesto que M₂ se encuentra enriquecida en un +0.10‰ respecto al estándar PDB de $\delta^{13}\text{C}$. Este valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ al ser introducido en las ecuaciones de los modelos de Pearson e IAEA resulta en un valor negativo de la actividad inicial de ¹⁴C (¹⁴C₀). En consecuencia, al calcular *t* en la ecuación de decaimiento del ¹⁴C este resulta en un error matemático ya que no existe el logaritmo natural de un número negativo. Por consiguiente, el tiempo de residencia para M₁ resultó ser de 4547 años para el modelo IAEA y 2051.4 para el modelo Pearson el cual es característico de un flujo regional.

Sin embargo, los valores enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ mayores a -0.45 ‰ son comunes en aguas termales con grandes aportes de CO₂ endógeno de origen volcánico y agua en interacción con carbonatos (Duaplová et al., 2012; Sracek et al., 2019). El depósito de travertino en manantiales termales es indicativo de procesos de desgasificación de CO₂ endógeno (Newell et al., 2005).

Debido a que los modelos de corrección más comunes se basan en los procesos de mezcla entre el CO₂ gaseoso de suelo y los minerales carbonatados sólidos, se ignora la influencia de carbono endógeno libre de ¹⁴C lo cual reduce ¹⁴C/¹²C incrementando la edad aparente del agua (Wang et al., 2020).

Por lo tanto, es posible que se esté sobrestimando la edad aparente del manantial reportada en la Tabla 1. Asimismo, lo anterior infiere que los métodos de corrección aplicados en las concentraciones de ¹⁴C y δ¹³C son inválidos ya que no toma en cuenta el aporte del CO₂ endógeno de sistemas hidrotermales.

6.4 IMPLICACIONES EN EL USO DEL AGUA

El manantial al tener una temperatura de entre 36 y 42°C se clasifica como mesotermal (Tabla 9). La inmersión en aguas a temperaturas de ~35 °C provee temporalmente un efecto analgésico promoviendo la relajación muscular, incrementa la flexibilidad de tejidos reduciendo dolores y espasmos e incrementa la elasticidad del colágeno (Yurtkuran et al., 2006). Además, promueve la dilatación arterial, mejora la circulación y reduce la presión sanguínea (Cacciapuoti et al., 2020).

Por otro lado, el agua se considera con fines terapéuticos ya que contiene una alta cantidad de iones disueltos como el Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ y SO₄²⁻ e importantes concentraciones de elementos traza como Fe, Mn, Li, SiO₂ y Sr los cuales se han reportado con diversos beneficios terapéuticos en la literatura.

A las aguas cloruradas sódicas se les considera efectivas en el tratamiento de enfermedades reumáticas como la osteoartritis y artritis psoriásica (Fabiani et al., 1996), su ingestión estimula la peristalsis intestinal y son eficaces en el tratamiento de estreñimiento, colon irritable y enfermedades biliares (Petraccia et al., 2006). Sin embargo, la sobreexposición al alto contenido de Na⁺ que se ha mantenido en el agua (>1310 mg/L) puede provocar problemas de hipertensión por lo que puede estar contraindicado para personas con esta afección.

Por otro lado, la ingestión de aguas cálcicas bicarbonatadas se les atribuye propiedades curativas en enfermedades del hígado, intestinales y digestivas, así como en el tratamiento de cálculos renales (Albertini et al., 2007).

La inmersión en aguas termales con concentraciones en Na⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SiO₂, Ca²⁺, Mg⁺ y Sr han demostrado su eficiencia en reducir la descamación, prurito e inflamación en

enfermedades crónicas de la piel como la psoriasis, dermatitis atópica y seborreica debido a su actividad antiinflamatoria, antibacteriana y queratolítica (Cacciapuoti et al., 2020).

Las aguas termales con concentraciones de SO_4^{2-} han sido descritas con efectos desinflamatorios y antioxidantes; se ha demostrado su efectividad en el tratamiento del asma, rinitis, bronquitis crónica y efisema a causa de su mejoramiento de la función pulmonar (Araujo et al., 2017).

En particular, el H_2S es considerado una de las moléculas más importantes en aguas mineromedicinales sulfurosas que ha sido reconocida como participe en una gran variedad de funciones fisiológicas (Cheleschi et al., 2020). La absorción de H_2S promueve la dilatación de las arterias, regula la circulación y presión sanguínea siendo coadyuvante en la solución de problemas cardiovasculares e isquémicos (Gomes & Silva, 2021). También se ha demostrado sus beneficios en la reducción de síntomas en pacientes con osteoartritis (Burguera et al., 2020).

Asimismo, recientemente se ha recomendado su uso para el tratamiento de síntomas prolongados del COVID-19 debido a su acción inhibitoria a la replicación del virus SARS-CoV-2 (Bailly et al., 2019; Viegas et al., 2019; Yang, 2020). Sin embargo, la exposición continua a aguas sulfatadas ha sido relacionada con diarrea, deshidratación y alteraciones intestinales (Sharma & Kumar, 2020).

Por otra parte, en los elementos traza se observan concentraciones considerables de Fe (2 – 2.65 mg/L), As (1.53 – 1.89 mg/L) y Sr (5.42 – 5.75 mg/L), así como también un aumento en las concentraciones de B (22.08 a 28.03 mg/L), Li (6.2 a 15.55 mg/L) y SiO_2 (23.96 a 35.69 mg/L). Se ha comprobado que la inmersión en aguas ferruginosas es eficaz para síntomas relacionados con enfermedades ginecológicas como la cervicovaginitis y la enfermedad pélvica inflamatoria (Zámbó et al., 2008).

