

Universidad Nacional Autónoma de México Posgrado en Ciencias de la Tierra Centro de Geociencias

Origen y flujo de aguas termales en sistemas geotérmicos de baja entalpía en los grábenes de Juchipila y Santiago Papasquiaro: caracterización hidroquímica e isotópica (O-H; He)

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE : MAESTRA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:
ANDREA BILLARENT CEDILLO

DIRECTOR DE TESIS: Dr. GILLES LEVRESSE CENTRO DE GEOCIENCIAS

Juriquilla, Qro.

Noviembre 2019





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.

Declaro conocer el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, plasmado en la Legislación Universitaria. Con base en las definiciones de integridad y honestidad ahí especificadas, aseguro mediante mi firma al calce que el presente trabajo es original y enteramente de mi autoría. Todas las citas de, o referencias a la obra de otros autores aparecen debida y adecuadamente señaladas, así como acreditadas mediante los recursos editoriales convencionales.

Andrea Billarent Cedillo

Agradecimientos

A la U.N.A.M. por ser mi segundo hogar por tantos años. Al Centro de Geociencias por acogerme durante la maestría.

Especialmente a mi asesor, el Dr. Gilles Levresse, por su apoyo académico e interés en el desarrollo de este trabajo. Por siempre brindarme tiempo y tener la disposición para ayudarme. También le agradezco por ser paciente conmigo, sobre todo cuando lo ponía a trabajar de última hora.

A mis sinodales la Dra. Ruth Villanueva Estrada, Dr. Antonio Hernández Espriú, Dr. Isidro Loza Aguirre y al Dr. Claudio Inguaggiato por sus certeras observaciones y sugerencias para mejorar este trabajo.

Doble agradecimiento al Dr. Claudio Inguaggiato por acompañarnos a campo, enseñarnos a muestrear gases y por su apoyo en el procesamiento de datos.

Al M. en C. Eliseo Hernández Pérez por acompañarme a campo, enseñarme lo básico del trabajo de campo y por brincar rejas en nombre de la ciencia.

Al laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias y a la M. en C. Carolina Muñoz Torres por sus enseñanzas y confianza.

Al laboratorio de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geología y al M. en C. Francisco Javier Otero Trujano y la M. en C. Edith Cienfuegos Alvarado por su excelente trabajo.

Al laboratorio de Geoquímica de Aguas del Centro de Geociencias y a Fabian González Quijas por su apoyo en la preparación de material de campo y tratamiento de muestras.

A los miembros de mi comité tutoral, el Dr. Luca Ferrari y el Dr. Jaime Carrera Hernández, por sus enseñanzas en clase y por sus observaciones en las evaluaciones semestrales.

A mis compañeros del proyecto y posgrado, la Lic. Emma Vanesa Martínez Reséndiz y al M. en C. Oscar Ávila Vargas, porque la información que ellos generaron enriqueció mi trabajo enormemente. Al grupo de Hidrogeología de la Facultad de Ingeniería por su apoyo en la colecta de muestras.

Al personal administrativo del Centro de Geociencias, en especial a Blanca Rendón y Armando Ramírez por toda su ayuda con los trámites.

Al proyecto PAPIIT IV100117 por financiar este trabajo. Al fondo CONACyT-SENER por la beca brindada durante la maestría. Al Posgrado en Ciencias de la Tierra por su apoyo económico para presentar los avances de este trabajo en congresos internacionales.

Por último pero no menos importante, a mi familia por tanto amor, gracias por apoyarme siempre y sin condiciones. Ustedes me motivan a ser mejor, los amo. A mis amigos de la vida, cerca o lejos han estado para mí, les quiero montones, son mis hermanos. A los nuevos amigos que hice durante estos dos años por que hicieron mi estancia en Querétaro mucho más increíble.

Índice

Resumen	I
Abstract	11
Introducción	1
1.1 Introducción	1
1.2 Localización	3
1.3 Hipótesis	3
1.4 Objetivos y Metas	4
1.4.1 Objetivos específicos	4
1.4.2 Metas	4
1.5 Alcance	4
Marco Geológico	5
2.1 Marco Geológico Regional	5
2.2 Estratigrafía en la Cuenca de Juchipila	7
2.3 Estratigrafía en la Cuenca de Santiago Papasquiaro	10
2.4 Tectónica Regional y Geología Estructural	12
2.5 Exploración geofísica de la Cuenca de Juchipila	12
Sistema Hidrológico	14
3.1 Clima y precipitación	14
3.2 Hidrología superficial	15
3.3 Uso de suelo y vegetación en la cuenca de Juchipila	16
3.4 Hidrodinámica del acuífero de Juchipila	18
Metodología	20
4.1 Muestreo, determinación de parámetros fisicoquímicos y preparación de la muestra.	20
4.2 Análisis de iones mayores, menores y traza disueltos	22
4.4 Análisis de gases disueltos	24
4.5 Análisis de isótopos de gases nobles	24
Resultados e Interpretación	26
5.1. Caracterización Geoquímica del agua	26
5.1.1 Diagrama Stiff	30
51.2 Diagrama Piper	32
5.1.3 Diagrama de Chadha	34

5.1.4 Diagrama ternario Cl – SO ₄ – HCO ₃	35
5.1.5 Diagrama ternario Cl – B – Li	37
5.2 Geotermometría	40
5.2.1 Resultados de Geotermometría	40
5.3 Análisis estadístico multivariante	45
5.3.1 Matriz de distancia de Pearson	45
5.3.2 Análisis de Clusters Jerárquicos (HCA)	50
5.4 Isotopía de H-O	54
5.4.1 Resultados isotópicos	55
5.5 Caracterización geoquímica de gases disueltos e isótopos de helio	59
5.5.1 Composición química de gases disueltos	60
5.5.2 Isotopía de gases nobles	63
Modelo Conceptual del Sistema Hidrotermal	69
6.1 Modelo de la Cuenca de Juchipila	70
6.2 Modelo de la Cuenca de Santiago Papasquiaro	74
Conclusiones	77
Referencias	79
Anexo	89

Resumen

En la porción sureste de la Sierra Madre Occidental se ha reportado hidrotermalismo en diversos grábenes formados durante el Eoceno-Mioceno sin tener una explicación clara del proceso que calienta estos acuíferos. En este trabajo se presentan los resultados hidrogeoquímicos de muestras de agua recolectadas en las cuencas de Juchipila y Santiago Papasquiaro en los estados de Zacatecas y Durango. Las muestras provienen de pozos de abastecimiento público urbano y agrícolas, así como de norias y manantiales.

Se pudieron distinguir dos acuíferos a partir de las propiedades fisicoquímicas y la caracterización química: (1) uno frío (<32°C) con aguas de tipo Ca-Na-HCO₃ y (2) uno caliente (32-74°C) de tipo Na-HCO₃-SO₄ y Na-HCO₃. Existen varias muestras de agua que corresponden a una mezcla entre estos dos grupos. Las muestras de agua termal presentan evidencia de procesos de alteración y disolución de roca, reflejados por las concentraciones de iones mayores y las relaciones entre elementos conservativos como Cl, Li y B. Las temperaturas de equilibrio calculadas en las aguas termales son menores a los 105°C.

De acuerdo a la química de los iones mayores y a los datos de δ^2 H y δ^{18} O, se asegura que el origen de ambos grupos de agua es meteórico, sin evidencia de algún aporte volcánico. El análisis de δ^2 H y δ^{18} O permitió reconocer una línea de evaporación del agua, en donde las muestras termales de tipo Na-HCO3 se encuentran más cercanas a la línea meteórica global, mientras que las muestras frías de tipo Ca-HCO3 exhiben un mayor grado de evaporación.

El análisis de gases disueltos confirma que el origen del agua y gases es principalmente meteórico en la cuenca de Juchipila y que en la cuenca de Santiago Papasquiaro existe un enriquecimiento de gases de origen cortical o mantélico. El análisis de isótopos de gases nobles indica que el mayor aporte de helio en la cuenca de Juchipila es de origen meteórico y cortical, mientras que en la cuenca de Santiago Papasquiaro éste es principalmente cortical. La componente de helio mantélico (14% en Juchipila y 9% en Papasquiaro) implica que los sistemas de fallas en ambas cuencas tienen raíces profundas o interactúan con fallas corticales. En la cuenca de Juchipila el flujo de agua y el termalismo está controlado por la permeabilidad de las fallas a profundidad. Mientras que en la cuenca de Santiago Papasquiaro la generación de calor asociado al decaimiento de isótopos radioactivos en las rocas de la corteza tiene mayor importancia en la caracterización del sistema geotérmico.

Abstract

In southeastern Sierra Madre Occidental, several Miocene-Eocene grabens were appointed to have geothermal activities far from any recent volcanic evidence. This work presents the hydrogeochemical results of water samples collected in the Juchipila and Santiago Papasquiaro basins, in the states of Zacatecas and Durango, respectively. The samples come from agricultural and public urban wells, superficial wells and springs.

From the physicochemical properties and the chemical characterization, two aquifers were identified: (1) a cool ($<32^{\circ}$ C), Ca-Na-HCO₃ water-type, and (2) a thermal ($32-74^{\circ}$ C), Na-HCO₃-SO₄ and Na-HCO₃ water-types. Several water samples consist of a mixture between these two groups. The relations between major ions and conservative elements such as Cl, Li, and B in thermal waters show evidence of rock alteration and dissolution processes. Chemical geothermometry indicates that the average subsurface reservoir temperature is $<105^{\circ}$ C.

According to the chemistry of major ions and the $\delta^2 H$ y $\delta^{18} O$ of the water samples, the origin of both groups of water is meteoric, with no volcanic input to the system. The $\delta^2 H$ and $\delta^{18} O$ of the samples, distribute along one evaporation line, where the Na-HCO₃ waters are located closer to the GMWL, while the Ca-HCO₃ waters fall further showing a higher extent of evaporation.

The dissolved gases analysis confirm that the origin of water and gases in the Juchipila basin is mainly meteoric, while in the Santiago Papasquiaro basin a cortical or mantellic gas enrichment was identified. The noble gas isotopes analysis indicate that most of the helium in the Juchipila basin has a meteoric or cortical origin, whereas in the Santiago Papasquiaro basin the helium is chiefly cortical. The mantle helium component (14% in Juchipila and 9% in Papasquiaro) implies that the fault systems in both basins have deep roots or interact with cortical faults. In the Juchipila basin, the heat and water flow are controlled by the permeability of the faults at depth. However, in the Santiago Papasquiaro basin, this process is secondary and heat generation by the decay of radioactive isotopes in the crust is more important in the characterization of the geothermal system.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

A nivel mundial los sistemas geotérmicos se pueden clasificar en tres categorías: sistemas volcánicos, sistemas tectónicos convectivos y sistemas sedimentarios (Saemundsson, 2009; DiPippo, 2016). Adicionalmente se han estudiado sistemas que no entran en estas categorías, como lo son los sistemas de: 1) roca seca caliente: un yacimiento de roca caliente poco permeable que necesita estimulación hidráulica, y 2) los acuíferos sedimentarios calientes: yacimiento de rocas sedimentarias permeables con agua calentada por una anomalía térmica (relacionada con el espesor de la corteza o por la composición particular de la misma) y con una capa sello aislante que guarda el calor (Miller y King, 2010; Budd y Huddlestone-Holmes, 2012; Huenges, 2016). Los acuíferos sedimentarios calientes no entran en la categoría de sistemas sedimentarios debido a que en los segundos la anomalía térmica se relaciona con límites de placas divergentes y transformantes (DiPippo, 2016).

En México, los campos geotérmicos que se explotan a nivel comercial son sistemas de tipo volcánico, con cámaras magmáticas someras como fuente de calor, por ejemplo Los Azufres, Los Humeros y Las Tres Vírgenes; o son de tipo sedimentario, relacionado a un rift continental con alto flujo de calor y un gran espesor de sedimentos, por ejemplo Cerro Prieto (Flores-Armenta, 2012; Gutierrez-Negrín et al., 2015; Gutierrez-Negrín y Lippmann, 2016). Además de éstos, existen diversos yacimientos hidrotermales de baja y media entalpía distribuidos en todo el país que no son explotados a nivel comercial (Siebe et al., 2007; Wolaver et al., 2013; Morales-Arredondo et al., 2018; Prol-Ledesma y Morán Zenteno, 2019 y las referencias allí citadas). Muchas otras manifestaciones hidrotermales ni siquiera han sido estudiadas, por lo que su potencial geotérmico sigue sin conocerse (Prol-Ledesma y Morán Zenteno, 2019).

En la porción sur de la Sierra Madre Occidental, lejos del arco volcánico activo, se han reportado manifestaciones hidrotermales en zonas de grábenes del Oligoceno-Mioceno (Hiriart-Le Bert, 2011; Dávalos-Elizondo et al., 2013). Sin embargo, éstas no han sido estudiadas a detalle y aún no han sido clasificadas en algún tipo de sistema geotérmico. Con este trabajo se pretende apoyar a

la evaluación del potencial geotérmico en esta zona mediante la caracterización geoquímica del yacimiento hídrico. Para ello, se eligieron dos áreas de estudio: la cuenca de Juchipila al sur del estado de Zacatecas y la cuenca de Santiago Papasquiaro al noroeste del estado de Durango. En la cuenca de Juchipila los manantiales termales llegan a tener temperaturas de hasta 60°C, esto es 38°C por arriba de la temperatura media anual (22°C). En la cuenca de Santiago Papasquiaro la temperatura de los manantiales alcanza los 74°C, esto es 56°C superior a la temperatura media anual (18°C) (Dávalos-Elizondo et al., 2013).

La caracterización geoquímica del agua subterránea y gases disueltos es una herramienta indispensable durante la fase de exploración de un sistema geotérmico. La composición química y las relaciones isotópicas del agua termal y gases ofrecen información acerca de las características geológicas, geoquímicas e hidrológicas del sistema. También, reflejan procesos profundos o someros que suceden con y a través del agua, como lo son la interacción fluido-roca y la mezcla de aguas (Nicholson, 1993; Arnórsson 2000; Arnórsson et al., 2007). En este contexto, los objetivos principales de la caracterización geoquímica de aguas termales son la determinación de: las temperaturas subsuperficiales en el yacimiento, el origen de los fluidos y las direcciones de flujo en el yacimiento (Giggenbach, 1998; Arnórsson, 2000).

Para entender los procesos que definen cierta composición química del agua subterránea hay que empezar hablando de su origen, el cual puede dividirse en cinco fuentes: agua de lluvia (es la más común), agua formacional o connata (agua que quedó sepultada con los sedimentos al momento de la diagénesis), agua volcánica o magmática (proveniente del magma), agua metamórfica (que evolucionó durante el metamorfismo) o agua de mar (Nicholson, 1993). La composición de los iones disueltos en el agua cambia conforme ésta fluye a través de las rocas, independientemente de su origen. Entre otros procesos fisicoquímicos, el agua se carga de solutos debido a la alteración y disolución de minerales, también puede perder solutos por precipitación de minerales o puede mezclarse con otras aguas (Freeze y Cherry, 1979, Domenico y Schwartz, 1998, Appelo y Potsma, 2005).

Teniendo claro que el origen, así como el flujo del agua a través de las rocas definen las características geoquímicas del agua, podemos identificar posibles fuentes y recargas del yacimiento hidrotermal. Cuando la información de iones disueltos no es suficiente, es necesaria la interpretación de gases e isótopos de O-H y He (Siebe et al., 2007; Wolaver et al., 2012; Taran et al., 2013). Los gases pueden darnos información sobre el tipo de sistema geotérmico, ya que sus concentraciones varían según el sistema y los gases nobles pueden ayudar a distinguir el origen del agua debido a su nula reactividad (Nicholson, 1993). Las relaciones entre los isótopos estables del agua son importantes para definir su origen y distinguir los procesos fisicoquímicos que afectan la composición y concentración de iones y gases disueltos, como la evaporación, precipitación, condensación, interacciones agua-roca y mezcla de fluidos (DiPippo, 2016). A su vez, las relaciones isotópicas de helio pueden ayudar a distinguir contribuciones meteóricas, magmáticas y corticales en el agua subterránea (Sano y Wakita, 1985; Chiodini et al., 2000).

1.2 Localización

Las áreas de estudio se localizan en la porción sur de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre Occidental (SMO) e incluye parte de los estados de Zacatecas, Aguascalientes y Durango (Figura 1.1). Con el fin de facilitar el entendimiento y modelación del flujo de agua y de calor en el sistema geotérmico, se decidió realizar los estudios hidrogeoquímicos a nivel de las cuencas hidrológicas, definiendo así la cuenca de Juchipila y la de Santiago Papasquiaro, la delimitación de las cuencas se explica con detalle en el Capítulo 3.

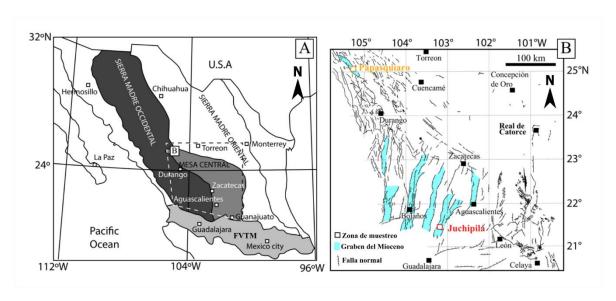


Figura 1.1 Localización de las áreas de estudio. A: provincias fisiográficas en el centro y noroeste de México. B: Áreas de estudio y las estructuras mayores en la porción sur de la SMO (modificado de Loza-Aguirre et al., 2008).

1.3 Hipótesis

Al no tener evidencia de actividad volcánica reciente superficial en las zonas de estudio, se sugiere que las anomalías térmicas puedan catalogarse dentro de:

- 1) Un sistema ígneo asociado a un cuerpo ígneo intrusivo (e.g. batolito) en enfriamiento a profundidad.
- 2) Un sistema tectónico controlado por las fallas del sistema de grábenes y con un acuífero fracturado termal.
- 3) Un sistema no convencional asociado a la presencia de rocas con alto contenido de isotopos de U, Th, y K, cuyo proceso de decaimiento radioactivo libera calor.

1.4 Objetivos y Metas

Plantear un modelo hidrogeoquímico de los fluidos geotérmicos y acuíferos en los grábenes de Juchipila y Santiago Papasquiaro.

1.4.1 Objetivos específicos

- · Definir las características químicas de los acuíferos en las cuencas de estudio.
- · Determinar el origen de los fluidos termales y la posible fuente térmica.
- · Proponer un modelo hidrológico conceptual que integre la información geológica y geofísica para ilustrar la dinámica del acuífero y su papel en el transporte del calor geotérmico.

1.4.2 Metas

- · Identificar tipos de agua interpretando la química de elementos mayores, menores y traza.
- Establecer el origen del agua y de los gases disueltos con el uso de isótopos estables de O-H y He.
- · Determinar los procesos geoquímicos y físicos que afectan la composición del agua y gases.
- · Estimar un rango de temperatura para el reservorio en profundidad.
- · Confirmar que la fuente de calor no es de origen magmático.

1.5 Alcance

Con los resultados obtenidos se espera que otras instancias públicas, académicas o privadas clasifiquen los sistemas de Juchipila y Santiago Papasquiaro dentro del inventario nacional de manifestaciones termales y determinen las condiciones para su aprovechamiento. La información generada en ésta y otras tesis dentro del proyecto PAPIIT 100117 pretende ser un referente de los primeros estudios de exploración geotérmica en la porción sur de la Sierra Madre Occidental. La metodología empleada en este trabajo puede servir como una guía para la exploración de los múltiples yacimientos geotérmicos de baja entalpía que se distribuyen en la mayor parte del país. Este tipo de estudios ayudan en gran medida a incrementar el conocimiento sobre estos sistemas y a crear nuevas rutas de aprovechamiento energético que provean de energía limpia y sustentable a México.

Capítulo 2

Marco Geológico

2.1 Marco Geológico Regional

La Sierra Madre Occidental (SMO) es una de las provincias volcánicas silícicas más grandes del mundo, con un volumen de alrededor de 400,000 km³ (Ferrari et al., 2018); su origen se ha explicado como consecuencia de la extensión y vulcanismo de margen continental asociado a la interacción entre las placas de Farallón y Norteamérica durante el Oligoceno-Mioceno (Ferrari et al., 2005). Las estructuras mayores en la SMO se consideran la continuación hacia el sur de las estructuras de la provincia extensional del *Basin and Range* de E.U.A., pues coincide espacial y temporalmente con ésta (Henry y Aranda-Gómez, 1992; Ferrari et al., 2002). Como provincia fisiográfica, la SMO se extiende desde el noroeste de México (Sonora y Chihuahua) hasta el centro-occidente (Zacatecas, Jalisco), donde colinda con la Mesa Central y la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) (Figura 1.1).

Esta provincia silícica se formó entre los 38 Ma y 18 Ma, con dos grandes pulsos ignimbríticos: uno de 38-30 Ma y otro de 30-18 Ma (Ferrari et al., 2018). El primer pulso de volcanismo es anterior a los eventos de extensión, mientras que en el segundo pulso la extensión y formación de grábenes fueron simultáneos a las erupciones de flujos piroclásticos (Ferrari et al., 2018). De acuerdo con Aguirre-Díaz y Labarthe-Hernández (2003), muchas de las ignimbritas de la SMO se emplazaron mediante diques piroclásticos asociados al sistema de fallas regional.

La estratigrafía previa a los eventos volcánicos consta de un basamento de rocas cristalinas y sedimentarias del Precámbrico-Paleozoico (Vidal-Solano et al., 2007), rocas metasedimentarias y metavolcánicas del Paleozoico al Jurásico tardío y rocas sedimentarias calcáreas del Cretácico (Ferrari et al., 2018 y las referencias allí mencionadas). Estas rocas afloran principalmente en zonas al noroeste de la SMO, en los estados de Sonora y Sinaloa.

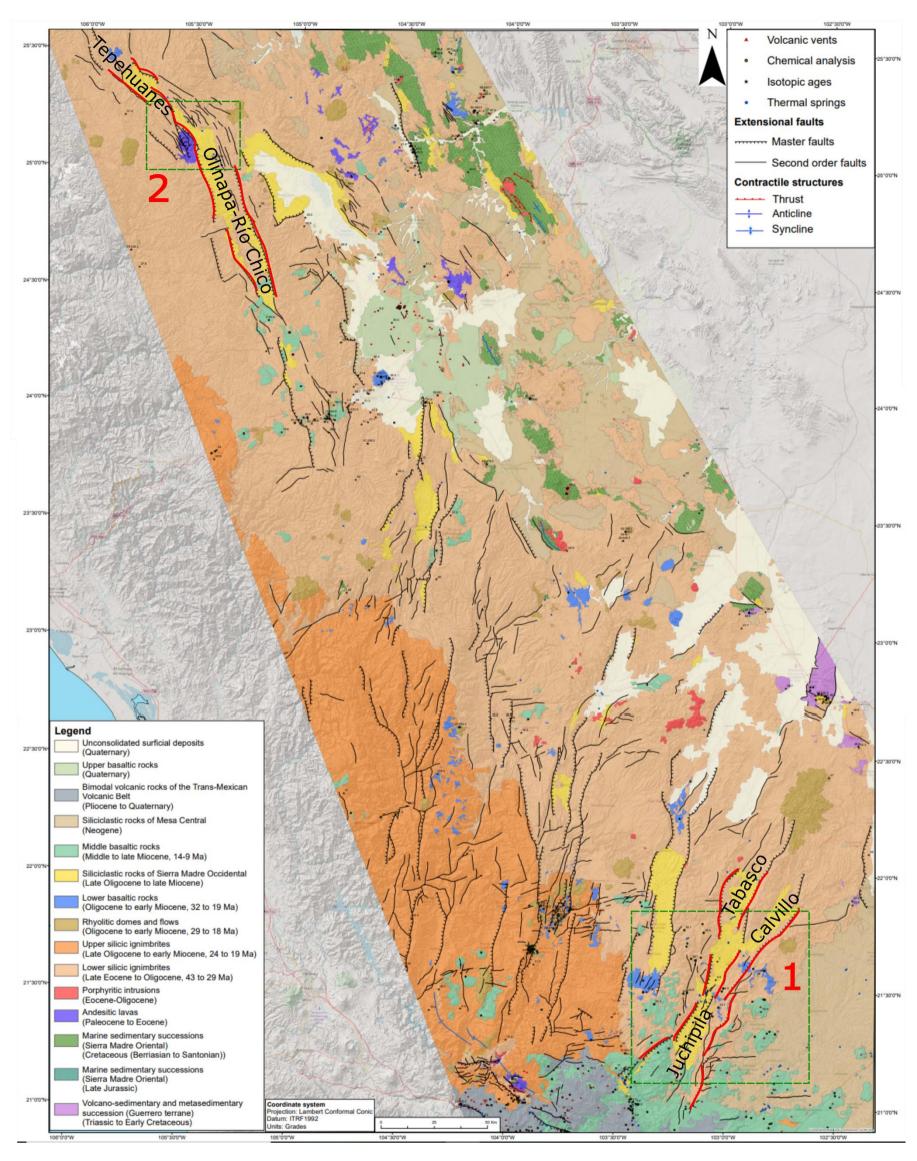


Figura 2.1 Mapa geológico de la porción sur de la SMO. Las fallas mayores en las áreas de estudio se señalan en color rojo. Las fallas en la zona 1 se encuentran dentro de la cuenca de Juchipila, con los grábenes de Juchipila, Tabasco y Calvillo. Las fallas en la zona 2 se encuentran dentro de la cuenca de Santiago Papasquiaro, con los grábenes de Tepehuanes y de Olinapa - Río Chico. Los recuadros verdes corresponden a las áreas con mapa geológico de las figuras 2.2 y 2.3 (modificado de Ferrari et al., 2018).

La estratigrafía volcánica de la SMO se puede dividir en tres etapas o complejos ígneos principales (Ferrari et al., 2000, 2005,2018; McDowell et al., 2012):

- 1) Rocas pre-Oligocénicas del arco volcánico asociado a la subducción de la placa Farallón. Esta etapa consta de rocas plutónicas y volcánicas del Cretácico al Paleoceno, y de andesita y riolita del Eoceno, éste grupo es conocido como el Complejo Volcánico Inferior. Los principales afloramientos de estas rocas se encuentran al norte y oeste de la SMO, mientras que en la porción sur estos afloramientos son reducidos (Figura 2.1).
- 2) El Supergrupo Volcánico Superior compuesto por ignimbrita silícica de hasta 1 km de espesor del Eoceno tardío al Mioceno temprano. Éste incluye el pulso de 38 30 Ma, previo al evento de extensión y el pulso sinextensional de 30 -18 Ma. Dentro de este grupo de rocas asociadas a la extensión temprana (previa al fin de la subducción) también se encuentran domos riolíticos, rocas intrusivas y lavas máficas del Eoceno al Mioceno medio. Estas rocas están cubiertas e intercaladas con sucesiones ignimbríticas y rocas volcaniclásticas. El Supergrupo Volcánico Superior domina la geología superficial en el sur de la SMO (Figura 2.1).
- 3) Rocas volcánicas bimodales y máficas asociadas al rifting transtensional en el Golfo de California. Esta etapa consta de basaltos, ignimbritas y domos riolíticos del Mioceno tardío, así como de lavas de composición máfica a intermedia del Plioceno-Pleistoceno.

2.2 Estratigrafía en la Cuenca de Juchipila

La geología de la cuenca de Juchipila (Figura 2.2) consiste en una sucesión volcanosedimentaria en los hombros de los grábenes, compuesta principalmente por ignimbritas del Oligoceno con composición riolítica y flujos de lava basáltica-andesítica del Mioceno. El relleno del valle consiste en rocas sedimentarias continentales del Mioceno tardío y Plioceno; en la porción sur principalmente se encuentran sedimentos de un paleolago que se formó por el cierre del drenaje del valle consecuente al emplazamiento de los flujos de lava del Mioceno. Las descripciones de las unidades estratigráficas en la cuenca de Juchipila se obtuvieron de Lahier (1982), López (1991), Webber et al. (1994), Carranza-Castañeda et al. (2013) y de las tesis en proceso de Martínez-Reséndiz (2019) y de Beltrán-Martínez (2019); y se compone de:

Andesita del Eoceno: andesita con megacristales de plagioclasa, descrita por Webber et al. (1994) como el complejo volcánico inferior. Son las rocas más antiguas que afloran en la zona de estudio con una edad de ~48 Ma. Sobre estas rocas yace discordantemente una secuencia de ignimbrita.

Sucesión de arenisca y limolita: sucesión de arenisca roja con intercalación de limolita arenosa que tienen gradación normal y líticos de composición principalmente andesítica. Tienen una edad máxima de depósito de ~ 33.7 Ma. Sobre estas rocas yace una gruesa sucesión de ignimbrita correspondiente al supergrupo volcánico superior.

Supergrupo volcánico superior:

1 Sucesión de ignimbrita del Oligoceno medio

- 2 Sucesión de ignimbritas riolíticas (Toba San Miguel, Toba Boquillas, Toba Amarilla y Toba los Indios): consiste en una gruesa sucesión de ignimbritas intercaladas con depósitos de caída, también se reportan diques piroclásticos y brechas de rezago. Las edades reportadas para estas rocas son de 25.9 a 25.2 Ma (Webber et al., 1994) y de 30.4 a 29.7 Ma (Martínez-Resendiz, 2019).
- Toba San Miguel: depósito de caída de ceniza con sedimentos volcaniclásticos retrabajados con un espesor de hasta ~50 m, en algunas localidades se puede ver estratificación normal y cruzada.
- · Toba Boquillas: depósito de flujo de ceniza con un espesor de ~100 m. Webber et al. (1994) distinguen 3 zonas: una base mal soldada, una zona media moderadamente soldada y una parte superior densamente soldada caracterizada por abundantes litofisas.
- Toba Amarilla: depósito de caída con un espesor de ~100 m, se caracteriza por tener una estratificación normal y cristales de anortoclasa.
- Toba Los Indios: es la ignimbrita con mayor extensión en la zona y llega a tener hasta ~150 m de espesor, está compuesta principalmente por flujos de ceniza ricos en fenocristales de feldespato alcalino.

Sucesión de arenisca intercalada con limolita del Oligoceno superior: esta sucesión aflora en los bordes del valle, sobre todo al sur de la cuenca y tienen una edad máxima de depósito de ~31.1 Ma.

Basalto del Oligoceno: tiene una edad de 25.9 Ma y corresponde a la serie inferior de basalto y andesita basáltica de 23.7 Ma reportadas por Webber et al. (1994).

Ignimbrita del Mioceno: depósito de flujo y caída de ceniza, tiene una edad de ~22.3 Ma. Sobre estas rocas yace discordantemente una secuencia de arenisca intercalada con limolita.

Basalto y Andesita-basáltica del Mioceno: flujos de lava relacionados a volcanismo post-subducción, con una edad de ~13.2 Ma. Webber et al. (1994) clasifican esta unidad como la serie basáltico-andesítica superior y señalan que en algunas zonas se encuentra intercalada con ignimbritas. El mayor volumen de esta unidad se encuentra al sur de la cuenca, donde los flujos de lava cubren la sucesión volcaniclástica.

Sedimentos lacustres (Formación Juchipila): compuesta por capas de arenisca y conglomerado volcaniclásticas intercaladas con caliza y rocas carbonatadas de grano fino (claystone, mudstone y siltstone). En algunos horizontes se encuentran capas delgadas de depósito de caída con composición félsica. Se reporta un espesor mínimo de ~200 m y una edad de depósito de ~6.9 a 5.5 Ma, determinada mediante el fechamiento U-Pb de cenizas interestratificadas con los sedimentos fluvio-lacustres y con la fauna de mamíferos fósiles en la Fm. Juchipila (Carranza-Castañeda et al., 2013).

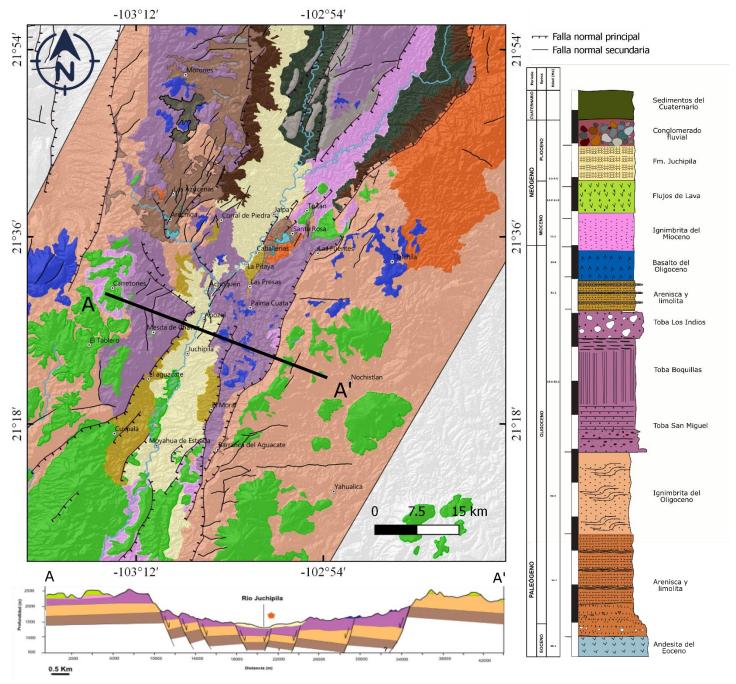


Figura 2.2 Mapa geológico, columna y sección estratigráfica de la cuenca de Juchipila (modificado de Martínez-Resendiz, 2019).

2.3 Estratigrafía en la Cuenca de Santiago Papasquiaro

La geología en la cuenca de Santiago Papasquiaro es similar a la de la cuenca de Juchipila, con temporalidad ligeramente distinta. El mayor volumen de la actividad volcánica en la cuenca de Papasquiaro comenzó en el Eoceno tardío aproximadamente hace 38 Ma, mientras que en Juchipila es ligeramente más joven, con los mayores emplazamientos en el Oligoceno, a partir de los 32 Ma (Loza-Aguirre et al., 2012, Martínez-Resendiz, 2019).

La geología en el área central de la cuenca (Figura 2.3) consiste en una sucesión volcanosedimentaria en las partes altas del medio graben, compuesta principalmente por ignimbritas y riolita del Eoceno tardío y Oligoceno temprano con composición félsica a intermedia, que en conjunto tienen espesores promedio de 600-800 m. El valle está rellenado con rocas sedimentarias continentales del Oligoceno tardío (Formación Santiago) y sedimentos del Neógeno-Cuaternario, que en conjunto tienen espesores promedio de ~300 m (Loza-Aguirre et al., 2012).

En el medio graben de Papasquiaro, las ignimbritas del Eoceno-Oligoceno (Ignimbrita Antigua, Ignimbrita Altamira, Ignimbrita Puente Negro e Ignimbrita Los Fresnos) corresponden a depósitos de flujo piroclástico y depósitos de caída. Estas rocas tienen matriz de ceniza y vidrio con fenocristales principalmente de cuarzo, feldespato potásico y biotita. Algunas de las ignimbritas presentan pseudoestratificación y las riolitas de esta edad muestran foliación por flujo (Loza-Aguirre et al., 2012).

La Formación Santiago consta de areniscas y conglomerados no muy bien litificados, se reportó una disminución progresiva en el tamaño de los clastos de norte a sur. La edad de esta formación se restringió al Oligoceno tardío de acuerdo a su posición estratigráfica y tiene un espesor promedio de 100 m. Los sedimentos del Neógeno-Cuaternario sobreyacen discordantemente a la Formación Santiago, constan de areniscas, conglomerados y depósitos lacustres, y tienen espesores de hasta 300 m (Loza-Aguirre et al., 2012). En la zona del valle, también afloran basaltos con edades de 10.9 - 10.6 Ma correspondientes a diques y flujos de lava que intrusionan la secuencia de ignimbritas del Eoceno – Oligoceno (Loza-Aguirre et al., 2012).

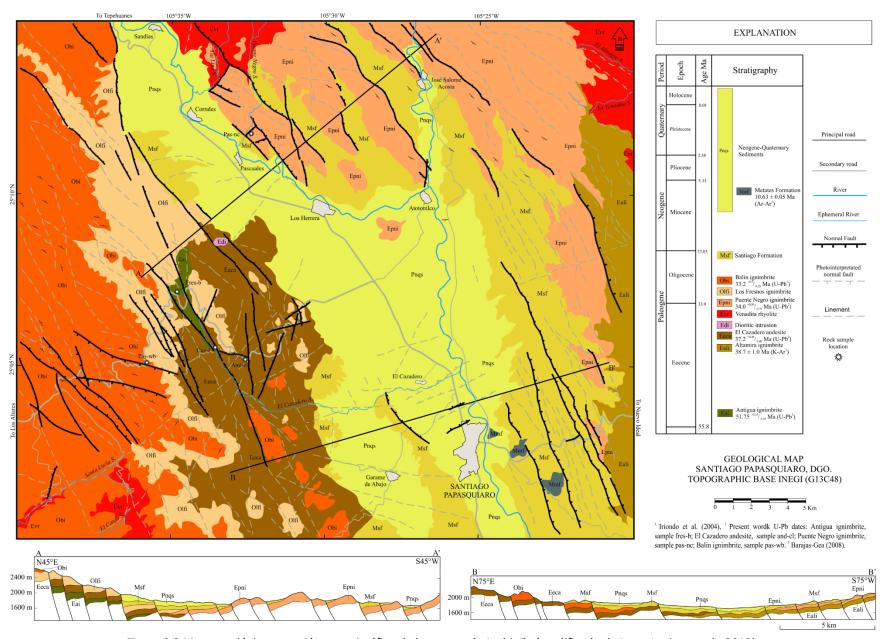


Figura 2.3 Mapa geológico y sección estratigráfica de la cuenca de Juchipila (modificado de Loza-Aguirre et al., 2012).

2.4 Tectónica Regional y Geología Estructural

De acuerdo con diversos autores (Henry y Aranda-Gómez, 1992; Nieto-Samaniego et al., 1999; Ferrari et al., 2002 y 2005), la deformación extensional en la SMO comenzó en el Eoceno tardío – Oligoceno y el mayor alcance terminó en el Mioceno tardío. Nieto-Samaniego et al. (1999) determinó una extensión de ~8% con orientación aproximada E-W para la porción sur de la SMO. Los principales eventos de deformación extensional en Santiago Papasquiaro se dieron durante el Eoceno tardío - Oligoceno temprano (Loza-Aguirre et al., 2012). En el dominio sureste la extensión comenzó en el Oligoceno medio (Ferrari et al., 2005). El evento del sureste corresponde con una segunda fase de extensión reportada en el medio graben de Papasquiaro (Loza-Aguirre et al., 2012).

Las estructuras dominantes en la porción sur de la SMO son fallas normales que definen grábenes y medios grábenes con orientación NW-SSE y NE-SSW (Figura 2.1); la orientación de las estructuras varía latitudinalmente de manera progresiva, hacia el sur las estructuras buzan preferentemente al NE. Los grábenes llegan a tener longitudes de 80-150 km por 25-40 km de ancho y algunos hasta 2 km de profundidad (Aguirre-Díaz et al., 2008). Los grábenes están limitados por fallas de alto ángulo con desplazamientos a echado. Las capas volcánicas o sedimentarias dentro de los grábenes muestran inclinaciones de 10-20° hacia el este u oeste (Ferrari et al., 2002). La deformación que acomodaron las estructuras en la porción más meridional de la SMO es relativamente baja; Nieto-Samaniego et al. (1999) y Ferrari et al. (2002) estiman un 8 – 9 % de estiramiento con un despegue de las fallas a 10 km de profundidad en la zona del graben de Juchipila.

En la cuenca de Juchipila las fallas mayores definen un sistema de tres grábenes: Juchipila, Tabasco y Calvillo (Figura 2.1), que en conjunto tienen alrededor de 140 km de largo y entre 20 a 40 km de ancho. Tienen una orientación promedio de N10E a N15E, con un desplazamiento vertical de hasta 1 km (Nieto-Samaniego et al., 1999). Las fallas menores se encuentran principalmente como ramificaciones de las fallas mayores o en el interior del graben en la zona del valle. En segmentos de este sistema de grábenes hay varios diques piroclásticos que usaron las fallas maestras como conductos, muchos de estos diques ricos en líticos se encuentran en el graben de Juchipila y tienen orientaciones de NW a NE (Aguirre-Díaz et al., 2008).

En la cuenca de Papasquiaro las fallas mayores definen dos grábenes: Tepehuanes y Otinapa - Río Chico, y entre ellos se encuentra el medio graben de Santiago Papasquiaro (Figura 2.1), que en conjunto tienen alrededor de 150 km de largo y entre 10 y 20 km de ancho. Tiene una orientación promedio de N15W y N45W, con un desplazamiento vertical de 600 m a 800 m (Loza-Aguirre et al., 2012). La cuenca de Papasquiaro se sobrepone con la provincia fisiográfica de la Mesa Central y parte del graben de Otinapa-Río Chico es interceptado por el Sistema de Fallas San Luis-Tepehuanes (Loza-Aguirre et al., 2012).

2.5 Exploración geofísica de la Cuenca de Juchipila

En la cuenca de Juchipila, Ávila-Vargas (2019) realizó un modelo geofísico a partir del análisis de mediciones de sondeos eléctricos verticales (SEV) y magnetotelúricos (MT) (Figura 2.4). Su modelo es coherente con lo reportado por Martinez-Resendiz (2019) y Beltrán-Martínez (2019) referente a

la geología y al sistema de fallas en la cuenca. Ávila-Vargas (2019) distinguió cinco unidades geoeléctricas en su modelo:

- 1) Con resistividades $< 5 \Omega m$, correspondiente a material arcilloso o alterado.
- 2) Con resistividades de 5 a 12 Ω m, correspondiente a depósitos sedimentarios poco consolidados, arenisca e ignimbrita altamente fracturada, con distintos grados de saturación de agua.
- 3) Con resistividades de 12 a 50 Ω m, asociado a ignimbrita y basalto medianamente fracturado.
- 4) Con resistividades de 50 a 100 Ω m, correspondiente a ignimbrita, riolita y andesita levemente fracturada.
- 5) Con resistividades > 250 Ω m, equivalente a un estrato basal de poca permeabilidad y porosidad.

De acuerdo al modelo, el espesor del relleno sedimentario en el graben de Juchipila es de alrededor de 1 km, mientras que en el graben de Calvillo alcanza los 1.6 km. Así mismo, se pudo distinguir un basamento resistivo, correspondiente a resistividades > 250 Ω m, a profundidades variables. En las zonas al norte y sur de la cuenca este cambio resistivo puede encontrarse a profundidades de hasta 4 -5 km en la proximidad de fallas mayores. En zonas al centro de la cuenca, las resistividades > 250 Ω m se encuentran a una profundidad relativamente homogénea de 1.2 – 1.5 km. También es importante notar que a profundidades de 2.5 – 3 km, al norte y sur de la cuenca, se tienen valores de resistividad de 12 a 50 Ω m, correspondientes a la tercer unidad geoeléctrica de rocas fracturadas. En general, es notable que las resistividades bajas a gran profundidad están asociadas a las fallas maestras de los grábenes.