El B se considera un elemento de relevancia para el crecimiento y mantenimiento de los huesos, favorece la cicatrización, la absorción del magnesio, impacta positivamente el uso de estrógeno, testosterona y vitamina D, mejora la actividad cerebral y ha demostrado tener efectos preventivos contra algunos cánceres (Pizzorno, 2015). Sin embargo, su consumo debe mantenerse debajo de los 20 mg/día ya que puede llegar a ser tóxico en altas concentraciones por lo que se recomienda un uso moderado en aguas mayores a 25 mg/L de B (Chruszcz-Lipska et al., 2020).

Por otro lado, las concentraciones de Li en el agua han sido relacionadas con la disminución de síndromes psiquiátricos y as su vez, con el descenso en la tasa de suicidios (Memon et al., 2020).

Las concentraciones de As en el manantial son relativamente altas, superando los límites permisibles de calidad del agua establecidos por la NOM-127-SSA1-2021 (0.025 mg/L) y el estándar para aguas recreacionales establecidos por la OMS (0.2 mg/L).

La exposición continua al As a través de la ingestión e inhalación provoca dolor abdominal, vómito, diarrea y dolores musculares, así como también enfermedades crónicas como el cáncer de pulmón, piel y vejiga (Palma-Lara et al., 2020). Sin embargo, la exposición al As a través de la absorción cutánea se considera menor al 1% que la obtenida a través de la ingestión (Post, 2003), pero Ouypornkochagorn & Feldmann (2010) han sugerido visitar esto ya que las diversas especies de arsénico presentan comportamientos de absorción y acumulación diferentes.

Aunque la ingestión del agua del manantial puede conllevar a una mejor absorción de los minerales como el Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Li y Fe con fines terapéuticos comprobados y estudiados, la presencia de As y las grandes cantidades de B reduce la factibilidad de esta práctica ya que puede llegar a ser nocivo para la salud de los usuarios, especialmente para usuarios que asisten constantemente al recinto.

Según una entrevista llevada a cabo en este trabajo a 20 personas de entre 12 y 80 años en las instalaciones del Balneario Municipal de Ixtapan de la Sal, el 75% asiste para aprovechar los fines terapéuticos que popularmente se le han atribuido y los cuales algunos han sido comprobados a partir de la revisión anterior. Además, el 25% de los entrevistados asiste más de una vez al mes al manantial por lo que el riesgo a la exposición prolongada y constante a los dos constituyentes antes mencionados es latente y puede llegar a conformar un peligro para su salud.

Por lo antes mencionado, se remarca que el manantial termal de Ixtapan de la Sal debe ser utilizado únicamente para fines de inmersión y relajación, ya que se desconoce del todo el mecanismo de absorción cutánea de los diferentes constituyentes que componen el agua termal.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Los objetivos de la tesis se alcanzaron ya que fue posible caracterizar las variaciones históricas de la hidrogeoquímica del manantial termal de Ixtapan de la Sal a partir del uso de diagramas hidrogeoquímicos como Piper y Schoeller, además de diagramas de dispersión y relaciones iónicas. Asimismo, a partir de este análisis se logró describir la intensificación y variación de la interacción agua-roca que dio lugar a la firma isotópica y química del manantial. Por último, el análisis de la hidrogeoquímica de componentes mayores y minoritarios desde 1989 permitió inferir ciertas implicaciones en el uso terapéutico y recreacional del manantial.

El análisis de la hidrogeoquímica desde 1989 al 2022 refleja que el manantial termal de Ixtapan de la Sal ha conservado una facie química $\text{Cl}^- \text{Na}^+ \text{K}^+ \text{SO}_4^{2-}$ con pequeñas variaciones en sus iones mayores y elementos traza sin atribuciones nítricas de origen antropogénico. A causa de que el agua se encuentra muy mineralizada, no es posible evidenciar tan fácilmente una posible mezcla con agua de menor tiempo de residencia ya que desde 1989 mantiene considerables concentraciones de todos sus iones mayoritarios. Sin embargo, el aumento de Ca^{2+} en la muestra de 1989 respecto a las posteriores podría indicar que existía un mayor aporte de aguas bicarbonatadas cálcicas de menor tiempo de residencia.

Los diagramas de disolución y dispersión evidenciaron que a través del recorrido del flujo subterráneo esta se enriqueció a profundidad con minerales silicatados de rocas ígneas como la granodiorita y riolitas, minerales alterados como la clorita, sericita y albita, que fueron originados por procesos geoquímicos a grandes temperaturas del sistema hidrotermal dando lugar a las altas concentraciones en iones mayores y elementos traza como B, Li, As y gases como el CO_2 . Adicionalmente, en el ascenso del flujo este se enriqueció con iones de rocas carbonatadas como las calizas y dolomitas las cuales pudieron ser, en parte, aporte de las aguas de menor tiempo de residencia.

Sin embargo, las concentraciones actuales que se presentan de B con respecto al Cl^- sugieren que el sistema hidrotermal con el que está relacionado el manantial se encuentra en un estado más evolucionado en donde hay menor aportación de volátiles provenientes de cuerpos intrusivos en desgasificación causando que la hidrogeoquímica que presenta actualmente el manantial esté controlada en su mayoría por las interacciones agua-roca.