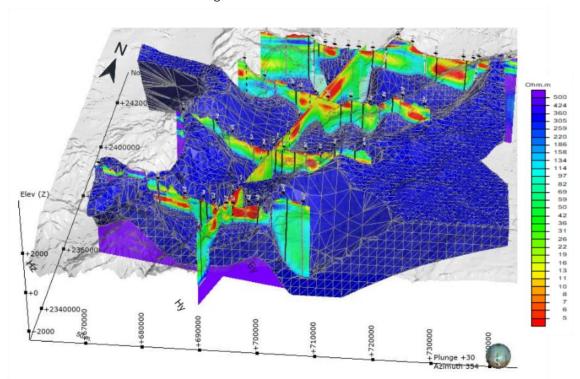


Figura 2.4 Pseudo modelo 3D de resistividades de la cuenca de Juchipila, vista S-N (modificado de Avila-Vargas, 2019)

Capítulo 3

Sistema Hidrológico

3.1 Clima y precipitación

En la mayor parte de la cuenca de Juchipila el clima es semiárido cálido o BSh¹, aunque en las zonas de los hombros, donde la altitud llega a ser hasta 1 km mayor que en el valle, el clima es templado semicálido subhúmedo o Cwa (INEGI, 1990; CONAGUA, 2018a). Como la cuenca es muy extensa y las diferencias en altitud llegan a ser muy grandes, la temperatura y precipitación registradas por las estaciones meteorológicas no son homogéneas, sin embargo se puede dar un rango de 18-22°C para la temperatura media anual y otro de 500-800 mm de precipitación anual media (CONAGUA, 2018a).

En la cuenca de Santiago Papasquiaro el clima es principalmente templado subhúmedo semifrío o Cwb y en algunas zonas es semiárido templado o BS. Al igual que la cuenca de Juchipila, por la gran extensión de la cuenca de Santiago Papasquiaro, se tienen los siguientes rangos: 12-18°C para la temperatura media y 450-750 mm para la precipitación anual media (INEGI, 2017; CONAGUA, 2018b).

La temporada de lluvias en ambas zonas es de mayo a octubre y la precipitación en esos meses supone el 90% de la precipitación anual. Junio y julio son los meses más lluviosos (150-200 mm/mes en Juchipila y 120-140 mm/mes en Papasquiaro), mientras que marzo y abril son los más secos con ≤10 mm de precipitación (CONAGUA, 2018a,b). La evaporación registrada en las estaciones meteorológicas es constante a lo largo del año. La evaporación potencial media anual en la cuenca de Juchipila es de ~2200 mm y de ~1660 mm en la cuenca de Papasquiaro (CONAGUA, 2018a,b).

¹ De acuerdo con la clasificación de Köppen-Geiger

3.2 Hidrología superficial

La cuenca de Juchipila se encuentra en la región hidrológica XII Lerma-Santiago (CONAGUA, 2018b). El río Calvillo, que fluye del NE al SW por el graben de Calvillo, es afluente del río Juchipila que nace a pocos kilómetros al sur de la ciudad de Zacatecas y que fluye con dirección al SW. Los ríos Calvillo y Juchipila se juntan a un par de kilómetros al norte del poblado de Jalpa y continúan su flujo al exterior de la cuenca hacia el NW en el río Santiago que vierte al Pacífico. Dentro de la cuenca se encuentran varias presas pequeñas del orden de 5 a 20 Mm³, la única presa grande es El Chique con 139 Mm³ (CONAGUA, 2018b).

La cuenca de Papasquiaro se encuentra en la región hidrológica XXXVI Nazas-Agua Naval (CONAGUA, 2018b). El río Tepehuanes, que fluye del NW al SE, y el río Ramos, que fluye del NE al SW, se juntan a 10 km al norte del poblado de Santiago Papasquiaro y continúan fluyendo hacia el SE en el río Santiago. El río Santiago y Tepehuanes forman parte del sistema del río Nazas con vertiente interior hacia el NE. Dentro de la cuenca hay escasas presas pequeñas.

La caracterización de las muestras de agua en este estudio se realizó a nivel de la cuenca hidrográfica debido a que para evaluar el origen y dinámica de flujo del agua subterránea es necesario su entendimiento en el marco de la unidad de estudio hidrogeológico. Los parteaguas de las áreas de estudio se volvieron a definir, ya que aunque CONAGUA tiene delimitadas las cuencas hidrográficas de México a diferente escala, muchas veces los límites están sujetos a divisiones administrativas. La extensión de las cuencas hidrológicas (Figura 3.1) se definió usando el software GRASS (versión 7.4, GRASS, 2019) con el comando r.watershed, el cual calcula la acumulación del escurrimiento superficial en cada celda de un modelo digital de elevación (con resolución de 30 x 30 m) utilizando el criterio de flujo en direcciones múltiples (GRASS, 2019). Para la cuenca de Juchipila, con un área de 5,944 km², se usó un tamaño mínimo de cuenca de drenaje de 300000 celdas y se unieron 10 subcuencas. Para la cuenca de Santiago Papasquiaro, con un área de 9,479 km², se usó el mismo número de celdas y se unieron 11 subcuencas.

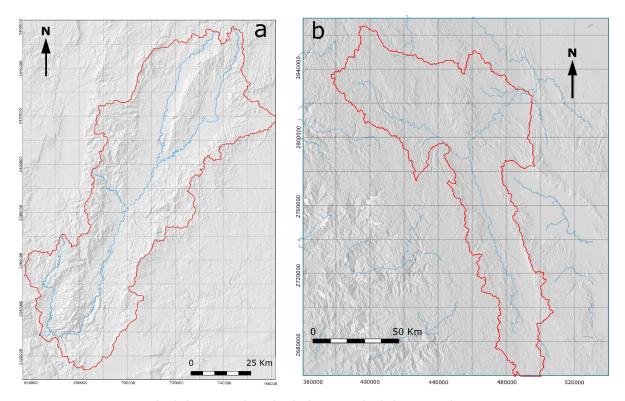


Figura 3.1 a. Extensión de la cuenca de Juchipila. b. Extensión de la cuenca de Santiago Papasquiaro.

3.3 Uso de suelo y vegetación en la cuenca de Juchipila

En la cuenca de Juchipila hay tres usos de suelo: agrícola, urbano y pastizal. Los tipos de vegetación se agruparon en: selva caducifolia, bosque de conífera y encino, y matorral xerófilo y mezquital (Figura 3.2). Para crear el mapa de uso de suelo y vegetación se utilizó el archivo ráster de la serie V de uso de suelo y vegetación para el año 2013, escala 1:250 000 (INEGI, 2015). La mayoría del área en el valle de la cuenca se usa como zona agrícola, mientras que la vegetación natural de la región se restringe a las zonas con mayor altitud, principalmente en los hombros de los grábenes. La información del uso de suelo y vegetación es importante, ya que puede ayudar a explicar patrones en la composición química de aguas superficiales, además es un parámetro necesario en cálculos de escurrimiento e infiltración.

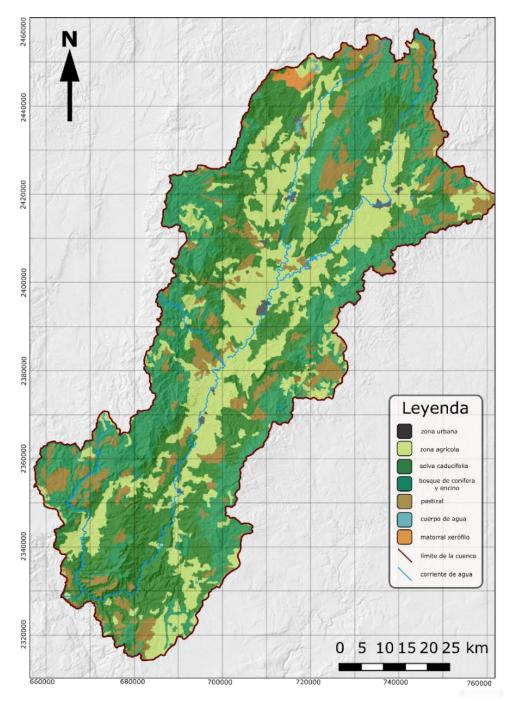


Figura 3.2 Mapa de uso de suelo y vegetación en la cuenca de Juchipila.

No se incluye el mapa de uso de suelo y vegetación de la cuenca de Santiago Papasquiaro. La densidad y distribución de muestras en la cuenca de Papasquiaro no es suficiente para que la información de uso de suelo y vegetación en toda la cuenca sea útil en la interpretación de la química de las aguas.

3.4 Hidrodinámica del acuífero de Juchipila

Para el acuífero administrativo de Jalpa-Juchipila, CONAGUA (2015,2018a) distingue un acuífero de tipo libre constituido por un medio granular conformado por sedimentos del Cuaternario, conglomerado del Plioceno y la Fm. Juchipila, y un medio fracturado conformado por las rocas volcánicas. En algunas zonas del valle, el acuífero puede considerarse semiconfinado debido a la presencia de capas arcillosas y calcáreas pertenecientes a la Fm. Juchipila. CONAGUA (2015) no define con claridad la profundidad y el tipo de basamento para el acuífero, tan sólo menciona que es mayor a los 400 m.

En 2005, la consultoría BETSCO S.A. de C.V., realizó pruebas de bombeo con las cuales se obtuvieron valores de transmisividad de 14 – 233 m²/d, y caudales específicos de algunos pozos con valores de 0.03 a 3 lps/m (CONAGUA, 2018a). En 2016, la Dirección Local de Zacatecas de CONAGUA hace un censo del nivel estático y obtiene valores de 3 a 120 m de profundidad. Los niveles estáticos someros se encuentran en el valle de la cuenca, en regiones a lo largo del cauce del río Juchipila, mientras que los niveles estáticos profundos se encuentran en las zonas con mayor elevación. La elevación del nivel estático tiene valores de 1250 a 1170 msnm, con menores elevaciones hacia el sur de la cuenca (CONAGUA, 2018a). Con la configuración del nivel estático se determinó que las principales zonas de recarga se localizan en los hombros al este y oeste del valle, y que la dirección de flujo del agua subterránea es NE-SW (CONAGUA, 2018a).

Paz-Pérez (2019) reinterpretó las pruebas de bombeo del 2005 y obtuvo valores de transmisividad de 14 – 253 m²/d, y de conductividad hidráulica de 0.14 – 2.3 m/d (asumiendo un espesor saturado de 100 m). Estos valores de conductividad hidráulica bajos los atribuye a la granulometría fina de los sedimentos que rellenan el graben, lo cual es consistente con las condiciones de semiconfinamiento que menciona CONAGUA (2015). Además realizó una nueva configuración de la elevación del nivel estático y un perfil del nivel freático con datos de censos anteriores y otros más medidos en 2017 y 2018 (Figura 3.3).

La mayoría de los aprovechamientos en la cuenca son para uso agrícola (85% del volumen de extracción), seguido por el uso público-urbano (14% del volumen de extracción). En las zonas con mayor actividad agrícola y extracción de agua, el abatimiento medio anual es del orden de 0.9 m. También se estima que anualmente ~6.6 hm³ de agua, correspondiente al 10% del volumen de agua aplicado al uso agrícola, retorna al acuífero como recarga inducida (CONAGUA, 2018a).

No se incluye información sobre la hidrodinámica superficial en la cuenca de Santiago Papasquiaro. Los datos de transmisividad son de poca utilidad considerando la ausencia de estudios geofísicos y un mapa geológico a nivel de la cuenca. La configuración del nivel estático en toda la cuenca es de poca utilidad en la interpretación de la química de las aguas debido a la escases y distribución limitada de muestras.

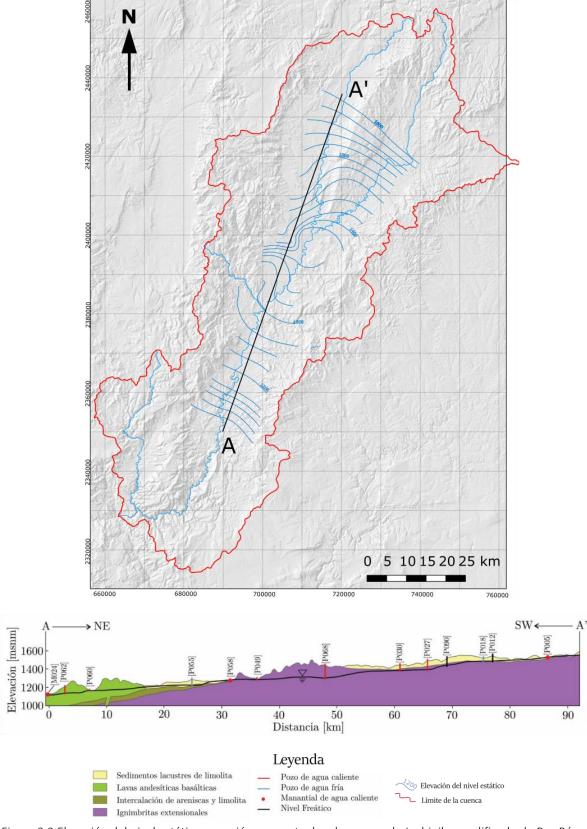


Figura 3.3 Elevación del nivel estático y sección conceptual en la cuenca de Juchipila, modificado de Paz-Pérez A. (2019).

Capítulo 4

Metodología

4.1 Muestreo, determinación de parámetros fisicoquímicos y preparación de la muestra

Se realizaron 5 campañas de campo en las que se midieron parámetros fisicoquímicos in situ y se tomaron muestras de agua para el análisis de iones disueltos, gases disueltos e isótopos estables (O-H; He). En la Tabla 4.1 se presentan el tipo y número de muestras recolectadas y analizadas por campaña de campo. Se procuró realizar la mayor parte del muestreo fuera de la temporada de lluvias para asegurar que el agua de lluvia no diluyera las muestras. Las mediciones de parámetros y muestras de agua corresponden a pozos (25-300 m), norias (<25 m) y manantiales.

La ubicación de los sitios de muestreo en la cuenca de Juchipila se eligió de forma tal que se pudiera muestrear agua perteneciente a la sucesión volcano-sedimentaria y al relleno sedimentario del valle, también se consideró la cercanía de éstos a fallas mayores. A partir del muestreo de mayo 2018 también se tomaron en cuenta los datos obtenidos en las campañas previas para elegir sitios de muestreo. En la zona de los hombros del graben, especialmente en la parte sur, la densidad de muestreo fue menor debido a que en esas zonas hay menos poblados y por tanto menos aprovechamientos de agua. En general, la mayor densidad poblacional y de aprovechamientos hídricos se encuentra en la zona del valle. En total se midieron los parámetros físico-químicos in situ en 64 aprovechamientos de agua, iones disueltos e isótopos O-H en 45 muestras, gases disueltos e isótopos de He en siete muestras.

La ubicación de los sitios de muestreo en la cuenca de Santiago Papasquiaro se eligió con base en un reporte de factibilidad geotérmica en el estado de Durango (Dávalos-Elizondo et al., 2013). Se midieron los parámetros físico-químicos, iones y gases disueltos, isótopos de O-H; He en cinco muestras de manantiales termales, y los parámetros físico-químicos, iones disueltos e isótopos de O-H para dos muestras del río Tepehuanes.

Tabla 4.1 Medición y muestreo por campaña de campo

Fecha		ráme	diciór etros cos i	físic		Muestras de ag para iones disue									Muestras de agua para gases disueltos e isótopos He			
	Р	Z	М	R	Т	Р	Z	М	R	Т	Р	Ζ	М	R	Т	Р	Μ	Т
jun-17	6	1	3	0	10	3	0	3	0	6	3	0	3	0	6	0	0	0
may-18	23	7	7	0	37	21	7	7	0	35	21	7	7	0	35	0	0	0
jun-18*	15	0	0	0	15	7	0	0	0	7	7	0	0	0	7	0	0	0
feb-19	5	0	9	2	16	5	0	9	3	17	1	0	4	1	6	4	8	12
repetidas	7		11	0	18	8	0	11	1	20	1	0	1	0	2	0	0	0
Total sin n	nues	tras			60					52					52			12

P: pozo, N: noria, M: manantial, R: río.

Nota: algunos de los pozos termales en realidad son manantiales entubados.

Los parámetros físicoquímicos se midieron *in situ* con un equipo multiparámetro *Termo Orion Five Star Plus* $^{\circ}$ con el que se midió temperatura ($^{\circ}$ C), conductividad eléctrica (μ s/cm), pH, potencial óxido-reducción (mV) y oxígeno disuelto (mg/l). La medición de la alcalinidad se realizó *in situ* para la mayoría de las muestras con un titulador marca *Hach* $^{\circ}$ usando H₂SO₄ 0.16 M.

La toma de muestras se realizó en las salidas de los pozos y en las bocas de los manantiales mediante dos viales de polietileno de alta densidad (HDPE) previamente lavados según las indicaciones del laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias, UNAM². Uno de los viales se usó para el análisis de aniones e isótopos estables de O-H y el otro para el análisis de cationes. Ambas muestras de agua fueron filtradas con membrana de acetato de celulosa de 0.45 μm. Posterior al filtrado, se acidificó la muestra para cationes con HNO₃ concentrado INSTRA para asegurar un pH≤2. Los viales se llenaron teniendo cuidado en no dejar burbujas, se cerraron y almacenaron en una hielera hasta su arribo al laboratorio.

La toma de muestras de agua para análisis de gases disueltos e isótopos de He se realizó en las bocas de los manantiales y salidas de los pozos con la ayuda de una cubeta, sumergiendo las botellas en el agua para evitar contaminación por aire. En cada sitio se tomaron 2 muestras en botellas de vidrio de 121 ml cerradas herméticamente con sellos de engarce (*crimp seal*). Tres muestras (J-04, J-05, J-07) fueron colectadas en ampollas de vidrio con plomo al vacío con dos válvulas (Sano y Wakita, 1985) para análisis de isótopos de He.

21

^{*}Campaña de campo realizada por el grupo de Hidrogeología de la Facultad de Ingeniería. Muestras colectadas por la Ing. Alana Rubí Jiménez González.

²https://tellus.geociencias.unam.mx/wp-content/uploads/2019/01/manual geoq ambiental.pdf

4.2 Análisis de iones mayores, menores y traza disueltos

El análisis de iones disueltos se realizó en el Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Centro de Geociencias, UNAM. El análisis elemental para determinar cationes se realizó mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado por inducción (ICP-OES) con un equipo *Thermo iCAP 6500 Duo View®*. El análisis de aniones se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC-IC) con un equipo *Dionex ICS-2500®*. Las técnicas que se usaron se describirán brevemente.

ICP-OES

La espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado o plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) se basa en la generación de un plasma que se usa para excitar la muestra nebulizada. Los átomos de la muestra son excitados y luego regresan a su posición de baja energía, en este proceso emiten energía en forma de fotones. Los rayos de emisión corresponden a una longitud de onda de fotón, cada elemento tiene un espectro de emisión de fotones característico que es medido con el espectrómetro. La intensidad de esta emisión es proporcional a la concentración del elemento. Con esta técnica se puede cuantificar de manera simultánea más de 60 elementos con límites de detección de hasta ppb, los elementos que se analizaron para esta investigación fueron: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Tl, V, Zn, S, Bi. Los límites de detección y cuantificación promedio para los análisis de nuestras muestras se encuentran en la Tabla 4.2.

HPLC-IC

La cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y de intercambio iónico (IC) se basa en el principio básico de cualquier tipo de cromatografía en la que una fase móvil, la cual es una disolución que transporta a la muestra, viaja a través de una columna de fase estacionaria. La fase estacionaria consiste en una resina cargada eléctricamente que interactúa con los solutos en la muestra de agua. La diferencia en los tiempos de interacción entre la resina y los aniones permiten que los aniones se separen y lleguen al detector en distintos periodos de tiempo. Al final se obtiene un cromatograma que representa la separación de los solutos como picos en función de los tiempos de retención. Para la cuantificación se realizó una curva de calibración para analizar los siguientes aniones en solución: Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, Br⁻, F⁻; los límites de cuantificación para cada anión se encuentran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.2. Límites de detección (l.d.) y límites de cuantificación (l.c.) en ppm

iones	l.d	l.c	iones	l.d	l.c
Li	0.0001	0.0003	Mn	0.0004	0.0013
Be	0.0001	0.0005	Мо	0.0022	0.0075
Na	0.0316	0.1055	Ni	0.0013	0.0043
Mg	0.0008	0.0028	Р	0.0111	0.0371
K	0.0407	0.1358	Pb	0.0037	0.0124
Ca	0.0396	0.1321	Sb	0.0046	0.0153
Al	0.0064	0.0213	Se	0.0243	0.0809
As	0.0071	0.0236	Si	0.0047	0.0158
В	0.0013	0.0042	Sn	0.0078	0.0259
Ва	0.0002	0.0007	Sr	0.0000	0.0001
Cd	0.0003	0.0012	Tl	0.0111	0.0371
Со	0.0029	0.0098	V	0.0012	0.0041
Cr	0.0010	0.0032	Zn	0.0007	0.0023
Cu	0.0013	0.0042	S	0.0724	0.2414
Fe	0.0013	0.0043	Bi	0.0408	0.1360

Tabla 4.3 Límite de cuantificación de los aniones analizados con HPLC/IC en ppm

lones	l.c.	lones	l.c.
Cl-	0.2	PO ₄ ³⁻	0.5
SO ₄ ²⁻	0.5	Br ⁻	0.5
NO ₃ ⁻	0.5	F ⁻	0.1

4.3 Análisis de isótopos estables de O-H

El análisis de isótopos estables de H y O se realizó en el laboratorio de Isótopos Estables del Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología de la UNAM. El análisis se hizo mediante espectrometría de láser de infrarrojo para relaciones isotópicas de oxígeno e hidrógeno en agua (IRLS), con un analizador de agua líquida de *Los Gatos Research DLT-100 V3*[®]. La única preparación que requiere la muestra es la filtración con una membrana de 0.2 μm.

El método consiste en la vaporización de la muestra dentro de una cámara de vacío donde interactúa con un haz de luz infrarroja que se refleja en la cámara gracias a dos espejos en los extremos de ésta. El espectro infrarrojo asociado a la vibración de las moléculas de agua, revela absorciones que pueden asignarse a cierta combinación de especies isotópicas. La atenuación del haz láser es proporcional a la intensidad de absorción y por tanto a la abundancia de cada molécula del gas (van Trigt, 1972; Paldus 2005). Los resultados de δ^{18} O y δ^{2} H se normalizaron con el VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*), la desviación estándar para el δ^{18} O fue menor de 0.2 ‰ y menor a 2 ‰ para el δ^{2} H.

4.4 Análisis de gases disueltos

El análisis de la concentración de los gases disueltos: He, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ y CH₄ se realizó de acuerdo con la metodología de Capasso e Inguaggiato (1998) en el laboratorio de Cromatografía de Gases en el INGV—Palermo. El método para preparar la muestra se basa en el equilibrio de partición de gases entre una fase líquida y otra gaseosa y el análisis se efectúa con un cromatógrafo de gases Perkin Elmer con una columna de Shincarbon y dos detectores: uno de conductividad térmica (TCD) para He, H₂, O₂, N₂ y otro de ionización por flama (FID) para las especies de C, usando Ar como fase móvil.

El método para la exsolución de gases es el siguiente: a la botella llena de agua y cerrada herméticamente se le inyecta Ar puro, al tiempo en que se extrae el equivalente de ese volumen de agua, esto se realiza para que el Ar "desplace" los gases. Posteriormente se añade o remueve el agua necesaria (conectando la botella a un tubo con agua abierto a la atmósfera) para que la muestra se encuentre a presión atmosférica. Durante todo el procedimiento la botella se encuentra invertida para evitar pérdida de gases. Una vez que la muestra se encuentra a condiciones estándar de presión y temperatura (STP) se agita durante cinco minutos para la extracción total de gases y luego se remueve una porción de gas para el análisis en el cromatógrafo de gases.

El principio de la cromatografía de gases es el mismo que para la de líquidos: hay una fase móvil que consiste de un gas inerte (N₂, He o Ar) que carga o lleva la muestra de gas a través de la columna cromatográfica. En la columna hay sustancias que separan los componentes de la mezcla de gas al interactuar con ellos en distintos intervalos de tiempo, al final de la columna hay detectores que cuantifican los componentes que van saliendo de la mezcla de gas, y reportan la cuantificación a un sistema de procesamiento de señal.

4.5 Análisis de isótopos de gases nobles

El análisis de isótopos de gases nobles: He, Ne, Ar se realizó en el laboratorio de Isótopos de Gases Nobles en el INGV—Palermo con tres espectrómetros de masa: uno para la medición simultánea de ³He y ⁴He (Helix SFT-GVI MS), otro para la medición de ⁴⁰Ar, ³⁸Ar, ³⁶Ar (Helix MC-GVI MS), y otro más para la medición de ²⁰Ne, ²¹Ne, ²²Ne (Helix MC plus-Thermo Scientific MS). Cada espectrómetro está conectado con una línea de purificación que cuenta con un sistema de introducción y una trampa criogénica para la absorción y separación de gases nobles.

El análisis se realiza de acuerdo con el método de Inguaggiato y Rizzo (2004), en el cual a las botellas de agua cerradas herméticamente se les inyecta N_2 y se extrae el volumen equivalente en agua. Esto se realiza para que el N_2 "desplace" los gases y que la muestra se encuentre a presión atmosférica, durante todo el procedimiento la botella se encuentra invertida para evitar pérdida de gases. Las muestras se agitan durante 10 minutos en un baño ultrasónico. Posteriormente, se extrae la fase gaseosa al tiempo en que se inyecta el volumen equivalente de agua, la fase gaseosa se

introduce a la línea de purificación. Este método se usó en diez de las trece muestras, para las tres restantes se usaron las botellas al vacío, en las cuales la extracción de los gases se hace por un gradiente de presión.

En la primera parte de la línea de purificación se atrapan los componentes mayoritarios en una trampa de carbón con el N_2 líquido a temperatura de ebullición; en la segunda parte, dos bombas absorben el N_2 residual y el H_2 . La fracción purificada de gases nobles se introduce a los espectrómetros de masas. El principio del funcionamiento para estos espectrómetros de masas es prácticamente idéntico al del IRMS, la única diferencia radica en que la muestra es introducida una sola vez al sistema, contrario al flujo contínuo o dual-inlet en los IRMS clásicos.

Capítulo 5

Resultados e Interpretación

5.1. Caracterización Geoquímica del agua

En la Tabla 5.1 se presentan los parámetros fisicoquímicos y las concentraciones de los iones disueltos con mayor relevancia en la cuenca de Juchipila y en la cuenca de Santiago Papasquiaro. Las muestras analizadas tienen un balance iónico (B.I.) de hasta \pm 15%. Los resultados completos de química y parámetros fisicoquímicos se encuentran en el Anexo. Se decidió considerar en el análisis de resultados a las muestras con hasta \pm 15% de error de balance iónico debido a que se descartaron errores sistemáticos durante el análisis. Aunque no se puede saber con exactitud la causa de este desbalance, se pudo notar que las muestras de agua de noria tienen B.I. > 8% y que las muestras con B.I. superior al \pm 10% se encuentran en zonas agrícolas cerca de poblados. El análisis de resultados de las muestras con B.I. mayor al \pm 10% debe tratarse con precaución. En los análisis que requieren mayor precisión, como la geotermometría de solutos, se usaron muestras con B.I. menor al \pm 10%.

Los resultados de los análisis químicos también se presentan en diversos diagramas que han demostrado ser útiles en el análisis de aguas subterráneas y en la exploración de recursos geotérmicos (Stiff, 1951; Chadha, 1999; Powell y Cumming, 2010 y las referencias allí citadas). La mayoría de los diagramas de análisis de iones se realizaron con el software AquaChem (Versión 2014.2,; Schlumberger Water Services, 2014) y con las hojas de cálculo para la geoquímica de agua de Powell y Cumming (2010).

La diferencia entre agua fría y termal se definió en 32°C (10°C por encima de la temperatura media anual en la cuenca de Juchipila). Se usó esta temperatura como un límite de agua termal con interés geotérmico y no en un sentido hidrogeológico estricto, esta temperatura es consistente con lo observado en manantiales termales de sistemas geotérmicos de baja temperatura (Nicholson, 1993). Además, los 32°C marcan un punto de inflexión en las características fisicoquímicas y los agrupamientos estadísticos de las muestras de agua (Figuras 5.3, 5.4, 5.5, 5.7, 5.12). Esta temperatura coincide con la media de la temperatura máxima para el mes de mayo (mes en que se realizó la mayor parte del muestreo).

Tabla 5.1 Parámetros fisicoquímicos y composición química del agua de la Cuenca de Juchipila y Santiago Papasquiaro.

Muestras	Li ⁺	Na ⁺	Mg^{2+}	K^{+}	Ca ²⁺	As	B ³⁺	SiO ₂	F-	Cl ⁻	NO ₃ -	SO ₄ ²⁻	HCO₃⁻	Т	рН	CE	ВІ
	ppm													°C		μs/cm	%
Cuenca de J	uchipila																
01-P	0.167	71.3	0.90	2.85	22.1	< l.c.	0.142	44.2	3.20	5.8	3.7	14.1	166	34.9	7.6	415	12
02-M	0.170	71.0	0.30	2.88	17.3	< l.c.	0.163	54.4	2.54	4.8	2.7	10.5	194	38.3	7.8	392	4
03-P	0.126	51.0	2.59	8.20	29.2	< l.c.	0.098	70.7	1.49	4.0	5.9	10.7	232	30.9	7.7	402	-1
04-M	1.074	183.3	1.98	5.36	61.6	0.0317	0.575	76.3	5.11	16.6	1.2	48.7	477	38.5	6.9	1091	8
05-P	0.027	20.9	6.23	12.29	79.1	< l.c.	0.025	93.2	0.53	6.6	8.2	24.7	224	27.6	7.3	498	11
06-M	0.014	39.9	6.59	9.83	46.3	< l.c.	0.030	50.2	1.11	6.1	0.6	17.3	185	30.3	8.1	441	14
07-M	0.098	39.8	1.38	6.59	33.9	< l.c.	0.042	61.2	1.75	2.2	4.1	5.9	158	29.7	7.8	391	8
08-M	0.021	22.4	3.23	7.65	26.9	< l.c.	0.026	26.2	1.13	5.0	2.4	11.7	152	26.2	8.6	363	-3
09-P	0.120	38.5	2.56	6.88	45.7	< l.c.	0.073	101.1	3.56	2.9	10.4	6.7	160	30.3	7.7	372	15
10-P	0.030	19.3	2.44	4.68	33.6	< l.c.	0.012	53.6	0.85	4.1	8.5	10.9	197	27.4	7.6	469	-14
11-P	0.023	25.1	5.90	6.08	59.5	< l.c.	0.032	98.5	0.41	2.6	3.2	6.6	196	25.3	7.1	424	15
12-P	0.037	24.1	5.89	6.30	64.4	< l.c.	0.029	91.9	0.43	3.4	5.4	15.4	193	26.1	7.5	441	14
13-M	0.008	14.2	5.95	1.65	31.9	< l.c.	0.000	73.2	0.19	1.5	0.4	0.7	125	22.4	7.6	435	13
14-P	0.420	127.8	0.50	2.26	10.2	0.0759	0.748	40.2	8.31	15.6	1.3	50.4	196	39.8	8.2	626	9
15-P	0.053	32.8	7.38	6.49	55.8	< l.c.	0.038	69.4	0.59	3.3	7.1	9.8	198	30.7	7.5	541	15
17-P	0.503	131.5	0.22	1.76	8.2	< l.c.	0.351	39.5	3.85	8.0	1.0	75.7	212	29.5	8.4	623	6
18-N	0.014	16.3	11.40	4.71	54.7	< l.c.	0.005	50.2	0.28	3.1	10.9	13.8	180	25.1	8.2	426	12
20-N	0.191	94.4	7.60	10.19	82.5	0.0651	0.712	55.7	2.63	19.1	7.6	84.2	315	28.6	7.2	833	8
21-P	0.483	90.1	0.89	8.22	50.1	0.0457	0.613	62.0	3.37	2.4	1.2	140.0	158	29.5	8.2	655	7
22-P	0.360	133.0	0.05	1.57	5.8	0.0587	0.928	42.8	12.50	21.5	0.5	74.6	184	44.0	8.3	656	2
23-N	0.041	19.3	2.96	6.43	121.2	0.0819	0.056	45.4	1.16	2.1	1.1	15.5	306	27.8	7.4	606	14
25-P	0.029	24.3	14.74	4.78	49.6	< l.c.	0.017	73.3	0.26	3.0	9.3	2.6	208	32.1	7.7	451	13
26-P	0.360	132.7	1.21	1.86	15.7	0.2127	1.179	55.0	8.30	10.6	0.7	162.8	122	36.4	8.2	687	4

Muestras	Li ⁺	Na ⁺	Mg^{2+}	K ⁺	Ca ²⁺	As	B ³⁺	SiO ₂	F-	Cl-	NO ₃ -	SO ₄ ²⁻	HCO₃⁻	Т	рН	CE	ВІ
	ppm													°C		μs/cm	%
27-N	0.186	78.1	19.33	6.48	104.9	0.0383	0.448	50.8	2.00	5.4	21.0	77.6	354	31.8	7.1	889	13
28-P	0.229	92.5	13.09	8.54	119.0	0.0488	1.102	62.3	1.97	26.7	21.0	140.0	316	25.0	7.8	1008	10
29-P	0.072	16.3	14.50	4.03	117.4	< l.c.	0.009	64.3	0.18	5.2	38.8	45.9	262	25.2	7.1	696	13
31-P	0.130	24.0	16.42	6.69	103.4	< l.c.	0.022	76.4	0.42	13.2	37.5	27.5	248	29.7	7.2	662	15
32-N	0.140	39.0	40.21	9.33	157.1	0.0239	0.026	77.4	0.26	69.0	54.8	62.6	362	31.0	7.1	1117	13
33-P	0.027	21.7	12.60	4.52	58.0	< l.c.	0.007	73.3	0.09	1.9	9.3	2.7	218	29.0	7.9	451	13
34-P	0.101	22.2	11.53	2.53	101.7	0.0221	0.000	61.7	0.40	2.2	16.0	7.3	292	26.4	7.2	618	14
36-M	0.498	207.0	0.23	5.22	23.9	0.1628	2.211	72.5	9.11	64.4	0.0	294.4	136	60.3	8.6	1302	-1
37-P	0.071	62.5	0.30	3.63	25.8	< l.c.	0.074	61.9	1.00	7.1	2.9	10.3	184	35.0	6.9	398	9
38-P	0.219	56.7	0.77	8.29	36.0	0.0445	0.099	96.9	3.70	2.3	2.8	5.9	204	30.7	7.9	393	9
39-P	0.430	106.3	0.60	9.74	34.7	0.1008	0.656	96.5	8.06	7.7	14.4	167.3	180	30.6	6.9	711	-5
40-P	0.137	39.9	2.75	7.97	33.8	< l.c.	0.097	95.7	1.00	4.9	3.0	7.2	164	28.5	7.4	327	11
41-P	0.241	135.9	0.08	4.50	1.9	0.0886	1.143	70.2	11.7	20.6	0.0	75.5	166	32	8.9	581	5
42-P	0.449	357.4	0.40	4.30	3.2	0.2894	22.103	46.9	21.9	5.1	0.6	255.0	476	27.2	8.7	1368	5
43-P	0.138	67.1	7.34	15.02	65.8	0.0269	0.141	84.4	1.28	17.3	25.6	39.6	226	24.4	7.0	548	13
44-P	0.174	69.1	1.13	2.30	20.1	< l.c.	0.219	43.2	4.81	6.0	3.8	19.4	140	33.9	7.9	390	13
PA055	0.467	90.2	0.62	8.95	47.4	0.0520	0.577	55.3	5.1	2.5	1.2	152.6	165	28.1	8.0	665	-6
PA056	0.159	90.6	7.50	9.71	69.4	0.0365	0.626	47.0	2.8	19.0	3.9	83.0	295	26.2	6.8	796	-3
P024	0.812	223.4	0.20	5.64	21.6	0.1686	1.952	62.4	13.1	84.2	0.2	355.4	130	61.0	7.6	1241	-6
P022	0.781	210.6	0.93	5.32	22.5	0.2031	1.999	78.7	11.5	66.3	0.7	318.6	132	48.0	7.7	1541	-3
Gman	0.339	132.8	0.07	1.83	4.7	0.0629	0.906	36.7	12.1	22.1	0.4	72.9	180	43	8.8	842	1
P08 Sta.Ma	0.263	124.6	0.05	1.46	5.3	0.0448	0.792	39.3	8.376	15.5	0.8	48.5	184	41.2	8.3	612	4

Muestras	Li ⁺	Na ⁺	Mg^{2+}	K ⁺	Ca ²⁺	As	B ³⁺	SiO_2	F ⁻	Cl-	NO_3^-	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ -	Т	рН	CE	ВІ
	ppm													°C		μs/cm	%
	ca de Stg																
Pap	asquiaro																
Sandias I	0.640	104.4	0.02	4.41	11.7	0.1119	0.605	89.1	7.8	13.7	<l.c.< td=""><td>89.6</td><td>120</td><td>68.8</td><td>7.2</td><td>629</td><td>6</td></l.c.<>	89.6	120	68.8	7.2	629	6
Sandias II	0.628	103.5	0.04	4.20	12.2	0.143	0.617	93.2	7.0	19.7	<l.c.< td=""><td>80.1</td><td>180</td><td>69.1</td><td>7.0</td><td>603</td><td>-3</td></l.c.<>	80.1	180	69.1	7.0	603	-3
Sandias III	0.547	97.3	0.04	3.92	12.3	0.1298	0.527	80.7	7.2	11.4	<l.c.< td=""><td>79.1</td><td>157</td><td>63.9</td><td>7.3</td><td>543</td><td>0.3</td></l.c.<>	79.1	157	63.9	7.3	543	0.3
Río I	0.122	36.4	1.74	3.90	20.2	0.0423	0.148	36.2	1.8	6.0	<l.c.< td=""><td>27.4</td><td>104</td><td>20.8</td><td>8.8</td><td>287</td><td>2</td></l.c.<>	27.4	104	20.8	8.8	287	2
Río II	0.090	30.5	1.68	3.23	18.8	0.039	0.106	31.6	1.5	4.4	<l.c.< td=""><td>20.5</td><td>60</td><td>23</td><td>9.0</td><td>252</td><td>-2</td></l.c.<>	20.5	60	23	9.0	252	-2
Hervidero Agua	0.563	213.1	0.58	9.59	13.3	0.1043	0.958	86.8	9.7	14.4	<l.c.< td=""><td>129.6</td><td>375</td><td>74.3</td><td>6.5</td><td>1195</td><td>2</td></l.c.<>	129.6	375	74.3	6.5	1195	2
Caliente	0.117	66.5	0.06	0.44	2.9	0.0914	0.181	43.0	3.6	4.4	4.0724	33.6	87	42.3	9.4	334	-5

T: temperatura, CE: conductividad eléctrica, BI: balance iónico, <l.c.: menor al límite de cuantificación.

5.1.1 Diagrama Stiff

Estos diagramas se usan para visualizar patrones en la química de los iones mayores y reconocer tendencias o patrones de evolución, también para evaluar su relación con la litología (Stiff, 1951). En este diagrama las concentraciones de iones en meq/L se grafican en rectas paralelas, los cationes a la izquierda y los aniones a la derecha. Las rectas se unen en sus extremos, generando un polígono. En la Figura 5.1 se presentan los diagramas de Stiff para cada muestra de agua en la cuenca de Juchipila en un mapa geológico, se pueden notar ciertas características importantes: 1) el aumento de temperatura y concentración de iones disueltos hacia el sur de la cuenca (al sur del poblado de Apozol), 2) un aumento considerable de Na⁺ y SO₄²⁻ en las aguas termales al sur de la cuenca, 3) el anión HCO₃⁻ es el dominante en todas las muestras y 4) la mayoría de las muestras de agua termal que se encuentran al norte de la cuenca (al norte del poblado de Jalpa) se encuentran alineadas con fallas mayores o en la cercanía a éstas.

Se observa que la geología local es un factor determinante en la composición química del agua, un ejemplo lo tenemos al sureste de la cuenca donde el contenido de Ca²+ y Mg²+ en las aguas es mucho mayor que en el resto de la cuenca, esto puede deberse a que la geología de la zona se compone principalmente por rocas de composición basáltica-andesitica. También puede observarse que entre los poblados de Apozol y Moyahua las aguas frías tienen una mayor concentración de Na+ y SO₄²- que el resto de las muestras frías, lo cual puede deberse a una mezcla entre los grupos de agua o a la disolución de sales.

Se realizaron diagramas promedio para las aguas termales y aguas frías de la cuenca de Juchipila para resumir la información (Figura 5.2). En el grupo de aguas frías el catión dominante es el Ca^{2+} , mientras que en las aguas termales es el $Na^+ + K^+$. En las aguas termales el contenido de Mg^{2+} es prácticamente nulo, mientras que en las frías muchas muestras lo contienen en poca cantidad. Respecto al SO_4^{2-} , en las aguas termales el contenido es variable; mientras que en las aguas frías el contenido es mucho menor. La concentración de Cl^- en ambos grupos de agua es mínima.

Con las muestras de agua de la cuenca de Santiago Papasquiaro sólo se realizaron los diagramas de Stiff promedio (Figura 5.3) ya que la cantidad de muestras es muy pequeña para representarla en un mapa geológico de toda la cuenca. Los iones dominantes en las aguas termales de Santiago Papasquiaro son el Na⁺+ K⁺ y el HCO₃⁻, la concentración de SO₄²⁻ es ligeramente menor que para las muestras de Juchipila. El contenido de Ca²⁺, Mg²⁺ y Cl⁻ es prácticamente nulo. Las muestras de río tienen un bajo contenido en iones totales disueltos y el ion predominante es HCO₃⁻, lo que se esperaría para aguas superficiales.