Por otra parte, el manantial termal presenta la misma composición isotópica desde 1984 lo que sugiere que el agua es de origen puramente meteórico recargada por una precipitación premoderna sin existencia de un aporte de aguas magmáticas o fósiles. Asimismo, se calculó que la altura de recarga se da en las faldas del Nevado de Toluca en donde el agua al infiltrarse toma una dirección hacia el sur para desembocar en las inmediaciones de Ixtapan de la Sal lo cual hace sentido debido a los sistemas de flujo regionales propuestos por Escolero-Fuentes (2018). Esto permitió generar un nuevo modelo conceptual de parte del sistema hidrotermal que engloba su trayecto desde su recarga hasta su emanación natural.

A partir de la datación con H^3 y obtención de valores menores al límite de detección (<0.8 UT), se pudo determinar que la recarga que da origen al manantial termal se originó previamente a 1953. Sin embargo, en otros trabajos se han establecido rangos que podrían dar cabida a la posibilidad de mezcla de recarga moderna y premoderna en el manantial.

Con respecto a la datación con radiocarbono, las muestras presentaron valores muy bajos de C^{14} y muy enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}$ cercanos superando incluso el valor teórico propuesto para los carbonatos lo cual provocó que no se pudiera estimar el tiempo de residencia aproximado para M2. Para la muestra M1, se utilizaron los métodos de Pearson e IAEA los cuales estiman un tiempo de residencia mayor a los 2000 años. No obstante, el posible aporte de CO_2 endógeno en el sistema hidrotermal podría señalar que los métodos de corrección no fueron los apropiados.

Las ligeras variaciones en la temperatura y composición mayoritaria no impactan de gran manera en los usos terapéuticos del manantial donde se le ha atribuido como coadyuvante en enfermedades de la piel, ginecológicas, inflamatorias y cardiovasculares. Empero, la presencia de importantes concentraciones de As y B limita el modo de aprovechamiento de este, en el cual debe restringirse solamente a la inmersión y no a su ingestión.

7.1 RECOMENDACIONES

En el transcurso de este trabajo solamente se utilizaron diagramas de dispersión y relaciones iónicas para inferir procesos hidrogeoquímicos e isotópicos del manantial termal desde 1989 al 2022 lo que podría dar lugar a un sesgo respecto a los orígenes que han sido sugeridos por las herramientas hidrogeoquímicas. De la misma manera, es posible que ciertas herramientas como las líneas de disolución presenten limitaciones en aguas altamente mineralizadas de sistemas hidrotermales más evolucionados por lo que sigue siendo de relevancia el continuo estudio de los manantiales termales de Ixtapan de la Sal con la aplicación de modelación hidrogeoquímica o herramientas isotópicas.

Por lo tanto, a continuación, se enumeran herramientas que han sido de conocimiento por el autor a consecuencia de la revisión de un gran número de artículos científicos en el tema:

- Para discernir de una manera más apropiada el origen del ión dominante Cl⁻ y los iones B y Li, sería pertinente datar isotópicamente las rocas riolíticas y manantiales termales de la zona de estudio a partir de la aplicación de los isótopos $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^7\text{Li}$ y $\delta^{11}\text{B}$.
- Para mejorar la datación con radiocarbono sería pertinente caracterizar la composición isotópica de $\delta^{13}\text{C}$ de las rocas carbonatadas de la zona de estudio, así como aplicar métodos de corrección enfocados a sistemas hidrotermales con aportación de CO₂ endógeno.
- Realizar estudios más detallados con el isótopo de tritio para diferenciar aguas mezcladas con recarga moderna y premoderna.
- En el caso del uso terapéutico del manantial termal, es pertinente realizar estudios de especiación química de As ya que estas tienen diferente nivel de toxicidad en las personas y es necesario para mantener la seguridad de los usuarios.
- Utilizar el isótopo $\delta^{34}\text{S}$ para determinar si la fuente de sulfatos proviene de la oxidación de la pirita o la disolución de anhidrita.
- Se recomienda a las autoridades que regulan el aprovechamiento de los manantiales termales de Ixtapan de la Sal, que prohíban la ingesta del agua ya que en el muestreo en campo se observó a varios usuarios ingerir el agua.

BIBLIOGRAFÍA

Albertini, M. C., Dachà, M., Teodori, L., & Conti, M. E. (2007). Drinking mineral waters: biochemical effects and health implications the state-of-the-art. *International Journal of Environment and Health*, 1(1), 153. <https://doi.org/10.1504/ijenvh.2007.012230>

Albu, M., Banks, D., & Nash, H. (1997). *Mineral and Thermal Groundwater Resources* (1997.a ed.). Springer.

Appelo, C. and Postma, D. (2005) *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd Edition, Balkema, Rotterdam. <http://dx.doi.org/10.1201/9781439833544>

Araujo, A. R. T. S., Sarraguça, M. C., Ribeiro, M. F., & Coutinho, P. (2017). Physicochemical fingerprinting of thermal waters of Beira Interior region of Portugal. *Environmental Geochemistry and Health*, 39(3), 483-496. <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9829-x>

Arnórsson, S., & Andrésdóttir, A. (1995). Processes controlling the distribution of boron and chlorine in natural waters in Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20), 4125-4146. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00278-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00278-8)

Barackman, M & Brusseau, M.L. (2002). “Chapter 8 – Groundwater Sampling”. *Environmental Monitoring and Characterization*. pp. 121 – 139. <https://doi.org/10.1016/B978-012064477-3/50010-2>

Beta Analytic. (2022). Lab Capacity, Detection Limits, Radiocarbon Dating Companies. Carbon Dating Service, AMS Miami - Beta Analytic. <https://www.radiocarbon.com/beta-radiocarbon-lab.htm>

Blasco, M. M., Auqué, L. F., & Gimeno, M. P. G. (2019). Geochemical evolution of thermal waters in carbonate – evaporitic systems: The triggering effect of halite dissolution in the dedolomitisation and albitisation processes. *Journal of Hydrology*, 570, 623-636. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.01.013>

Blounot, C., & Dickson, F. W. (1969). The solubility of anhydrite (CaSO₄) in NaCl-H₂O from 100 to 450°C and 1 to 1000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(2), 227-245. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(69\)90140-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(69)90140-9)

Cacciapuoti, S., Luciano, M. A., Megna, M., Annunziata, M. A., Napolitano, M., Patruno, C., Scala, E., Colicchio, R., Pagliuca, C., Salvatore, P., & Fabbrocini, G. (2020). The Role of Thermal Water in Chronic Skin Diseases Management: A Review of the Literature. *Journal of Clinical Medicine*, 9(9), 3047. <https://doi.org/10.3390/jcm9093047>

Cheleschi, S., Gallo, I., & Tenti, S. (2020). A comprehensive analysis to understand the mechanism of action of balneotherapy: why, how, and where they can be used? Evidence from in vitro studies performed on human and animal samples. *International Journal of Biometeorology*, 64(7), 1247-1261. <https://doi.org/10.1007/s00484-020-01890-4>

Cheremisinoff, N. P. (1997). *Groundwater Remediation and Treatment Technologies*. William Andrew.

Chruszcz-Lipska, K., Winid, B., Madalska, G. A., Macuda, J., & Łukańko, Ł. (2020). High Content of Boron in Curative Water: From the Spa to Industrial Recovery of Borates? (Poland as a Case Study). *Minerals*, 11(1), 8. <https://doi.org/10.3390/min11010008>

Clark, I and Fritz, P. (1997) *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. CRC Press, New York, 328 p.

Comisión Nacional del Agua. (2020). *Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Tenancingo (1504), Estado de México*.

Cortés, A., & Durazo, J. (2001). Sobre la cerradura hidrogeológica de la cuenca de México. *Ing. Hidráulica en México XVI*, 195-198.

Cortés, A., Durazo, J., & Farvolden, R. N. (1997). Studies of isotopic hydrology of the basin of Mexico and vicinity: annotated bibliography and interpretation. *Journal of Hydrology*, 198(1-4), 346-376. doi:10.1016/S0022-1694(96)03273-8

Craig, H. (1961). Isotopic Variations in Meteoric Waters. *Science*, 133(3465), 1702-1703. doi:10.1126/science.133.3465.1702

Cullen, J. T., Hurwitz, S., Barnes, J. D., Lassiter, J. C., Penniston-Dorland, S. C., Meixner, A., Wilckens, F. K., Kasemann, S. A., & McCleskey, R. B. (2021). The Systematics of Chlorine, Lithium, and Boron and $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^7\text{Li}$, and $\delta^{11}\text{B}$ in the Hydrothermal System of the Yellowstone Plateau Volcanic Field. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 22(4). <https://doi.org/10.1029/2020gc009589>

Dupalová, T., Sracek, O., Vencelides, Z., & Žák, K. (2012). The origin of thermal waters in the northeastern part of the Eger Rift, Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 27(3), 689-702. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.11.016>

Esteller, M. V., Martínez-Florentino, A. K., Morales-Reyes, G. P., Cardona, A., & Expósito, J. L. (2019). Mixing processes between thermal waters and non-thermal waters: a case study in Mexico. *Environmental Earth Sciences*, 78(10). <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8311-3>

Fabiani, D., Partsch, G., Casale, R., & Matucci-Cerinic, M. (1996). Rheumatologic aspects of mineral water. *Clinics in Dermatology*, 14(6), 571-575. [https://doi.org/10.1016/s0738-081x\(96\)00087-9](https://doi.org/10.1016/s0738-081x(96)00087-9)

Febrilet, J. F., Bueno, E., Seiler, K. P., Stichler, W. (1987). Interpretación de las mediciones isotópicas en los manantiales del Río Sonador y del manantial del Río Aguacate en el norte de la República Dominicana. Seminario Regional para América Latina. Estudios de Hidrología Isotópica. Informe: IAEA-TECDOC-502. Viena 1989

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. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.09.018>

Fitts, C. R. (2012). *Groundwater Science*. Academic Press.