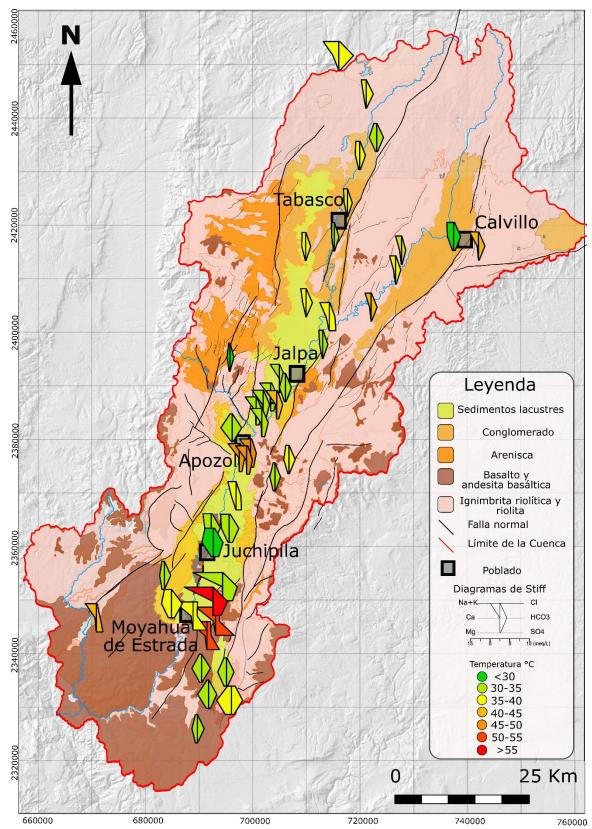


Figura 5.1 Diagramas de Stiff en la Cuenca de Juchipila. La escala de color de los diagramas corresponde a la temperatura. La geología en la cuenca se simplificó del mapa de Martínez-Reséndiz (2019) y Beltrán-Martínez (2019).

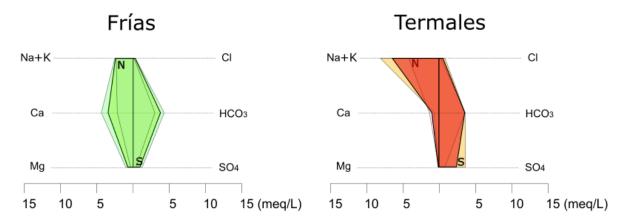


Figura 5.2 Diagramas de Stiff promedio para las muestras de agua fría y termal de la cuenca de Juchipila. El promedio de todas las muestras (frías: n= 26, termales: n= 17) se marca con una línea sólida negra y los promedios por zona norte (N) y sur (S), respecto al poblado de Apozol, se dibujaron con transparencias.

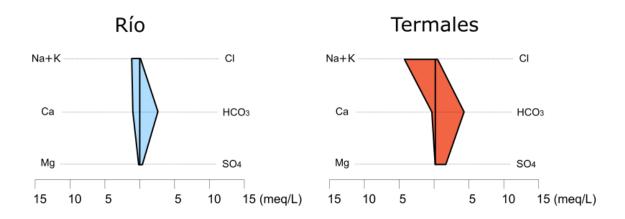


Figura 5.3 Diagramas de Stiff promedio para las muestras de agua de río y manantial termal (frías: n= 2, termales: n= 5) de la cuenca de Santiago Papasquiaro.

5..1.2 Diagrama Piper

Éste es un diagrama de diamante en el que es posible visualizar la proporción de aniones y cationes mayores (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ y HCO₃⁻) como porcentaje a partir de la concentración de éstos en meq/L., de forma tal que sea sencillo reconocer grupos de aguas y procesos (Piper, 1944). Con el diagrama (Figura 5.4) se distinguieron 3 familias o facies hidrogeoquímicas de las muestras de Juchipila, se mencionan algunas de sus características notables en relación con el resto de parámetros estudiados:

1) Aguas de tipo Ca-HCO₃: la mayoría son aguas frías que se caracterizan por tener una mayor concentración en NO₃- que el resto de las aguas (hasta 54 ppm). Se caracterizan por tener pH neutros, su contenido de iones totales disueltos es variable y dependiente de la geología local.

- 2) Aguas de tipo Na-HCO₃: la mayoría son aguas termales con altas concentraciones de Li⁺ (hasta 1 ppm) y As (hasta 0.2 ppm), mientras que la concentración de NO₃⁻ es mínima (<3 ppm). La mayoría de las muestras tienen pH neutros y la concentración de iones depende de su ubicación en la cuenca.
- 3) Aguas de tipo Na-SO₄: la mayoría son aguas termales con las temperaturas \geq 40°C y altas concentraciones de iones totales disueltos. Estas muestras se ubican al sur del poblado de Juchipila. Las concentraciones de B³+ (1.1 2.3 ppm), Li+ (0.4 0.9 ppm) y As (0.16-0.21 ppm) son altas comparadas con el resto de las muestras de agua termal. Los valores de pH son ligeramente más básicos que los del resto de las muestras.

Así mismo, hay unas cuantas muestras frías de tipo Ca-Na-HCO₃-SO₄ con temperaturas de 25 - 31.5 °C y con mayor concentración de iones totales disueltos que el resto de las aguas frías. Esta composición química, enriquecida en SO_4^{2-} y Na⁺ respecto al resto de las aguas frías, insinúa una mezcla entre las aguas termales de la familia 3 con las aguas frías de la familia 1. En resumen, se puede interpretar la existencia de dos grandes grupos principales de agua (agrupando las facies 2 y 3), cuya mayor distinción es la temperatura y la concentración de Na⁺ y Ca²⁺.

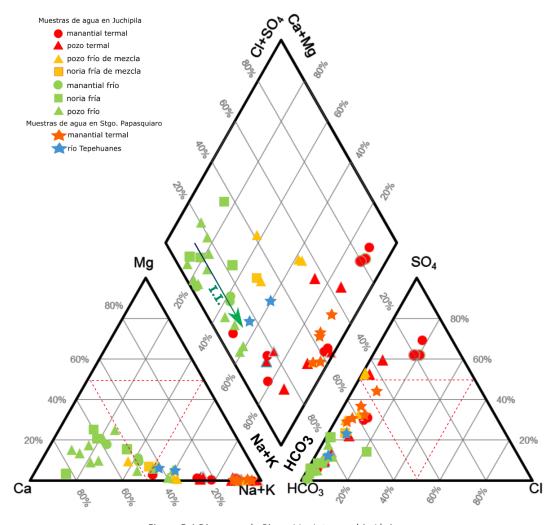


Figura 5.4 Diagrama de Piper. I.I.= Intercambio Iónico.

Las muestras de agua fría siguen una tendencia de intercambio iónico (I.I. en la Figura 5.4), en donde los cationes de Ca²⁺ en el agua se intercambian por cationes de Na⁺ (Appelo y Postma, 2005). Esto puede deberse a la interacción del agua de tipo Ca-HCO₃ con arcillas en el relleno sedimentario de la cuenca que liberan Na⁺ y cambian la composición del agua a una de tipo Na-HCO₃. También es posible que las aguas frías que caen en el campo de mezcla de cationes (triángulo rojo punteado en la Figura 5.4) representen una mezcla entre las aguas termales de tipo Na-HCO₃ y las aguas frías Ca-HCO₃. Los procesos no son excluyentes, por lo que se pude tener intercambio iónico en esas aguas frías y una componente de mezcla con aguas termales.

En la cuenca de Santiago Papasquiaro sólo se diferenció una facies hidrogeoquímica de las aguas termales y es de tipo Na-HCO₃, como la mayoría de las aguas termales de la cuenca de Juchipila.

5.1.3 Diagrama de Chadha

Con este diagrama se pueden reconocer características hidrogeoquímicas, identificar diferentes acuíferos y reconocer tendencias de evolución o mezcla (Chadha, 1999; Morales-Arredondo et al., 2016). El grupo de aguas frías de Juchipila tiene características de agua recientemente infiltrada y de un flujo local (Chadha, 1999; Toth, 1999), sobre todo las muestras más cálcicas-bicarbonatadas que se localizan al sur de la cuenca en rocas máficas e intermedias.

En la cuenca de Juchipila se puede reconocer dos líneas de evolución progresiva a partir de un conjunto de muestras frías que tienen una composición similar al agua de lluvia (bajo TDS y mayor proporción de Ca²+ y HCO₃-¹), hacia aguas termales con mayor contenido de TDS y composiciones más enriquecidas en Na+ y SO₄²-. La mayoría de las muestras en la línea de evolución inferior se encuentran en la zona sur de la cuenca (al sur de Apozol). La mayoría de las muestras en la línea de evolución superior corresponden a muestras en la zona norte de la cuenca, muchas tomadas en los hombros del graben. El origen de ambos grupos es muy similar y ambos miembros finales de las líneas de evolución son aguas termales que se encuentran en la zona del relleno sedimentario al sur de la cuenca. En este sentido, podría concluirse que las aguas termales representan aguas más evolucionadas.

La única muestra fría (P-42) con química Na-HCO $_3$ -SO $_4$ que cae en el campo de las aguas termales fue colectada en la cercanía de una granja y debe evaluarse si su química está más influenciada por contaminación antrópica o por la mezcla con aguas termales.

Con las aguas de Santiago Papasquiaro no se pudieron reconocer patrones o tendencias por la cantidad limitada de muestras.

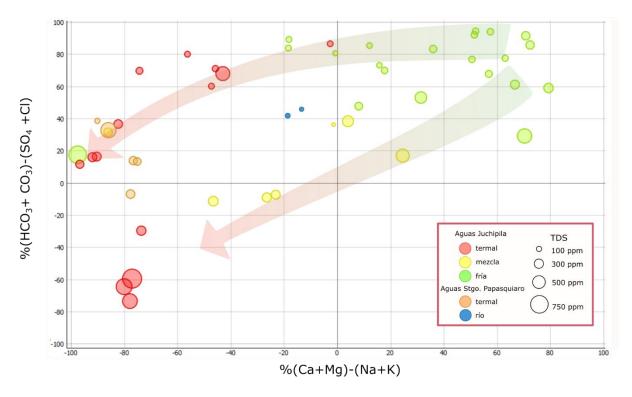


Figura 5.5 Diagrama de Chadha. El porcentaje es en miliequivalentes.

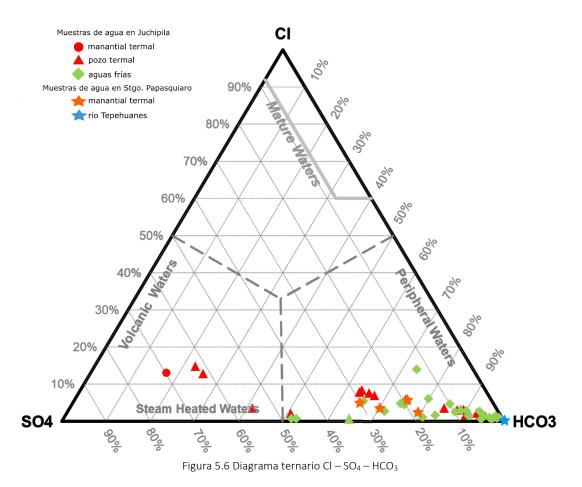
5.1.4 Diagrama ternario Cl – SO₄ – HCO₃

Este diagrama muestra las proporciones de los aniones mayores Cl⁻, SO₄²⁻ y HCO₃⁻ y se diseñó para clasificar las aguas termales de un sistema geotérmico volcánico. Específicamente se distinguen 4 tipos de aguas termales: aguas maduras, aguas inmaduras o periféricas (asociadas a descargas de CO₂ en la periferia de sistemas hidrotermales volcánicos), aguas calentadas por vapor y aguas volcánicas (Giggenbach, 1988, 1991). También se usa para elegir las mejores muestras para la aplicación de la geotermometría de cationes de una manera más confiable. Estas muestras son aquellas que presentan una mayor proporción de Cl⁻ o las que caen en el campo de aguas maduras (Giggenbach, 1991). El Cl⁻ es indicativo de aguas maduras porque no forma parte de las reacciones de equilibrio fluido-roca después de disolverse, se considera que es un elemento conservativo y un trazador (Nicholson 1993; Arnorsson, 2000; Mnjokava, 2007).

La mayoría de las muestras de agua de Juchipila y todas las muestras de Stgo. Papasquiaro caen en el campo de aguas periféricas, con el HCO₃⁻ como anión principal (Figura 5.6). El HCO₃⁻ es característico de aguas recientemente infiltradas pero también puede provenir de vapor condensado rico en CO₂ o de una mezcla de CO₂ con agua fría en un sistema geotérmico convencional (Armannsson, 2009). Como el sistema geotérmico de Juchipila no parece estar relacionado a vulcanismo reciente (de acuerdo a los estudios geológicos y geofísicos) sugerimos que estas muestras corresponden a aguas de recarga reciente o de un flujo local.

Unas cuantas muestras termales de la cuenca de Juchipila, correspondientes a la zona sur del valle, tienen alta proporción de SO_4^{2-} . En un sistema geotérmico magmático tradicional, la presencia

de SO_4^{2-} se puede relacionar a un proceso de desgasificación de una fuente magmática. La generación de SO_2 se debe a un proceso de ebullición de agua que provoca un enriquecimiento en SO_4^{2-} del agua, o de la oxidación de H_2S a SO_4^{2-} cerca de la superficie. En ambos casos, las muestras no serían útiles para realizar estudios de geotermometría (Armannsson, 2009). En nuestros casos de estudio el SO_4^{2-} no puede relacionarse con una componente de gases magmáticos, esto se confirmará con los análisis de isotopía estable y gases disueltos.



El enriquecimiento en SO_4^{2-} en esas muestras puede deberse a la disolución de evaporitas, oxidación de sulfuros, aporte antropogénico o proveniente de un flujo de tipo regional (Freeze y Cherry, 1979; Mifflin, 1988; Böhlke, 2002; Appelo y Postma, 2005). Por la distribución de las muestras en la cuenca es posible que el SO_4^{2-} se relacione a la disolución de evaporitas (e.g. $CaSO_4$) u oxidación de sulfuros (e.g. FeS_2). Aunque en superficie no afloran evaporitas y no se han reportado sulfuros, es posible que existan en niveles específicos a profundidad.

Para evaluar si el enriquecimiento de SO_4^{2-} se debe a la disolución de yeso se graficaron las concentraciones de Ca^{2+} vs SO_4^{2-} en la Figura 5.7. Las muestras enriquecidas no caen en la línea de disolución de yeso, sino en el campo de oxidación de pirita, precipitación de calcio o intercambio iónico (Morales-Arredondo et al., 2018). A pesar de no caer en la línea de disolución es posible que éste sea el proceso que aporta SO_4^{2-} y que el déficit de Ca^{2+} se deba a procesos de intercambio iónico (coincidente con el mayor espesor de sedimentos lacustres en esa zona). No se evaluó el origen relacionado a la oxidación de pirita debido a que no se tienen las concentraciones de las especies de

Fe, aunque es importante notar que en efecto estas muestras de agua son las que tienen las mayores concentraciones de Fe_{tot} en la cuenca (0.022-0.359 ppm).

Las concentraciones altas de SO_4^{2-} también coinciden con un enriquecimiento en Na^+ y las mayores concentraciones de Cl^- en la cuenca de Juchipila. Otra posibilidad es que estas aguas provengan de un flujo de agua subterránea de tipo regional (Mifflin, 1988). Se descarta la opción de contaminación antropogénica debido a las bajas concentraciones de iones enriquecidos en las aguas superficiales como Mg^{2+} , K^+ y NO_3^- . Un análisis de isótopos de azufre ayudaría a definir con precisión el origen del SO_4^{2-} en esas muestras.

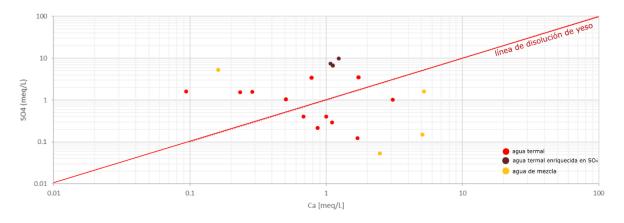


Figura 5.7 Diagrama ternario Cl - SO₄ - HCO₃

5.1.5 Diagrama ternario Cl – B – Li

Este diagrama se usa para identificar orígenes comunes de fluidos geotérmicos y reconocer posibles procesos de fraccionamiento asociado con ebullición (Giggenbach, 1991; Powell y Cumming, 2010). El Cl y B se usan porque son elementos poco reactivos, una vez en solución no tienden a reequilibrarse con la roca huésped y permanecen en el fluido. Las relaciones de estos elementos permanecen iguales y proveen información sobre la fuente del fluido y de estos elementos (Arnorsson, 2000). El Li es otro elemento que es poco afectado por procesos secundarios y puede usarse como trazador de procesos de alteración y disolución de roca. Las relaciones de Cl y B con el Li también se consideran conservativas en la mayoría de los sistemas geotérmicos (Arnorsson, 2000).

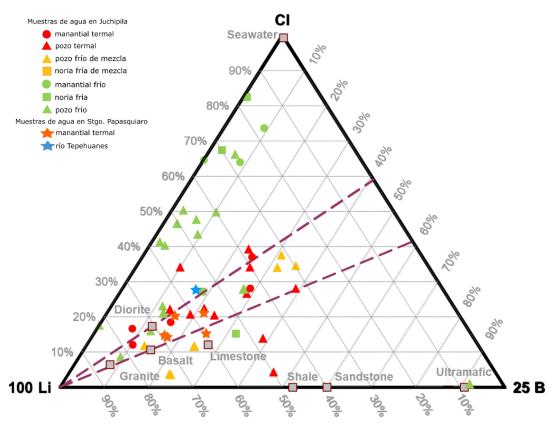


Figura 5.8 Diagrama ternario Cl – B – Li

En el diagrama de la Figura 5.8 las muestras frías y termales se distribuyen en dos campos diferentes. Las muestras termales y las frías que corresponden a una mezcla que tienen una mayor proporción de B³+ y Li+, mientras que las muestras frías tienen una mayor proporción de Cl⁻-. El enriquecimiento de Cl⁻- en algunas de las aguas frías probablemente se deba a contaminación antrópica relacionada con las actividades agrícolas de la zona (Böhlke, 2002; Rodvang et al., 2004). Las relaciones de Cl-Li-B en las aguas termales implican que el proceso principal de enriquecimiento de iones es la alteración y disolución de silicatos. Considerando que la geología regional se compone principalmente por rocas volcánicas de composición riolítica, y la alta correlación de B con otros elementos traza como As y F⁻ es coherente explicar el enriquecimiento en B³+ y Li+ como consecuencia de alteración y disolución de los minerales y vidrios de las ignimbritas y riolitas, (Shaw y Sturchio, 1991, Nicholson,1993; Alarcón Herrera et al., 2013; Nicolli et al., 2012).

Comparando los datos de B³+ y Cl⁻ de la cuenca de Juchipila con los de Arnórsson y Andrésdóttir (1995) para aguas subterráneas y superficiales en Islandia podemos ver que la tendencia de nuestros datos es similar a la que ellos reportan para la disolución de roca basáltica y silícica (especialmente si contienen vidrio no alterado) (Figura 5.9). Aunque en rocas riolíticas la concentración de B y Cl es mayor que para basaltos (Shaw y Sturchio, 1992), las muestras presentan un déficit de Cl⁻ comparado con la curva de disolución de Arnórsson y Andrésdóttir (1995).

Es importante notar que las muestras de la cuenca de Juchipila siguen la tendencia de la curva de disolución de roca con una relación Cl/B ~25 relativamente constante. Que la relación Cl/B sea

menor en las aguas de Juchipila que en las aguas de Islandia puede explicarse con: 1) la diferencia de litología (principalmente basáltica en Islandia), y 2) que el sistema hidrotermal de Juchipila es de baja temperatura, mientras que cerca del 20% de las muestras que usaron Arnórsson y Andrésdóttir (1995) para generar sus curvas son de alta temperatura (150 – 340°C).

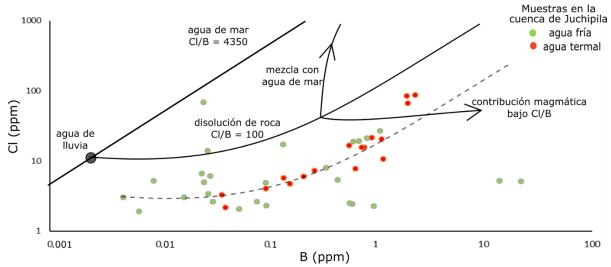


Figura 5.9 Relaciones B - Cl en las muestras de agua de Juchipila (modificado de Arnórsson y Andrésdóttir, 1995).

5.2 Geotermometría

En la fase de exploración de recursos geotérmicos, la geotermometría se usa para estimar las temperaturas subsuperficiales usando la composición química o isotópica de descargas de manantiales termales, agua de pozo y descargas de fumarolas (D'amore y Arnorsson, 2000). Los geotermómetros que se usaron para este estudio son los de agua o soluto, los cuales basan su funcionamiento en el equilibrio mineral-fluido (dependiente de la temperatura) y específicamente se han estudiado las reacciones de intercambio catiónico (Na-K; Na-K-Ca etc.) y la solubilidad de minerales (sílice). La aplicación exitosa de estos geotermómetros depende de 5 suposiciones básicas (Nicholson, 1993; Ellis, 1979; Fournier, 1977):

- 1) La concentración de los elementos o especies usadas en el geotermómetro están controladas únicamente por reacciones fluido-mineral dependientes de la temperatura.
- 2) Hay abundantes minerales y/o especies disueltas en el sistema roca-fluido para que la reacción ocurra fácilmente.
- 3) La reacción llega al equilibrio en el reservorio.
- 4) Hay un flujo rápido hacia la superficie que hace que el fluido no se re-equilibre después de dejar el reservorio.
- 5) No hay mezcla o dilución del fluido profundo (esta suposición puede reevaluarse si se sabe que tanta dilución o mezcla hubo).

Es importante mencionar que las temperaturas indicadas por los geotermómetros no son necesariamente la temperatura máxima del agua, sino la temperatura en la que el agua y el mineral estuvieron en equilibrio (Nicholson, 1993), no obstante es un buen indicador porque la mayoría de las reacciones de equilibrio ocurren a alta temperatura.

5.2.1 Resultados de Geotermometría

Para seleccionar las muestras de agua más aptas para el uso de geotermómetros de soluto se graficaron los datos de las aguas termales en el diagrama ternario K-Na-Mg propuesto por Giggenbach (1988) (Figura 5.10). Este diagrama ternario incluye un geotermómetro que se basa en el equilibrio entre polimorfos de feldespatos sódicos y potásicos (para el geotermómetro Na-K) y en el equilibrio entre feldespatos potásicos, micas y cloritas (para el geotermómetro K-Mg) (Giggenbach, 1988; D'Amore y Arnorsson, 2000). En la zona de estudio no se han reportado zonas ricas en mica y clorita como minerales de alteración, por lo que las temperaturas de este geotermómetro (K/Mg) no son muy confiables, tan sólo se usó como base para seleccionar las aguas más cercanas al equilibrio químico de acuerdo a la concentración de Na⁺, K⁺ y Mg²⁺. Como se puede observar sólo 8 de las 17 muestras de agua termal en la cuenca de Juchipila caen en el campo de equilibrio parcial, ninguna de las aguas frías caen en ese campo. Las 5 muestras de agua termal de Santiago Papasquiaro también caen en el campo de equilibrio parcial.

Algunas de las muestras parcialmente equilibradas están enriquecidas en SO_4^{2-} y cayeron en el campo de aguas calentadas por vapor del diagrama ternario Cl- SO_4 -HCO₃ (Figura 5.6). Usualmente las aguas que caen en ese campo no son aptas para el uso de geotermómetros porque considera que

el exceso de SO_4^{2-} proviene de la oxidación de H_2S condensado (Nicholson, 1993; Mnjokava, 2007). En este estudio sí se usaron estas muestras porque se asume que esas muestras no son aguas calentadas por vapor, sino que el SO_4^{2-} proviene de otra fuente. Con las ocho muestras equilibradas parcialmente se aplicaron los siguientes geotermómetros de intercambio catiónico: Na-K-Ca, Na/K y el de disolución de sílice, los resultados se muestran en la Tabla 5.2 para las muestras de la Cuenca de Juchipila y Santiago Papasquiaro. Se eligieron esos geotermómetros debido a la presencia de plagioclasas y feldespatos alcalinos en las rocas volcánicas, areniscas con feldespatos sericitizados y vidrio alterado (Webber et al., 1994; Lahier, 1982).

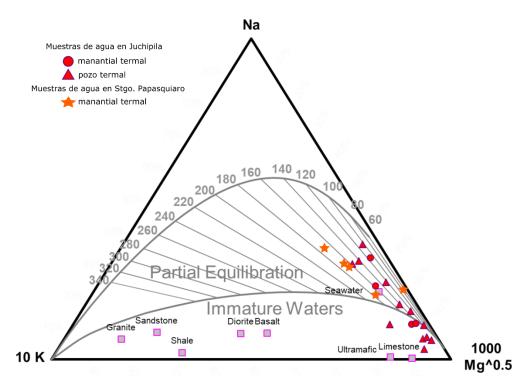


Figura 5.10 Diagrama ternario Na-K-Mg

El geotermómetro de Na-K-Ca fue calculado con la fórmula de Fournier et al. (1981). Éste es un geotermómetro empírico y aunque no se sabe con precisión cuales son los minerales que controlan la concentración de Na⁺, K⁺ y Ca²⁺ en las aguas, es muy probable que sean feldespatos, calcita, epidota, micas y arcillas (D'Amore y Arnorsson, 2000). La fórmula es la siguiente:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1647}{\log \frac{Na}{K} + \beta \log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} + 2.24} - 273.15$$

$$ec. (1)$$

$$\beta = \frac{4}{3} para \frac{\sqrt{Ca}}{Na} > 1 \quad y \quad T < 100^{\circ}C$$

$$\beta = \frac{1}{3} para \frac{\sqrt{Ca}}{Na} < 1 \quad o \quad T_{4/3} > 100^{\circ}C$$

El geotermómetro Na/K se calculó con la fórmula de Arnorsson et al. (1983). Éste también es un geotermómetro empírico, correspondiente con las reacciones de equilibrio entre feldespatos alcalinos y los iones de Na⁺ y K⁺ disueltos en el agua. La fórmula es la siguiente:

$$T(^{\circ}C) = \frac{933}{0.993 - \log \frac{Na}{K}} - 273.15$$
 ec. (2)

Está calibrado para temperaturas en un rango de 25-250°C y funciona bien para rocas volcánicas con composición basáltica a silícica (Arnorsson, 2000). El uso de relaciones elementales, en lugar de concentraciones absolutas de los iones hace que este tipo de geotermómetros sean menos sensibles a procesos secundarios como dilución o ebullición (Mutlu et al., 2014).

Tabla 5.3. Temperaturas de equilibrio calculadas con los geotermómetros de solutos y con el índice de saturación de la calcedonia para las muestras de la cuenca de Juchipila. Temperaturas en °C

		Geote	rmómetro	
	calcedonia conductiva Fournier 1982	T de equilibrio según el I.S. calcedonia	Na-K-Ca Fournier et al. 1981	Na/K Arnorsson, 1983
Cuenca de Juchipila	l			
14-P	61	60	68	67
22-P	64	61	69	46
36-M	92	85	81	103
P024	83	83	87	87
P022	96	85	84	87
41-P	90	70	142	104
37-P	67	67	55	67
MAN	57	49	78	54
Cuenca de Stgo. Pa	pasquiaro			
Sandias I	103	103	84	121
Sandias II	106	105	81	118
Sandias III	98	97	78	118
Hervidero	102	103	148	126
Agua Caliente	65	42	39	21

El geotermómetro de disolución de sílice se calculó con la fórmula de Fournier (1982). Éste es un geotermómetro experimental, se basa en experimentos de solubilidad de los polimorfos del SiO_2 a temperaturas mayores de $125^{\circ}C$ y su extrapolación a menores temperaturas. En sistemas hidrotermales con temperaturas menores a los $180^{\circ}C$ la concentración de sílice disuelto está

controlada principalmente por la solubilidad de calcedonia (Arnorsson, 2000; Gupta y Roy, 2006). La ecuación es la siguiente:

$$T(^{\circ}C) = \frac{1032}{4.69 - \log SiO_2} - 273.15$$
 ec. (3)

También se usó la gráfica cruzada de los geotermómetros de K-Mg y el de cuarzo conductivo de Giggenbach y Goguel (1989) (Figura 5.11) donde todas las muestras caen entre la línea de disolución de cuarzo y calcedonia, indicando temperaturas en un rango de los 60°C a los 110°C para las muestras de Juchipila y temperaturas de 50°C a 125°C para las muestras de Santiago Papasquiaro.

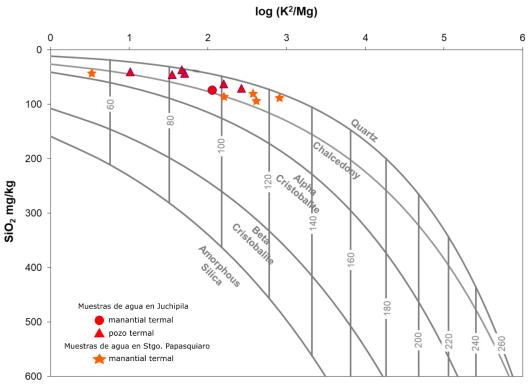


Figura 5.11 Geotermómetros de K-Mg y el de cuarzo conductivo de Giggenbach y Goguel, 1989.

Para evaluar si las muestras sufrieron un proceso de mezcla o dilución con aguas superficiales que pudiera afectar la temperatura estimada con el geotermómetro de calcedonia conductiva (la concentración de SiO₂ estará diluida y las temperaturas estarán subestimadas), se obtuvo el índice de saturación de calcedonia para esas muestras mediante modelación geotermométrica (Morales-Arredondo et al., 2017). Se usó PHREEQC® para simular el incremento de temperatura de las aguas asumiendo que la composición química de éstas no cambia, de esta forma se determinó la temperatura correspondiente a la saturación del mineral en solución, en otras palabras la temperatura de equilibrio químico.

El índice de saturación se calcula de la siguiente forma:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_{Sp}} \qquad ec. (4)$$

donde IAP es el producto de actividad del ion (actividad química de los iones disueltos) y Ksp es el producto de solubilidad. Un valor positivo implica una sobresaturación y una tendencia del mineral a precipitar, mientras que un valor negativo implica una subsaturación y una tendencia del mineral a disolverse. Cuando el valor es 0, el mineral en la roca y en el agua está en equilibrio químico (D'Amore y Arnorsson, 2000).

En la Figura 5.12 se muestran las simulaciones para la saturación de calcedonia respecto a la temperatura en las aguas termales de Juchipila y Santiago Papasquiaro que se usaron para geotermometría. El rango de temperaturas de equilibrio para las muestras de Juchipila que se obtuvieron con este método van de los 49°C a los 85°C. La mayoría de las aguas analizadas tienen temperaturas de equilibrio ligeramente menores que las obtenidas con el geotermómetro de calcedonia de Fournier (1982). Para las aguas termales de Santiago Papasquiaro, los valores obtenidos con la base de datos de PHREEQC y la ecuación de Fournier son prácticamente iguales. La concordancia entre estas temperaturas de equilibrio estimadas, así como el hecho de que las muestras de agua termal no caen en campos de mezcla de aguas (Figura 5.4) indican que éstas no se encuentran diluidas con aguas superficiales y que los resultados de la geotermometría de disolución de sílice son confiables.

La temperatura promedio en la cuenca de Juchipila que se obtuvo con el índice de saturación de calcedonia (66°C), es ligeramente más alta que la temperatura máxima medida en la cuenca (61°C). En general, la temperatura medida en superficie de las muestras es $^{\sim}$ 20°C menor que la temperatura estimada con este geotermómetro.

En resumen, las temperaturas de equilibrio calculadas con los geotermómetros en el graben de Santiago Papasquiaro (calcedonia: 42-106°C, Na-K-Ca: 39-148°C, Na/K: 21-126°C) son mayores que en las del graben de Juchipila (calcedonia: 49-96°C, Na-K-Ca: 55-142°C, Na/K: 46-104°C). Cabe resaltar que las temperaturas promedio en ambos grábenes son menores a los 105°C, por lo que se consideran como sistemas de baja entalpía.

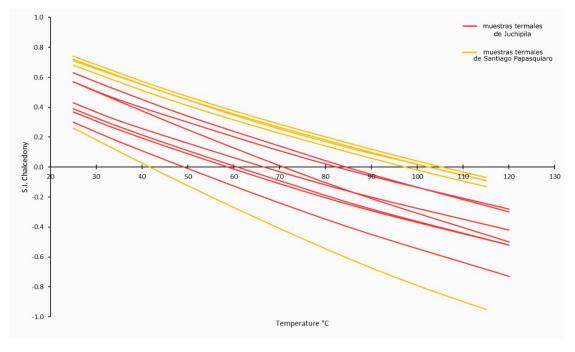


Figura 5.12 Índice de saturación de la calcedonia para las muestras de la cuenca de Juchipila y Santiago Papasquiaro.

5.3 Análisis estadístico multivariante

Con el fin de conocer cómo se relacionan los parámetros determinados en campo y en laboratorio de la cuenca de Juchipila (donde se tiene mayor densidad de datos), así como para evaluar un origen común o procesos similares, se usaron distintos métodos de análisis de datos multivariante usando el complemento r.rattle (versión 5.2) y el software Orange® (versión 3.1) con los parámetros fisicoquímicos, iones disueltos e isótopos de H y O para las muestras de Juchipila.

Los valores de cada variable se estandarizaron según lo recomendado por Davis y Sampson, 2002, sustrayendo a cada valor la media y dividiendo entre la desviación estándar:

$$z = \frac{x - \bar{x}}{sd}$$
 ec. (5)

Donde x es el valor de la variable, \bar{x} es la media y sd es la desviación estándar. Esta transformación hace que todos los valores tengan una unidad compatible, sin importar su distribución y unidades originales de medición (Davis y Sampson, 2002; Reimann et al., 2008).

5.3.1 Matriz de distancia de Pearson

Se calcularon tres matrices de distancia usando el método de correlación de Pearson con los valores estandarizados: una para todas las muestras (Tabla 5.4), una para las muestras de agua termal (Tabla 5.5) y otra para las muestras de agua fría (Tabla 5.6). Los valores de distancia van de 0 a 1, los valores cercanos a 0 implican una menor distancia y por lo tanto una mayor correlación, mientras que los valores cercanos a 1 implican una mayor distancia y por lo tanto una menor correlación. En las tablas los valores con mayor similitud se encuentran en colores más oscuros, mientras que los de menor similitud con colores claros.

En la matriz de distancia para todas las muestras de agua se pudieron reconocer correlaciones altas (distancias < 0.3) entre la temperatura y elementos como: Li⁺, Na⁺, As, F⁻ y Cl⁻, en la Tabla 5.4 se señalan con recuadros rojos. Se pude decir que en la cuenca de Juchipila estos elementos son indicativos de termalismo. En la Tabla 5.4 también se señalan con recuadros verdes las correlaciones bajas (distancias > 0.6) entre la temperatura y elementos como: Mg^{2+} , K⁺, Ca^{2+} , Ba, P, Sr, V, NO_3^- , HCO_3^- y CO_3^{2-} . Se puede decir que estos iones son indicativos del flujo somero en la cuenca de Juchipila.

En las aguas termales hay una correlación alta entre la temperatura, el Cl^- y SO_4^{2-} , lo que corresponde al patrón de enriquecimiento de iones en los sistemas de flujo de aguas subterráneas en cuencas grandes (Mifflin, 1988; Thót, 1999), sin embargo esto no se cumple para los iones Na^+ y K⁺. Esto puede deberse a que el Cl^- y el SO_4^{2-} en las aguas termales de la cuenca de Juchipila se enriquecen por un proceso diferente al de los sistemas de flujo. En las aguas frías no hay una correlación significativa de algún ion o parámetro fisicoquímico con la temperatura.

En las aguas frías la correlación de la conductividad eléctrica y el contenido de HCO₃- y CO₃²- es alta, mientras que en las aguas termales la conductividad se correlaciona mayormente con el contenido de SO₄²-, As y Na⁺, evidenciando que los procesos de enriquecimiento de iones son

diferentes, el primero controlado por el HCO_3^- y el segundo por el SO_4^{2-} . En las aguas termales el Na^+ , As, B^{3+} y F^- tienen una alta correlación entre ellos, indicando un aporte común producto de la alteración de silicatos en las ignimbritas (Shaw y Sturchio, 1992; Alarcón Herrera et al., 2013; Nicolli et al., 2012). En las aguas frías se ve esta misma correlación, pero incluyendo el SO_4^{2-} , hay que considerar que las concentraciones de As, B y F son mucho menores en estas aguas que en las termales. Esta correlación en las aguas frías puede evidenciar un proceso de mezcla entre el grupo de las aguas termales con aguas de recarga reciente, ya que las correlaciones más altas del HCO_3^- en aguas frías es con el As y B^{3+} (seguido por SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Na^+).

En las aguas termales el SiO_2 tiene una alta correlación con el K^+ y Ca^{2+} , aproximadamente el doble que en las aguas frías. Esta alta correlación sugiere un proceso de alteración y disolución de feldespatos. En las aguas frías se encontró una alta correlación entre el NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , y Cl^- , lo cual es indicador de un flujo somero de agua joven (Böhlke, 2002). Además la ubicación de las muestras con alto contenido de NO_3^- (> 10 ppm) corresponde a zonas de uso de suelo agrícola o pastizales en zonas ganaderas, por lo que el origen más probable para estos elementos es el retorno de aguas de riego (Böhlke, 2002).

En resumen, el análisis de estas correlaciones indica que el proceso químico que enriquece de iones a las aguas termales es la alteración y disolución de silicatos de la sucesión volcano-sedimentaria; mientras que el origen de los iones en las aguas frías se debe a la interacción con el material del suelo, los sedimentos que rellenan el valle y contaminación antrópica. Así mismo, existen procesos de intercambio iónico con las arcillas en los sedimentos del paleolago. Esto es evidenciado por el cambio composicional de las aguas frías de tipo Ca-HCO₃- hacia una composición de tipo Na-HCO₃- (Figura 5.4).

Tabla 5.4 Matriz de distancia de Pearson para todas las muestras de agua. T: temperatura, C.E.: conductividad eléctrica. Recuadro rojo: distancia < 0.3.

Recuadro verde: distancia > 0.6.

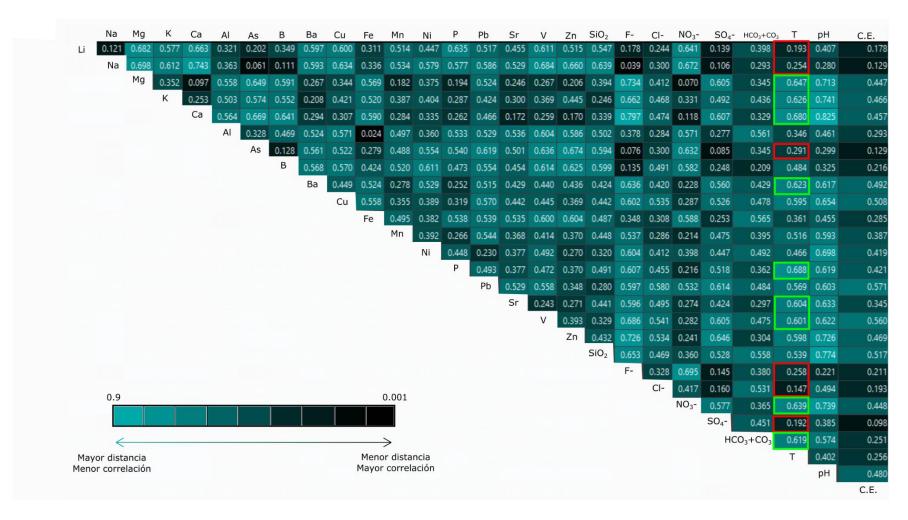


Tabla 5.5 Matriz de distancia de Pearson para las muestras de agua termal. T: temperatura, C.E.: conductividad eléctrica.

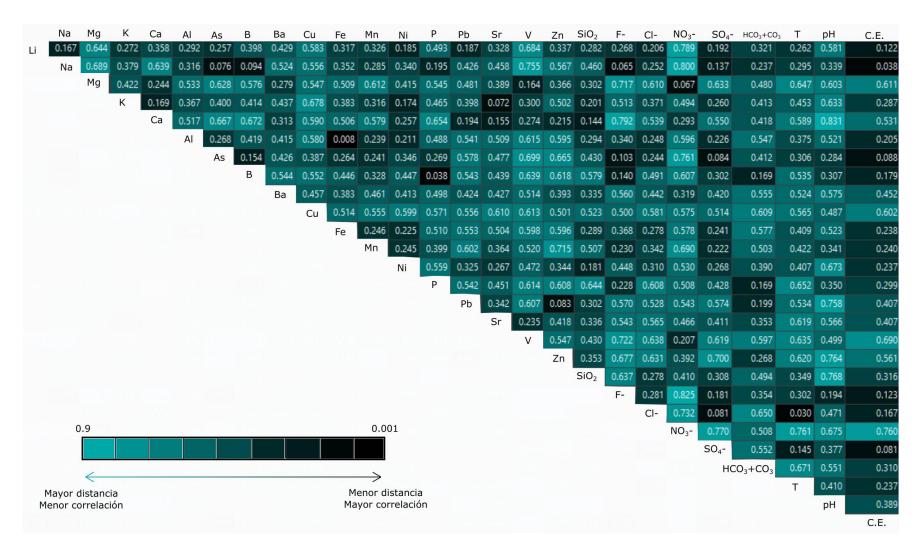


Tabla 5.6 Matriz de distancia de Pearson para las muestras de agua fría. T: temperatura, C.E.: conductividad eléctrica.