Fórizs, I., Szabó, V., Deák, J., Hałas, S., Pelc, A., Trembaczowski, A., & Lorberer, Á. F. (2019). The Origin of Dissolved Sulphate in the Thermal Waters of Budapest Inferred from Stable S and O Isotopes. *Geosciences*, 9(10), 433. <https://doi.org/10.3390/geosciences9100433>

Fries, Carl. (1960). Geología del Estado de Morelos y de partes adyacentes de México y Guerrero, región central meridional de México. Boletín del Instituto de Geología No. 60

García, Enriqueta. (1964). Modificaciones al Sistema de Clasificación Climática de Koppen. Instituto de Geografía. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

García-Palomo, A., Macías, J. L., & Garduño, V. H. (2000). Miocene to Recent structural evolution of the Nevado de Toluca volcano region, Central Mexico. *Tectonophysics*, 318(1-4), 281-302. doi:10.1016/s0040-1951(99)00316-9

Ghersetich, I., Freedman, D., & Lotti, T. (2000). Balneology today. *Journal of The European Academy of Dermatology and Venereology*, 14(5), 346-348. <https://doi.org/10.1046/j.1468-3083.2000.00136.x>

Giggenbach, W. F. (1988). Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(12), 2749–2765. doi:10.1016/0016-7037(88)90143-3

Gomes, C. B., & Silva, E. (2021). Health Benefits and Risks of Minerals: Bioavailability, Bio-Essentiality, Toxicity, and Pathologies. En Springer eBooks (pp. 81-179). https://doi.org/10.1007/978-3-030-65706-2_4

Gonfiantini, R., 1972. Notes on isotope hydrology. Internal Report. IAEA, Vienna.

González, D. A. (2004). El anfitrión como actor social en el turismo. Reflexiones desde el caso de Ixtapan de la Sal, México. *Revista de Ciencias Sociales (Cr)*, vol. III, núm. 105, 2004, pp. 155-168 Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica

González, O., & Alonso, R. M. (2020). Validation of bioanalytical chromatographic methods for the quantification of drugs in biological fluids. *Handbook of Analytical Separations*, 115-134. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-64066-6.00006-x>

Gracia, M. (2016). El turismo de salud en el estado de Hidalgo, México. *Propuestas para consolidarlo. El Periplo Sustentable*, 30, 157 – 179. ISSN: 1870-9036

Gutenbrunner, C., Hildebrandt, G., & Amelung, W. (1998a). *Handbuch der Balneologie und medizinischen Klimatologie*. Springer Publishing.

HANNA. https://www.fieldeenvironmental.com/assets/files/Manuals/Hanna-Manual-98194-95-96_29_05_15.pdf

Han, L., & Plummer, L. N. (2016). A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater. *Earth-Science Reviews*, 152, 119-142. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.11.004>

Hölting, B. & Coldewey, W. G. (2018). *Hydrogeology* (2019 ed.). Springer.

Husain, M. L., Umar, R., & Ahmad, S. (2020). A comparative study of springs and groundwater chemistry of Beas and Parbati valley, Kullu District, Himachal Pradesh, India. *HydroResearch*, 3, 32-47. <https://doi.org/10.1016/j.hydres.2020.04.003>

Issar, A. S., Quijano, J., Gat, J. R., & Castro, M. (1984). The isotope hydrology of the groundwaters of central Mexico. *Journal of Hydrology*, 71(3-4), 201-224. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(84\)90097-0](https://doi.org/10.1016/0022-1694(84)90097-0)

Jancsek, K., Janovszky, P., Galbács, G., & Tóth, T. M. (2023). Granite alteration as the origin of high lithium content of groundwater in southeast Hungary. *Applied Geochemistry*, 149, 105570. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2023.105570>

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 Autonoma de México, México

Johns, W., & Huang, W. (1967b). Distribution of chlorine in terrestrial rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(1), 35-49. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(67\)90096-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90096-8)

Khan, M. M., & Umar, R. (2010). Significance of silica analysis in groundwater in parts of Central Ganga Plain, Uttar Pradesh, India. *Current Science*, 98(9), 1237-1240. <https://www.cabdirect.org/abstracts/20103153583.html>

Khan, A., Umar, R., & Khan, H. M. (2015). Significance of silica in identifying the processes affecting groundwater chemistry in parts of Kali watershed, Central Ganga Plain, India. *Applied Water Science*, 5(1), 65-72. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0164-z>

Li Y, Dor J, Zhang C, Wang G, Zhang B, Zhang F and Xing Y (2021) Genesis of the Xifeng Low-Temperature Geothermal Field, Guizhou, SW China: Constrains From Geology, Element Geochemistry, and D-O Isotopes. *Front. Earth Sci.* 9:782943. doi: 10.3389/feart.2021.782943

Maraver, F., Vázquez, I. & Armijo, F. (2020). *Vademécum III de aguas mineromedicinales españolas*. Ediciones Complutense.

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(20). <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8600-x>

Masuda, H., Shinoda, K., Okudaira, T., Takahashi, Y., & Noguchi, N. (2012a). Chlorite-source of arsenic groundwater pollution in the Holocene aquifer of Bangladesh. *Geochemical Journal*, 46(5), 381-391. <https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0208>

Mao, X., Zhu, D., Ndikubwimana, I., He, Y., & Shi, Z. (2021). The mechanism of high-salinity thermal groundwater in Xinzhou geothermal field, South China: Insight from water chemistry and stable isotopes. *Journal of Hydrology*, 593, 125889. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125889>

Memon, A., Rogers, I., Fitzsimmons, S. M. D. D., Carter, B., Strawbridge, R., Hidalgo-Mazzei, D., & Young, A. H. (2020). Association between naturally occurring lithium in drinking water

and suicide rates: systematic review and meta-analysis of ecological studies. *British Journal of Psychiatry*, 217(6), 667-678. <https://doi.org/10.1192/bjp.2020.128>

Merkel, B. J., & Planer-Friedrich, B. (2008). *Groundwater Geochemistry*. Springer.