	Na	Mg	K	Ca	Al	As	В	Ва	Cu	Fe	Mn	Ni	Р	Pb	Sr	V	Zn	SiO ₂	F-	CI-	NO ₃ -	SO ₄ -	HCO ₃ +CO ₃	T	рН	C.E.
Li	0.121	0.642	0.563	0.672	0.601	0.203	0.290	0.546	0.539	0.425	0.488	0.620	0.585	0.636	0.433	0.493	0.597	0.593	0.164	0.436	0.563	0.112	0.379	0.376	0.326	0.327
	Na	0.645	0.576	0.711	0.577	0.054	0.073	0.534	0.606	0.301	0.528	0.708	0.541	0.614	0.498	0.615	0.680	0.651	0.036	0.449	0.618	0.082	0.235	0.462	0.271	0.243
		Mg	0.413	0.100	0.547	0.615	0.584	0.296	0.363	0.628	0.161	0.356	0.202	0.563	0.217	0.306	0.150	0.452	0.696	0.163	0.074	0.528	0.282	0.459	0.721	0.269
			K	0.330	0.510	0.555	0.570	0.214	0.447	0.556	0.401	0.451	0.327	0.459	0.397	0.432	0.477	0.288	0.613	0.363	0.377	0.459	0.471	0.399	0.754	0.408
				Ca	0.548	0.619	0.634	0.338	0.323	0.691	0.276	0.324	0.293	0.536	0.158	0.282	0.127	0.413	0.760	0.282	0.126	0.537	0.275	0.507	0.835	0.279
					Al	0.600	0.584	0.487	0.594	0.294	0.524	0.469	0.467	0.491	0.548	0.644	0.545	0.740	0.560	0.515	0.597	0.602	0.593	0.532	0.367	0.646
						As	0.071	0.523	0.498	0.311	0.475	0.690	0.512	0.627	0.455	0.568	0.646	0.626	0.061	0.469	0.589	0.107	0.196	0.489	0.327	0.213
							В	0.564	0.565	0.287	0.527	0.667	0.501	0.551	0.446	0.598	0.622	0.595	0.098	0.519	0.576	0.154	0.199	0.530	0.339	0.216
								Ва	0.490	0.486	0.283	0.542	0.280	0.547	0.453	0.471	0.462	0.466	0.597	0.261	0.255	0.518	0.410	0.529	0.607	0.408
									Cu	0.617	0.358	0.347	0.339	0.599	0.434	0.455	0.348	0.467	0.568	0.455	0.303	0.452	0.456	0.444	0.670	0.409
										Fe	0.510	0.548	0.449	0.516	0.550	0.672	0.645	0.699	0.299	0.560	0.689	0.357	0.482	0.569	0.312	0.475
											Mn	0.388	0.266	0.555	0.356	0.417	0.325	0.458	0.534	0.094	0.210	0.448	0.352	0.397	0.607	0.316
												Ni	0.428	0.202	0.420	0.498	0.224	0.350	0.690	0.465	0.373	0.571	0.555	0.461	0.711	0.516
													Р	0.521	0.389	0.510	0.345	0.538	0.580	0.258	0.241	0.417	0.385	0.628	0.629	0.302
														Pb	0.607	0.573	0.445	0.287	0.579	0.597	0.565	0.635	0.627	0.533	0.550	0.624
															Sr	0.257	0.200	0.508	0.568	0.352	0.243	0.328	0.256	0.436	0.642	0.203
																V	0.354	0.333	0.633	0.415	0.300	0.550	0.430	0.393	0.636	0.437
																	Zn	0.493	0.729	0.357	0.191	0.537	0.346	0.390	0.694	0.314
																		SiO ₂	0.603	0.495	0.390	0.587	0.629	0.410	0.764	0.548
																			F-	0.477	0.649	0.129	0.317	0.443	0.245	0.342
	0.9										0.001									CI-	0.194	0.375	0.303	0.432	0.575	0.284
	0.9										0.001										NO ₃ -	0.482	0.315	0.465	0.753	0.283
											1.19											SO ₄ -	0.223	0.462	0.427	0.148
	<	1 707	0.471	8.275	9.503	0.106	0.400	0.413	0.456	0.482	\Rightarrow											НС	O ₃ +CO ₃	0.482	0.577	0.099
	or dista										r dista													Т	0.500	0.442
Men	or corre	lación								Mayor	correl	acion													рН	0.595
																										C.E.

5.3.2 Análisis de Clusters Jerárquicos (HCA)

Para entender las relaciones cuantitativas entre las muestras se realizó el análisis de clusters jerárquicos (HCA por sus siglas en inglés) con el método de Ward y distancias euclidianas normalizadas, usando los parámetros fisicoquímicos, la concentración de iones y los isótopos de H-O. El análisis de clusters es una técnica diseñada para clasificar objetos y agruparlos de forma tal que cada grupo sea relativamente homogéneo entre sí y diferente de otros grupos. Con este método se unen los objetos y observaciones más similares y luego sucesivamente se conectan con la siguiente observación más similar a éstas (Davis y Sampson, 2002). Para determinar la similitud entre objetos se usó la distancia euclidiana, ya que es la forma más sencilla de medir distancias entre puntos en un espacio Rⁿ y es la más usada en investigaciones de este tipo (Everitt et al., 2001; Reimann et al., 2008); y se define como la distancia en línea recta entre un par de puntos:

$$d(x,y) = \sqrt{(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + (x_n - y_n)^2}$$
 ec. (6)

Para asociar estos grupos o clusters y determinar qué tan similares son entre sí se usó el método de Ward (1963), el cual usa un análisis de varianza para minimizar el error de la suma de cuadrados de cualquiera dos clusters que se pueden formar en cada paso de tiempo. Una forma gráfica de representar los clusters es con un dendrograma, en donde el eje horizontal representa la distancia o disimilaridad entre clusters y el eje vertical contiene los objetos.

Para las muestras de la cuenca de Juchipila se identificaron 6 clusters con distancias promedio de 7 (Figura 5.13). Los clusters reflejan fuertemente características como la temperatura y composición química, su distribución en el graben (Figura 5.14) se relaciona con la litología y sección en la cuenca (norte-sur). Los clusters 1 y 2 (C1 y C2) son en su mayoría muestras termales enriquecidas en SO_4^{2-} , con grupos de tipo Na-SO₄ y Na-HCO₃-SO₄. Las muestras en el cluster 5 (C5) son frías y termales de tipo Na-Ca-HCO₃, la interpretación de este cluster debe hacerse con cuidado ya que las muestras frías que contiene tienen balances iónicos muy altos (B.I.= 9 – 15). Los clusters 3,4 y 6 (C3, C4 y C6) son muestras frías con composiciones (Ca-Na/Na-Ca)-HCO₃, aunque el C4 es más variable y contiene las aguas de mezcla (Na-Ca-HCO₃-SO₄) identificadas con el diagrama de Piper (Figura 5.4).

Respecto a su distribución en el mapa (Figura 5.14), en la zona norte se encuentran el C3, C5 y C6, las muestras termales del C5 principalmente al NE. La mayoría de las muestras del C6 y las termales del C5 se localizan en los hombros del graben o en los límites de éstos, cercanos a fallas mayores. Las muestras frías del C5 se distribuyen desde la unión de los ríos Calvillo y Juchipila, hasta el sur de la cuenca. En la zona sur de la cuenca se ubican el C1, C2 y C4, las muestras del C1 se localizan entre Jalpa y Apozol (sobre el alto ignimbrítico que divide la cuenca), las muestras del C2 se limitan a la zona al sur de Moyahua y corresponden a las muestras del manantial con la mayor temperatura en la cuenca y muestras cercanas. Las muestras del C4 se ubican en el valle y al SE de la cuenca sobre rocas de volcánicas de composición máfica.

Las muestras 42-P y 32-N no se incluyeron en clusters porque su composición química está muy influenciada por contaminación antropogénica. La muestra 32-N fue recolectada en una noria en la cercanía de la presa de Palmarejo y la 42-P en la cercanía de una granja porcícola.

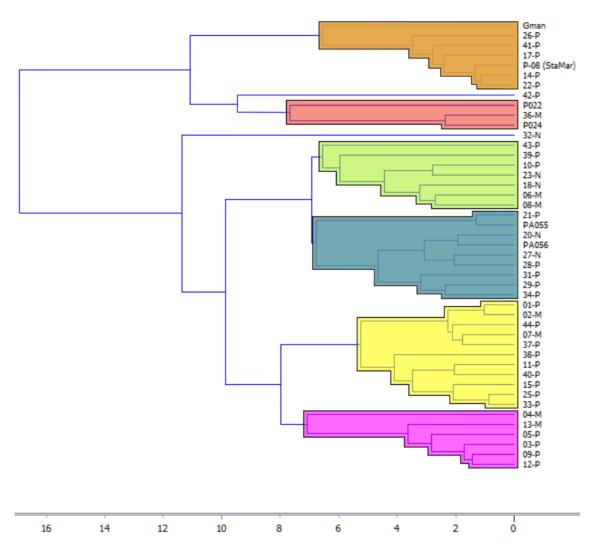


Figura 5.13 Dendrograma de las muestras de agua de la cuenca de Juchipila. La relación de los colores con el cluster es la siguiente: C1: naranja, C2: rojo, C3: verde, C4: azul, C5: amarillo y C6: magenta. Las muestras 42-P y 32-N no se incluyeron en clusters porque su composición química está muy influenciada por contaminación antropogénica.

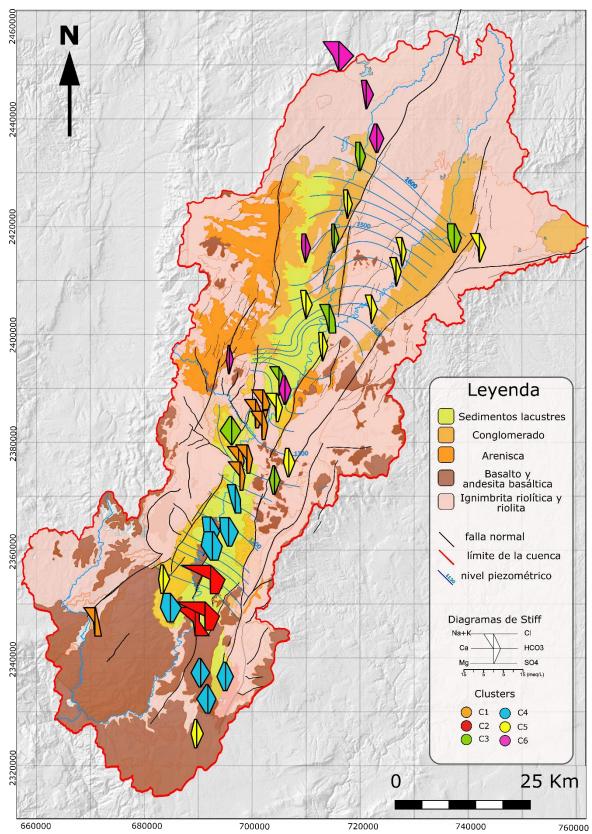


Figura 5.14 Ubicación de los clusters en el mapa geológico. La carga hidraúlica se tomó del trabajo del grupo de Hidrogeología de la F.I.

Se graficaron los clusters en el diagrama de Chadha (Figura 5.15), de esta forma se lograron definir mejor los procesos que afectan la química del agua. Los clusters C3, C5 y C6 evolucionan de una química de agua de lluvia a la del tipo de agua termal C1. También puede interpretarse como una mezcla progresiva de estos grupos de agua, sobre todo de C5 y C6, en el que el aporte de agua termal incrementa de norte a sur. La evolución química de las aguas corresponde con la dirección del flujo de agua superficial en la cuenca (Figura 3.3).

Así mismo, se puede distinguir que el proceso de enriquecimiento de iones para el C4 es distinto que para los otros clusters de agua fría y esto corresponde a la ubicación de este cluster en la cuenca. Respecto al cluster termal C2, se puede ver que su composición catiónica es prácticamente la misma que para el C1, la única diferencia es el enriquecimiento en SO₄²⁻.

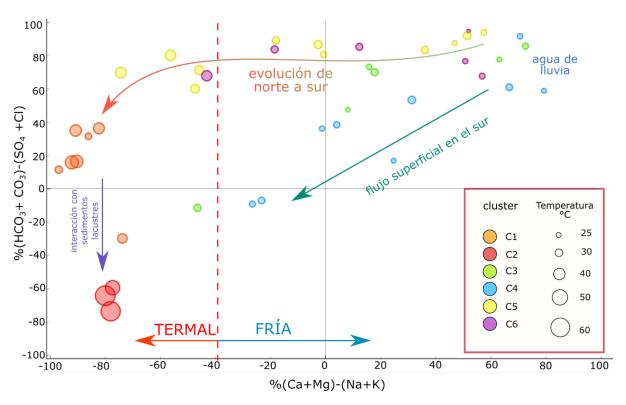


Figura 5.15 Clusters de la cuenca de Juchipila en un diagrama de Chadha.

5.4 Isotopía de H-O

Una de las aplicaciones más importantes en el estudio geoquímico de los fluidos termales es la determinación de la zona de recarga del sistema hidrotermal, el origen de las aguas, así como la dirección de flujo principal. Es por eso que el estudio de isótopos de H-O es de especial ayuda, ya que las relaciones isotópicas del agua de lluvia se pueden relacionar con la latitud, altitud, efectos continentales, distancia a la costa, cantidad de precipitación y la temperatura del aire de la superficie (Craig et al., 1963; Dansgaard, 1964; Lawrence y White, 1991). Así mismo, las relaciones isotópicas son sensibles a cambios de temperatura, procesos de interacción agua-roca y otros procesos fisicoquímicos como mezcla y separación de vapor (Gerardo-Abaya et al., 2000).

El principio que hace que el estudio de isótopos estables sea útil para la hidrología es el fraccionamiento isotópico, éste se define como la partición de isótopos entre dos sustancias o dos fases de la misma sustancia. El fraccionamiento isotópico sucede porque las diferencias de masa atómica en los elementos provoca que existan diferencias en las propiedades físicas y químicas, como la densidad, punto de fusión y ebullición, viscosidad o presión de vapor (Hoefs,1997; White, 2013). Las variaciones en la concentración de los isótopos son producto de procesos fisico-químicos: procesos cinéticos y reacciones de equilibrio químico o de intercambio isotópico (Hoefs,1997; White, 2013).

El fraccionamiento cinético normalmente se asocia con procesos que ocurren rápidamente, que no alcanzan a terminar o procesos unidireccionales como lo son la evaporación, difusión, reacciones de disociación y reacciones biológicas. Las moléculas que contienen los isótopos pesados son más estables y tienen mayores energías de disociación que aquellas que contienen isótopos ligeros. Cuando las reacciones no llegan al equilibrio, los isótopos ligeros se concentrarán preferentemente en los productos de la reacción. Las reacciones de intercambio isotópico son un caso especial de equilibrio químico e incluye procesos con mecanismos físico-químicos muy diferentes. Para cuestiones hidrogeológicas el principal factor que influye en las reacciones de intercambio isotópico es la temperatura (aunque a temperaturas altas el fraccionamiento tiende a cesar), la presión tiene efecto únicamente para el hidrógeno. (Hoefs, 1997; White, 2013).

Como se mencionó en la introducción, el origen más común del agua subterránea es el agua de lluvia. Una vez que el agua de lluvia se infiltra, ocurren procesos subsuperficiales que pueden modificar su composición isotópica inicial. Un intercambio isotópico a alta temperatura entre el agua y los minerales de las rocas puede llevar un incremento de 18 O en el agua (shift de δ^{18} O a valores menos negativos) y un decremento de éste en la roca (Ellis y Mahon, 1977). Este proceso es poco común para isótopos de H por el hecho de que existe mucho menos H en las rocas, pero a veces si hay mucha arcilla o minerales micáceos puede haber un intercambio de 2 H con minerales hidratados y por tanto un *shift* de δ^2 H (Ellis y Mahon, 1977). Además, los isótopos de H y O pueden dar indicios de ebullición y mezcla, por ejemplo el δ^2 H y el δ^{18} O pueden enriquecerse proporcionalmente cuando hay mezcla con fluidos de origen magmático (Gerardo-Abaya et al., 2000).

5.4.1 Resultados isotópicos

Se obtuvieron los valores de δ^2 H y el δ^{18} O para 47 muestras de agua en el graben de Juchipila y 5 muestras del graben de Santiago Papasquiaro (Figura 5.16). Los datos completos de δ^2 H y δ^{18} O se encuentran en el Anexo 1. Para comparar y evaluar el origen de las muestras de agua también se graficaron los valores isotópicos de aguas superficiales (agua de norias de 5 a 20 m) reportados por Waasenar et al. (2009), en los estados de Zacatecas y Durango; así como una línea de mezcla con agua de origen magmático correspondiente a valores reportados por Pinti et al. (2013) para manantiales de Los Azufres.

Se observa que las muestras de Juchipila caen en una línea de evaporación que intercepta a la Línea Meteórica Mundial (GMWL) en (-11.8,-84). No se encontraron evidencias de mezcla con aguas magmáticas, ni se observa un comportamiento como el que se espera para sistemas geotérmicos convencionales, p.ej Los Azufres (Pinti et al., 2013; González-Partida et al., 2005).

Se puede reconocer una tendencia en la que las aguas muestreadas en la zona del valle se distribuyen en toda la línea de evaporación, mientras que las muestreadas en las zonas de los hombros del graben o en los límites de éstos se encuentran más cercanas a la GMWL. En general las muestras frías se distribuyen en toda la línea, donde las menos evaporadas corresponden a muestras tomadas en pozos al norte del poblado de Jalpa y en la zona de los hombros. Las aguas termales muestran menor evaporación, la mayoría por debajo de δ^{18} O, δ^2 H (-9, -70). El grupo de muestras termales debajo de δ^{18} O, δ^2 H (-10,-76) corresponden a manantiales que se encuentran al sur de Apozol y Juchipila. Las aguas termales de Papasquiaro se aglomeran muy cercanas a la GMWL, evidenciando su origen meteórico y prácticamente nula evaporación. La composición isotópica del río Tepehuanes sigue la tendencia de las aguas superficiales de Waasenar et al. (2009).

De acuerdo a Waasenar et al. (2009), la composición isotópica del agua subterránea freática somera es un agente para integrar los aportes de precipitación infiltrada en un periodo de 5-10 años, en otras palabras esta composición isotópica es similar a un promedio ponderado estacionalmente a largo plazo del agua de lluvia. La ubicación de las muestras de agua superficial (Waasenar et al., 2009) se muestra en la Figura 5.17. Las del estado de Zacatecas se encuentran al norte de la cuenca de Juchipila. Las del estado de Durango se encuentran al este y noreste de la cuenca de Santiago Papasquiaro. Los valores de las muestras de agua superficial corresponden con el rango de valores para agua de noria en el área de estudio y en general para la mayoría de las muestras de agua. Para las muestras de Juchipila se puede asumir que la zona de mayor recarga es al N-NE de la cuenca en las zonas con mayor altitud, acorde al sentido de flujo de las aguas superficiales y subterráneas.

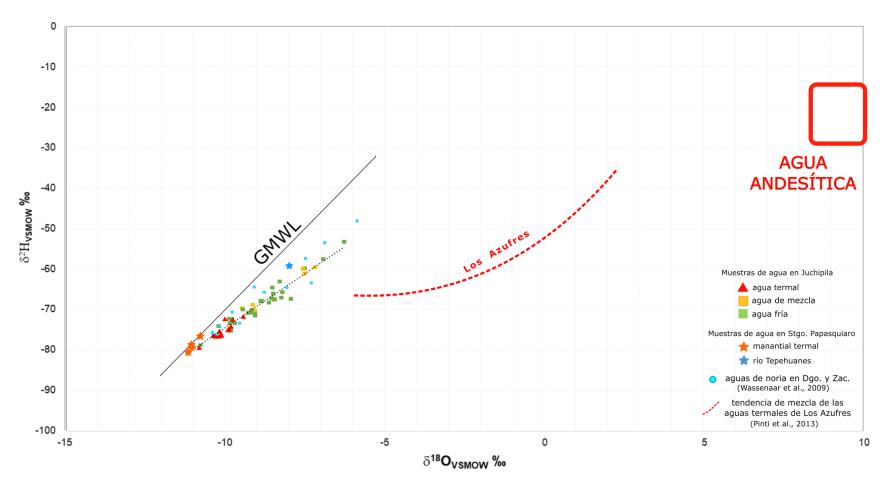


Figura 5.16 Distribución isotópica de las muestras de aguas separadas según su temperatura.

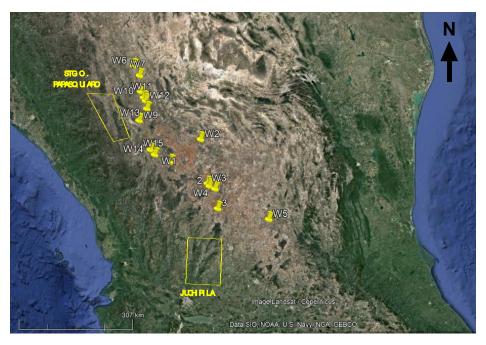


Figura 5.17 Localización de las cuencas de estudio y las muestras de Waasenar et al., 2009

Los valores isotópicos de las muestras de la cuenca de Juchipila se graficaron de acuerdo a su agrupamiento estadístico de la sección 5.4 de análisis estadístico multivariante, para evaluar otras posibles relaciones (Figura 5.18). Las muestras del C1 y C2 (con composición enriquecida en SO₄²⁻) se distribuyen cercanas a la GMWL, evidenciando un menor grado de evaporación. Los valores isotópicos del C3 se distribuyen en casi toda la línea de evaporación y contienen la muestra más evaporada (08-M), la localización de las muestras se restringe principalmente al norte de la cuenca en los rellenos sedimentarios de los grabenes de Calvillo y Tabasco. Las muestras del C4 sugieren una mayor evaporación que el resto de las muestras, estas muestras se encuentran principalmente en el sur de la cuenca. Las muestras del C5 se distribuyen en la mitad inferior de la línea de evaporación, las muestras más cercanas a la GMWL son las aguas termales al norte de la cuenca. El C6 tiene un rango de valores isotópicos muy parecido al del C1 y contiene las muestras menos evaporadas que corresponden a manantiales en las partes más altas de los hombros del graben (13-M y 04-M).