Mitchell, S. C., & Waring, R. H. (2015). Sulphate absorption across biological membranes. *Xenobiotica*, 46(2), 184-191. doi:10.3109/00498254.2015.1054921

Mook, W.G., 1980. Carbon-14 in hydrogeological studies. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry The Terrestrial Environment, A*, Chapter 2 vol. 1. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, N. Y., pp. 49-74.

Morales-Arredondo, I., Esteller, M. V., Hernández, M. C., & Martínez-Florentino, T. (2018). Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in Central Mexico. *Journal of Geochemical Exploration*, 185, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.006>

Nasermoaddeli, A., & Kagamimori, S. (2005). Balneotherapy in medicine: A review. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 10(4), 171-179. doi:10.1007/bf02897707

Newell, Dennis & Crossey, Laura & Karlstrom, Karl & Fischer, Tobias & Hilton, David. (2005). Continental-scale links between the mantle and groundwater systems of the western United States: Evidence from travertine springs and regional He isotope data. *Gsa Today*. 15. 10.1130/1052-5173(2005)015[4:CSLBTM]2.0.CO;2.

Olea-Olea, S., Escolero, O., Mahlknecht, J., Ortega, L., Taran, Y., Morán-Zenteno, D. J., Zamora-Martínez, O., & Tadeo-Leon, J. (2020). Water-rock interaction and mixing processes of complex urban groundwater flow system subject to intensive exploitation: The case of Mexico City. *Journal of South American Earth Sciences*, 103, 102719. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102719>

Ouypornkochagorn, S., & Feldmann, J. (2010). Dermal Uptake of Arsenic through Human Skin Depends Strongly on Its Speciation. *Environmental Science & Technology*, 44(10), 3972-3978. doi:10.1021/es903667y

Palma-Lara, I., Martínez-Castillo, M., Quintana-Pérez, J. C., Arellano-Mendoza, M. G., Tamay-Cach, F., Valenzuela-Limón, O. L., García-Montalvo, E. A., & Hernández-Zavala, A. (2020). Arsenic exposure: A public health problem leading to several cancers. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 110, 104539. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.104539>

Palacio Prieto, José Luis. (1983). Geomorfología de la región de Cuernavaca-Tenancingo-Ixtapan de la Sal, en los estados de Morelos y México. *Investigaciones geográficas*, (13), 105-

129. Recuperado en 11 de abril de 2022, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=Soi88-46111983000100003&lng=es&tlng=es.

Pantoja Alor, J. E. R. J. E. S., & Gómez Caballero, J. A. (2000). Géiseres y manantiales termales de México. *Ciencias*, (059).

Pearson, F.J., Hanshaw Jr., B.B., 1970. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. *Isotope Hydrology 1970*. IAEA, Vienna, pp. 271-286.

Pentecost, A., Jones, B., & Renaut, R. W. (2003). What is a hot spring? *Canadian Journal of Earth Sciences*, 40(11), 1443-1446. doi:10.1139/e03-083

Petraccia, L., Liberati, G., Masciullo, S., Grassi, M., & Fraioli, A. (2006). Water, mineral waters and health. *Clinical Nutrition*, 25(3), 377-385. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2005.10.002>

Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions*, 25(6), 914. <https://doi.org/10.1029/tr025i006p00914>

Pirajno, F. (2018). Halogens in Hydrothermal Fluids and Their Role in the Formation and Evolution of Hydrothermal Mineral Systems. En *Springer geochemistry* (pp. 759-804). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61667-4_12

Pizzorno L. (2015). Nothing Boring About Boron. *Integrative medicine* (Encinitas, Calif.), 14(4), 35-48.

Post, G. (2003). Dermal absorption of Inorganic Arsenic from Water. New Jersey Department of Environmental Protection Division of Science, Research and Technology

Rao, N. K. (1998). MHPT.BAS: a computer program for modified Hill-Piper diagram for classification of ground water. *Computers & Geosciences*, 24(10), 991-1008. [https://doi.org/10.1016/S0098-3004\(98\)00083-1](https://doi.org/10.1016/S0098-3004(98)00083-1)

Raynal-Villasenor, J. A. (2020). *Water Resources of Mexico* (2020 ed.). Springer.

Serbulea, M., & Payyappallimana, U. (2012). Onsen (hot springs) in Japan—Transforming terrain into healing landscapes. *Health & Place*, 18(6), 1366-1373. <https://doi.org/10.1016/j.healthplace.2012.06.020>

Servicio Geológico Mexicano. (2015). *Inventario físico de los recursos minerales de la carta Ixtapan de la Sal E14-A57*. Secretaría de Energía.

Sharma, M. C., & Kumar, M. (2020). Sulphate contamination in groundwater and its remediation: an overview. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(2). <https://doi.org/10.1007/s10661-019-8051-6>

Shaw, D. J., & Ahmed, M. M. (1992). Boron-lithium relationships in rhyolites and associated thermal waters of young silicic calderas, with comments on incompatible element behaviour. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(10), 3723-3731. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90165-f](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90165-f)

Shunmugam, K. (2022). Hydrogeochemistry and ionic ratios for identification of salinity sources in parts of Coromandel Coast of Pondicherry, South India. *Elsevier eBooks* (pp. 245-260). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-824387-9.00015-3>

Soetan, K. O., Olaiya, C. O., & Oyewole, O. E. (2010). The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants: A review. *African Journal of Food Science*, 4(5), 200-222. <https://doi.org/10.5897/ajfs.9000287>

Stracek, O., Rahobisoa, J., Trubač, J., Buzek, F., Andriamamonjy, S., & Rambeloson, R. A. (2019). Geochemistry of thermal waters and arsenic enrichment at Antsirabe, Central Highlands of Madagascar. *Journal of Hydrology*, 577, 123895. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.06.067>

Thangarajan, M. (2007). *Groundwater*. Springer Publishing.

Tóth, J. 1963. A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 68, No. 16, 4795-4812.

Tretiakova, T., Shmeleva, T., & Brankov, J. (2018). Thermal springs and health tourism - the analysis of the meteorological parameters. *Journal of the Geographical Institute «Jovan Cvijic»*, 68(1), 133-148. <https://doi.org/10.2298/ijgi1801133t>

University of Waterloo-Environmental Isotope Laboratory (UW-EIL). (2020). Water Samples. University of Waterloo. <https://uwaterloo.ca/environmental-isotope-laboratory/analytical-services/water-samples>

Valeriani, F., Margarucci, L. M., & Spica, V. R. (2018). Recreational Use of Spa Thermal Waters: Criticisms and Perspectives for Innovative Treatments. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 15(12), 2675. <https://doi.org/10.3390/ijerph15122675>

Vashist, S. K., & Luong, J. H. (2018). Bioanalytical Requirements and Regulatory Guidelines for Immunoassays. *Handbook of Immunoassay Technologies*, 81-95. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811762-0.00004-9>

Verhagen AP, Bierma-Zeinstra SMA, Boers M, Cardoso JR, Lambeck J, de Bie R, de Vet HCW. Balneotherapy for osteoarthritis. *Cochrane Database of Systematic Reviews* 2007, Issue 4. Art. No.: CD006864. DOI: 10.1002/14651858.CD006864.

Verhagen, A. P., Cardoso, J. R., & Bierma-Zeinstra, S. M. (2012). Aquatic exercise & balneotherapy in musculoskeletal conditions. *Best Practice & Research Clinical Rheumatology*, 26(3), 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.berh.2012.05.008>

Verma, S. P. (2000). Geochemistry of the subducting Cocos plate and the origin of subduction-unrelated mafic volcanism at the volcanic front of the central Mexican Volcanic Belt. *En Geological Society of America eBooks*. <https://doi.org/10.1130/0-8137-2334-5.195>

Wang, T., Chen, J., Zhang, C., Zhan, L., & Li, L. (2020). 14 C-Dating Model for Groundwater Affected by CO₂ Inputs From Deep Underground Formations. *Water Resources Research*, 56(3). <https://doi.org/10.1029/2019WR025155>

Wang,W.-C.; Lin, C.-H. A Model for Sustainable Tourism Development of Hot Spring Destinations Following Poverty Alleviation: Understanding the Tourists' Perspective. *Sustainability* 2021, 13, 9856. <https://doi.org/10.3390/su13179856>

Wangchuk, P.; Yeshi, K.; Ugyen, K.;Dorji, J.;Wangdi, K.; Samten; Tshering, P.;Nugraha,A.S.Water-Based Therapies of Bhutan: Current Practices and the Recorded Clinical Evidence of Balneotherapy. *Water* 2021, 13, 9. <https://dx.doi.org/10.3390/w13010009>

W.H.O (2021b). Guidelines on recreational water quality. Volume 1: coastal and fresh waters. World Health Organization.

Xing, S., Guo, H., Zhang, L., Wang, Z., & Sun, X. (2022). Silicate weathering contributed to arsenic enrichment in geotherm-affected groundwater in Pliocene aquifers of the Guide basin, China. *Journal of Hydrology*, 606, 127444. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.127444>

Yarza de la Torre, E. (2003). Los volcanes del Sistema Volcánico Transversal Investigaciones Geográficas (Mx), núm. 50, abril, 2003, pp. 220-234 Instituto de Geografía

Yurtkuran, M., Yurtkuran, M., Alp, A., Nasircilar, A. G., Bingöl, Ü., Altan, L., & Sarpdere, G. (2006). Balneotherapy and tap water therapy in the treatment of knee osteoarthritis. *Rheumatology International*, 27(1), 19-27. <https://doi.org/10.1007/s00296-006-0158-8>

Zajac, D. (2021). Inhalations with thermal waters in respiratory diseases. *Journal of Ethnopharmacology*, 281, 114505. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.114505>

Zámbó, L., Dékány, M., & Bender, T. (2008). The efficacy of alum-containing ferrous thermal water in the management of chronic inflammatory gynaecological disorders—A randomized controlled study. *European Journal of Obstetrics & Gynecology and Reproductive Biology*, 140(2), 252-257. <https://doi.org/10.1016/j.ejogrb.2008.03.015>

Zheng, L., Apps, J. R., Zhang, Y., Xu, T., & Birkholzer, J. (2009). On mobilization of lead and arsenic in groundwater in response to CO₂ leakage from deep geological storage. *Chemical Geology*, 268(3-4), 281-297. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.09.007>

ANEXO 1

A continuación, se presentan las ecuaciones para calcular los puntos para la elaboración del gráfico de Han & Plummer. Las ecuaciones y valores se tomaron de Hann & Plummer (2016).

Parámetro	Unidad	Valor / Cálculo
A ($^{14}\text{C}_g, \delta^{13}\text{C}_g$)	pMC, ‰	$^{14}\text{C}_g = 100 \text{ pMC}$; $\delta^{13}\text{C}_g$ es -26‰ para plantas C_3 y -10 a -15‰ para plantas C_4
A1 ($^{14}\text{C}_{a1}, \delta^{13}\text{C}_{a1}$)	pMC, ‰	$^{14}\text{C}_{a1} = ^{14}\text{C}_g + 0.2\epsilon_{a/g}$
A2 ($^{14}\text{C}_{a2}, \delta^{13}\text{C}_{a2}$)	pMC, ‰	$\delta^{13}\text{C}_{a1} = \delta^{13}\text{C}_g + \epsilon_{a/g}$
A3		$\delta^{13}\text{C}_o = \left(\frac{C_a}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_g + \epsilon_{a/g}) + \left(\frac{C_b}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_g - \epsilon_{g/b})$ $^{14}\text{C}_o = \left(\frac{C_a}{C_T}\right)(^{14}\text{C}_g + 0.2\epsilon_{a/g}) + \left(\frac{C_b}{C_T}\right)(^{14}\text{C}_g - 0.2\epsilon_{g/b}) \approx ^{14}\text{C}_g$
M ($^{14}\text{C}_s, \delta^{13}\text{C}_s$)	pMC, ‰	Para carbonatos marinos antiguos $^{14}\text{C}_s$ se considera de 0 pMC; $\delta^{13}\text{C}_s$ puede ser de 0 a $+2.5\text{‰}$
M'	pMC, ‰	Se omite el valor del DIC (^{14}C); $M' = \delta^{13}\text{C}_s - \epsilon_{s/b}$
M'' ($^{14}\text{C}_E$)	pMC, ‰	$\delta^{13}\text{C}_o = \left(\frac{C_a}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_s + \epsilon_{s/a}) + \left(\frac{C_b}{C_T}\right)(\delta^{13}\text{C}_s - \epsilon_{s/b})$ $^{14}\text{C}_o = \left(\frac{C_a}{C_T}\right)(^{14}\text{C}_s + 0.2\epsilon_{s/a}) + \left(\frac{C_b}{C_T}\right)(^{14}\text{C}_s - 0.2\epsilon_{s/b})$
O ($^{14}\text{C}_i, \delta^{13}\text{C}_i$)	pMC, ‰	$^{14}\text{C}_i \approx 0.5(^{14}\text{C}_{a1} + ^{14}\text{C}_s)$ $\delta^{13}\text{C}_i \approx 0.5(\delta^{13}\text{C}_{a1} + \delta^{13}\text{C}_s)$
C_T	mol/kg	Concentración total del carbono inorgánico disuelto ($\text{C}_a + \text{C}_b$)
C_b	mol/kg	Concentración de HCO_3^-
C_a	mol/kg	Concentración de CO_2 (aq)
$\epsilon_{a/g}$	‰	Factor de fraccionamiento de ^{13}C del CO_2 disuelto respecto al CO_2 gaseoso ($\epsilon_{a/g} = -373/T + 0.19$)
$\epsilon_{g/s}$	‰	Factor de fraccionamiento de ^{13}C del CO_2 gaseoso respecto al mineral carbonatado sólido ($\epsilon_{g/s} = -5380/T + 9.15$)
$\epsilon_{g/b}$	‰	Factor de fraccionamiento de ^{13}C del CO_2 gaseoso respecto al HCO_3^- ($\epsilon_{g/b} = -9483/T + 23.89$)

$\epsilon_{s/a}$	‰	Factor de fraccionamiento de ^{13}C del mineral carbonatado respecto al CO_2 disuelto ($=\text{CO}_2(\text{aq})$)
$\epsilon_{s/b}$	‰	Factor de fraccionamiento de ^{13}C del mineral carbonatado respecto al HCO_3^- ($\epsilon_{s/b} = -4232/T + 15.1$)

Nota. La T se refiere a la temperatura en grados Kelvin (K) del agua.

ANEXO 2

Autor	Fecha	T (°C)	CE (µS/cm)	pH	STD (mg/L)	Na⁺ (mg/L)	K⁺ (mg/L)	Ca²⁺ (mg/L)
Juan-Pérez (1994)	feb-1989	40	-	8	NA	1310	153.4	762.5
Martínez-Florentino et al., 2019	may-2014	35.4	10170	6.1	4990	1451.2	139.4	597.8
	ago-2014	35.8	10380	6.2	5090	1462	137.3	610
	ene-2015	34.3	12930	6.2	6340	1342.8	129.9	646
	Jun-2015	37.2	13290	6.2	6510	1354	122.18	659.5
Propio	Jun-2022 (M1)	37.68	10280	6	5830	1476.6	132.58	523.6
	Jun-2022 (M2)	37.48	9870	6.3	4939	1455.4	153.4	589.6

Mg ²⁺ (mg/L)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	Fe (mg/L)	As (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	B (mg/L)	Li (mg/L)
107	1359	2159	896	0.1	-	-	-	-	15.4
86.5	1540	2268.9	958.6	0.31	2.1	1.7	24.2	22.1	7.7
82.8	1738.5	2294.6	761.6	0.31	2.1	1.9	24	22.1	6.9
97.4	1723.9	2127.1	918.4	<0.23	2	1.5	28.8	23.6	6.4
84.5	1614.1	2303.5	952.7	<0.23	2.25	1.6	28.8	22.8	6.2
90.3	1431.6	2138.8	960.46	<0.75	2.55	1.7	35.7	28	15.55
90.3	1642.6	2144.9	961.1	<0.75	2.65	1.6	34.8	27.3	15.1