Se corrobora que las aguas termales están menos evaporadas que las aguas frías, excepto por algunas aguas frías al NW de la cuenca en los hombros del graben. Hay una ligera tendencia de las aguas frías de estar más evaporadas hacia el sur de la cuenca, lo que podría relacionarse con la dirección de flujo del agua subterránea y procesos de escurrimiento superficial. Mientras tanto, las aguas termales no parecen estar afectadas por el proceso que evapora progresivamente a las aguas frías. Las aguas termales tienen valores más restringidos de δ^{18} O y δ^{2} H que podrían evidenciar un proceso de infiltración rápida y la existencia de otro sistema de flujo profundo.

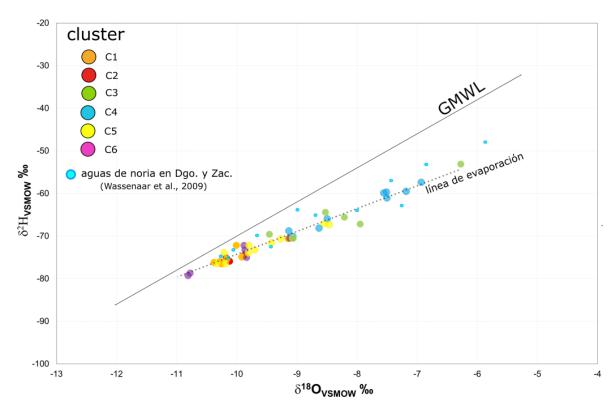


Figura 5.18 Isotopía de las muestras de la cuenca de Juchipila de acuerdo a su agrupamiento estadístico.

5.5 Caracterización geoquímica de gases disueltos e isótopos de helio

Los gases pueden considerase solutos en los fluidos de sistemas geotérmicos; sus concentraciones y composiciones pueden darnos información sobre su origen y las características geológicas, químicas e hidrológicas del sistema (Arnorsson, 2010). El origen de los gases puede ser atmosférico, magmático, orgánico, radiogénico o provenientes de disolución de roca. Nicholson (1993) clasifica a los gases según su reactividad en:

- 1) Reactivos: son los gases que forman parte de las reacciones de equilibrio químico y por lo tanto brindan información sobre las condiciones sub-superficiales del reservorio. Principalmente son: CO₂, H₂S, NH₃, H₂ y CH₄. El CO₂ y H₂S suelen ser los gases más abundante en los sistemas geotérmicos de alta temperatura; el H₂S se asocia a una fuente magmática en sistemas convencionales.
- 2) Inertes o conservativos: son los gases que no forman parte de las reacciones químicas, por lo que pueden dar información sobre su fuente; principalmente son gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe), N₂ e hidrocarburos (menos CH₄). De los gases nobles atmosféricos, el Ar es el más abundante, constituyendo 0.934% del aire, mientras que el resto se encuentra en cantidades traza (Porcelli et al., 2002).

El aporte de gases nobles atmosféricos se da principalmente mediante la recarga de agua meteórica pero puede haber un aporte adicional de gases de origen radiogénico o terrigénico (Kipfer et al., 2002). Además de las proporciones relativas de los gases nobles en todo el volumen disuelto, es necesario un estudio isotópico para precisar el origen de éstos. En este estudio se usaron los isótopos de helio; a continuación se explican brevemente las bases para su interpretación :

· Isótopos de He

El He tiene dos isótopos estables: el ³He y ⁴He. La concentración total de He en la atmósfera está controlada principalmente por la desgasificación a través de la litósfera y la pérdida difusiva de He al espacio (Morrison and Pine, 1955). El ³He es un isótopo primordial y no se produce en cantidades considerables por decaimiento radiogénico (Graham, 2002). La producción de ⁴He en la corteza y en el manto proviene de reacciones nucleogénicas y radiogénicas (en la cadena de decaimiento U/Th). Como el contenido de U y Th varía en rocas del manto y corteza en varios órdenes de magnitud, la cantidad de ⁴He acumulado en las rocas a través del tiempo es diferente, y consecuentemente las relaciones ³He/⁴He (Graham, 2002).

Es así que se distinguen tres reservorios para el He: la atmósfera, corteza y manto. Para cada reservorio la relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ es diferente, por lo que es relativamente sencillo identificar estas componentes en una mezcla de agua. La relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ en la atmósfera es Ra = (1.384 \pm 0.006) × 10^{-6} (Clarke et al. 1976), las relaciones de ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ se expresan relativas al Ra, ya que esta concentración es constante a través del tiempo (Torgersen, 1989). La relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ del aire disuelto en agua (ASW) es Req = 0.983 Ra debido al fraccionamiento isotópico durante el equilibrio entre el aire atmosférico con el agua (Benson y Krause, 1980). La relación ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ en la corteza continental promedio es de 0.02 Ra (Hooker et al., 1985). Las relaciones ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ en los MORBs varían de 1 a 18 Ra, con una media global de 8.75 \pm 2.14 Ra (Graham, 2002). Las

relaciones de 3 He/ 4 He en fluidos geotérmicos relacionados a vulcanismo de arco tienen un promedio global de 5.4 ± 1.9 Ra (Hilton et al.,2002).

5.5.1 Composición química de gases disueltos

En la Tabla 5.6 se presentan los resultados de la química gases disueltos. La ubicación de las muestras se encuentra en la Figura 5.20 y 5.21, también se presentan los resultados de los análisis químicos en diagramas que han demostrado ser útiles en el análisis de gases disueltos (Giggenbach, 1993; Sano y Wakita 1985; Sano y Marty, 1995; Inguaggiato et al., 2000; Taran et al. 2013).

En las muestras de Juchipila el N_2 es el gas con mayor concentración (8.2 – 11.6 cc(STP)/I), su proporción respecto al total del volumen de gas es de 25 - 71 % (excepto por la muestra J-01 con mayor concentración de CO_2). Le sigue el CO_2 con 0.5 – 9.9 cc(STP)/I, y 3 – 42 %vol., excepto por la muestra J-01 con 26.6 cc(STP)/I y 70%vol. Las muestras al norte de la cuenca (J-01, J-02 y J-07) tienen las mayores concentraciones de CO_2 . El porcentaje de O_2 es de 2 - 20% vol., sólo en las muestras J-03 y J-04 (ubicadas al centro de la cuenca) la concentración de O_2 es mayor que la de CO_2 . La concentración de CO_3 y CH $_4$ es mínima, su proporción es <0.01%vol. No se observa una distinción marcada en la química de gases entre las muestras termales y la muestra fría.

En las muestras de Santiago Papasquiaro, el N_2 también es el gas con mayor concentración: 6.9 - 11.6 cc(STP)/l y 42 -75 %vol.; seguido por el CO_2 con 0.26 – 7.8 cc(STP)/l y 2 – 46 %vol. El porcentaje de O_2 está en el mismo rango de las muestras de Juchipila (2 – 20%vol.) y sólo en la muestra SP-05 la concentración de O_2 rebasa a la de CO_2 . La concentración de CO_3 y CH_4 es dos órdenes de magnitud mayor que en Juchipila, con hasta un 1% vol

Se graficaron los datos de gases en el diagrama ternario N_2 - He – Ar (Figura 5.19). Este diagrama propuesto por Giggenbach (1980) compara el N_2 , Ar y He para identificar ambientes tectónicos y las fuentes dominantes de los gases: magmático, cortical o meteórico. Aunque la fuente principal de N_2 es atmosférica, este gas puede enriquecerse debido a fuentes mantélicas y corticales, por ejemplo algunas fuentes alternativas de enriquecimiento son: 1) derivado de los sedimentos ricos en materia orgánica que subducen en ambientes con magmatismo de arco y 2) proveniente de sedimentos orgánicos o rocas metamórficas (Fischer y Chiodini, 2015; Inguaggiato et al., 2004). Mientras que el He es dominantemente cortical o mantélico debido a su baja concentración en el aire (Fischer y Chiodini, 2015).

Una fuente de gases meteórica implica unas relaciones He/Ar < 0.001 y $N_2/Ar = 38$ para el agua saturada en aire (ASW) y $N_2/Ar > 84$ para el aire libre, una relación N_2/Ar superior a estos valores sugiere una fuente magmática o la descomposición de materia orgánica. Una fuente magmática implica altas concentraciones de N_2 con relaciones $N_2/Ar = 800-2000$ y He/Ar ~ 0.1 (Nicholson, 1993; Norman y Moore, 1999). Para distinguir una fuente radiogénica del He, además de un enriquecimiento de este elemento, la relación He/Ar debe superar por varios órdenes de magnitud el valor atmosférico de 5.7×10^{-4} (Nicholson, 1993).

Tabla 5.7 Composición química de gases disueltos en agua de la Cuenca de Juchipila y Santiago Papasquiaro.

Muestra	` ,		⁴He	H ₂	N_2	O ₂	СО	CH₄	CO₂	²⁰ Ne	Ar
Juc	chipila		cc(STP)/l								
Cuerveros	J-01	35	2.67E-04	<l.c.< td=""><td>9.68</td><td>0.92</td><td><l.c.< td=""><td>1.29E-04</td><td>26.67</td><td>2.33E-04</td><td>0.53</td></l.c.<></td></l.c.<>	9.68	0.92	<l.c.< td=""><td>1.29E-04</td><td>26.67</td><td>2.33E-04</td><td>0.53</td></l.c.<>	1.29E-04	26.67	2.33E-04	0.53
Salitrillo	J-02	37.7	1.07E-04	<l.c.< td=""><td>9.53</td><td>1.08</td><td><l.c.< td=""><td>1.58E-03</td><td>3.35</td><td>2.47E-04</td><td>0.30</td></l.c.<></td></l.c.<>	9.53	1.08	<l.c.< td=""><td>1.58E-03</td><td>3.35</td><td>2.47E-04</td><td>0.30</td></l.c.<>	1.58E-03	3.35	2.47E-04	0.30
Sta. Margarita	J-03	41.2	2.19E-04	<l.c.< td=""><td>10.61</td><td>3.04</td><td>4.02E-05</td><td>1.01E-04</td><td>0.87</td><td>2.63E-04</td><td>0.29</td></l.c.<>	10.61	3.04	4.02E-05	1.01E-04	0.87	2.63E-04	0.29
Caxcan	J-04	45.1	4.48E-03	<l.c.< td=""><td>10.61</td><td>3.00</td><td><l.c.< td=""><td>9.86E-05</td><td>0.53</td><td>7.59E-03</td><td>-</td></l.c.<></td></l.c.<>	10.61	3.00	<l.c.< td=""><td>9.86E-05</td><td>0.53</td><td>7.59E-03</td><td>-</td></l.c.<>	9.86E-05	0.53	7.59E-03	-
Moyahua	J-05	60.3	6.09E-03	5.52E-04	8.23	0.70	5.14E-04	8.44E-05	1.60	7.62E-03	-
Carretones	J-06	25.3	1.75E-04	<l.c.< td=""><td>11.39</td><td>1.62</td><td>4.61E-05</td><td>1.32E-04</td><td>9.97</td><td>3.07E-04</td><td>0.36</td></l.c.<>	11.39	1.62	4.61E-05	1.32E-04	9.97	3.07E-04	0.36
El Chorrito	J-07	29.7	3.31E-03	<l.c.< td=""><td>10.68</td><td>1.83</td><td>2.31E-05</td><td>7.03E-05</td><td>5.40</td><td>7.23E-03</td><td>-</td></l.c.<>	10.68	1.83	2.31E-05	7.03E-05	5.40	7.23E-03	-
Santiago	Papasquia	aro									
Sandias I	SP-01	68.8	7.16E-03	<l.c.< td=""><td>11.64</td><td>0.43</td><td>9.23E-04</td><td>6.54E-02</td><td>7.82</td><td>2.08E-04</td><td>0.30</td></l.c.<>	11.64	0.43	9.23E-04	6.54E-02	7.82	2.08E-04	0.30
Sandias II	SP-02	69.1	6.97E-03	2.90E-04	8.22	0.88	2.63E-04	3.65E-02	6.26	2.40E-04	0.30
Sandias III	SP-03	63.9	4.72E-03	<l.c.< td=""><td>9.49</td><td>1.61</td><td>7.69E-04</td><td>3.07E-02</td><td>5.01</td><td>2.59E-04</td><td>0.43</td></l.c.<>	9.49	1.61	7.69E-04	3.07E-02	5.01	2.59E-04	0.43
Hervidero	SP-04	74.3	2.22E-03	6.38E-03	6.85	1.45	1.21E-03	2.06E-01	7.49	1.56E-04	0.19
Agua Caliente SP-05 42.3			3.22E-04	<l.c.< td=""><td>8.89</td><td>2.46</td><td>1.08E-03</td><td>1.93E-04</td><td>0.26</td><td>2.24E-04</td><td>0.26</td></l.c.<>	8.89	2.46	1.08E-03	1.93E-04	0.26	2.24E-04	0.26
ASW (Taran e	Inguaggiat	to,2013)	4.55E-05		12.30	6.60		6.00E-05	0.31	1.60E-04	0.33
Aire [%] (Taran e	Inguaggia	ato,2013)	5.2		78	20.9		2.00E-04	0.04	16.48	0.93

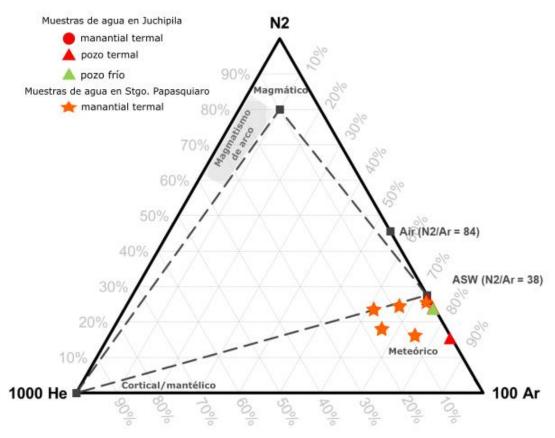


Figura 5.19 Diagrama ternario N₂- He − Ar.

De acuerdo a la química de gases todas las muestras tienen una composición meteórica, la mayoría de las muestras caen muy cerca del punto que indica la composición del ASW. Algunas de las muestras de Santiago Papasquiaro están más enriquecidas en He y en el diagrama composicional caen en la línea de mezcla entre los miembros extremos cortical y meteórico. Por las concentraciones de N_2 , ligeramente menores a la del ASW, y su proporción respecto al Ar y He se asume que el origen del N_2 es atmosférico, con un aporte mantélico o cortical prácticamente nulo.

Las concentraciones de CH₄ y CO₂ pueden ayudar distinguir fuentes corticales (fluidos de origen orgánico o aguas evolucionadas) o meteóricas superficiales (Nicholson, 1993; Norman y Moore, 1999). Las muestras de Santiago Papasquiaro con una mayor concentración de CH₄ tienen relaciones CO₂/CH₄ de 36 -1350, mientras que estas relaciones en Juchipila son >2000. De acuerdo con Norman y Moore (1999), las relaciones CO₂/CH₄< 10 implican un ambiente relativamente reducido asociado a fluidos corticales. Los valores más bajos de CO₂/CH₄ en Papasquiaro podrían tener una leve componente cortical. Debido a las bajas relaciones N₂/Ar se descarta el origen magmático y orgánico de estos fluidos (Giggenbach, 1980; Nicholson, 1993), pero el CH₄ de estas muestras podría tener un origen termogénico. Esto debe analizarse con más detalle tomando en cuenta las concentraciones de otros hidrocarburos y la composición isotópica del carbono.

5.5.2 Isotopía de gases nobles

Las relaciones ⁴He/²⁰Ne, R/Ra, Rc/Ra y la concentración del helio de origen terrigénico (⁴He_c) se presentan en la Tabla 5.7. Los valores de ⁴He y R/Ra se corrigieron por la contaminación de aire (⁴He_c y Rc/Ra) de acuerdo a las ecuaciones (Hilton, 1996):

$${}^{4}\text{He}_{c} = {}^{4}\text{He}\frac{X-1}{X}$$
 ec. (7)

$$R_C/R_a = \frac{(R/R_a * X) - 1}{X - 1}$$
 ec. (8)

Donde
$$X = \frac{(^{He}/_{Ne})}{(^{He}/_{Ne})_a} \frac{\beta_{Ne}}{\beta_{He}}$$

 β_{Ne} y β_{He} son los coeficientes de solubilidad de Bunsen para el Ne y el He a temperatura y salinidad del agua cuando el He atmosférico es disuelto en el agua. La solubilidad del Ne y He debe tomarse en cuenta ya que la solubilidad del Ne es mayor que la del He; por lo tanto el aire introducido al agua por equilibrio de solubilidad tendrá un He/Ne menor que el aire mismo.

Tabla 5. 8 Composición isotópica de los gases disueltos en agua de la Cuenca de Juchipila y Santiago Papasquiaro.

Muestra	Clave	⁴He	⁴ He/ ²⁰ Ne	R/Ra	X	⁴ Hec (terrigénico)	Rc/Ra	Α	С	М
Juchipila	- a	cc(STP)/I	_			cc(STP)/I	•	%		
Cuerveros	J-01	2.67E-04	1.13	1.28	4.1	2.02E-04	1.36	28	58	14
Salitrillo	J-02	1.07E-04	0.42	1.06	1.5	3.73E-05	1.16	76	20	4
Sta. Margarita	J-03	2.19E-04	0.82	0.70	3.0	1.45E-04	0.54	39	57	4
Caxcan*	J-04	4.48E-03	0.59	0.60	2.1	2.35E-03	0.24	54	45	1
Moyahua*	J-05	6.09E-03	0.80	0.63	2.8	3.95E-03	0.43	40	57	3
Carretones	J-06	1.75E-04	0.56	0.53	2.0	8.85E-05	0.07	57	44	-1
El Chorrito*	J-07	3.31E-03	0.37	0.98	1.6	1.28E-03	0.94	86	12	2
Santiago Papa	squiaro									
Sandias I	SP-01	7.16E-03	34.04	0.26	122.5	7.10E-03	0.25	1	96	3
Sandias II	SP-02	6.97E-03	28.66	0.26	103.2	6.90E-03	0.26	1	96	3
Sandias III	SP-03	4.72E-03	18.01	0.26	64.7	4.65E-03	0.25	2	95	3
Hervidero	SP-04	2.22E-03	14.09	0.72	50.7	2.17E-03	0.72	2	89	9
Agua Caliente	SP-05	3.22E-04	1.42	0.34	5.1	2.59E-04	0.18	22	76	1
ASW (Taran e Inguaggiato,2013)		4.55E-05	0.288							

^{*}Muestras analizadas en botellas de vacío

En la cuenca de Juchipila, las muestras J-01, J-02, J-03 y J-06 tienen concentraciones de 4 He con valores de 1.07 a 2.67 E-04 cm 3 /l. Las muestras J-04, J-05 y J-07 (analizadas en botella de vacío) tienen concentraciones de 4 He en el orden de E-03 cm 3 /l. Todas las muestras tienen una alta contribución atmosférica, con relaciones 4 He/ 20 Ne < 1 y factores X < 4 (excepto la muestra J-01 con 4 He/ 20 Ne = 1.13 y X=4.1). Los valores de 4 He $_c$, que corresponden al 4 He de fuentes terrígenas, van del orden de E-05 a E-03. Los valores de Rc/Ra en la cuenca son de 0.07 – 1.36 Ra, los valores más altos se encuentran en la parte norte de la cuenca (Figura 5.20). El valor más bajo de Rc/Ra corresponde a la muestra de agua fría J-06, ubicada en la parte central de la cuenca en una zona agrícola.

Aunque es posible que las muestras J-04, J-05 y J-07 estén contaminadas por aire (de acuerdo a los valores altos de ⁴He en correspondencia a valores bajos de la relación ⁴He/²⁰Ne), las relaciones entre los isótopos de He y Ne siguen siendo útiles para el análisis, siempre y cuando se usen los valores corregidos (ec. 7 y ec. 8; Hilton, 1996).

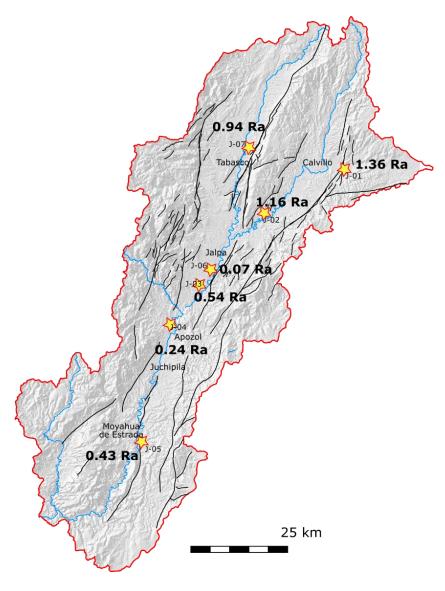


Figura 5.20 Localización de las muestras para el análisis de gases disueltos y los valores de Rc/Ra en la Cuenca de Juchipila.

Por otro lado, en la cuenca de Santiago Papasquiaro las concentraciones de 4 He se encuentran en un rango de 3.22E-04 a 7.16E-03 cm 3 /l. Los valores de 4 He $_c$ son prácticamente iguales a los de 4 He, ya que la contribución atmosférica es mínima, las relaciones 4 He $/^{20}$ Ne son > 15 y los factores X >50 (excepto SP-05 con 4 He $/^{20}$ Ne =1.4 y X = 5.1). Las muestras tienen valores de Rc/Ra de 0.18 a 0.72 Ra. El valor más alto (SP-04) se ubica en la intersección con el sistema de fallas San Luis-Tepehuanes y el valor más bajo (SP-05) se localiza al sur del poblado de Santiago Papasquiaro (Figura 5.21).

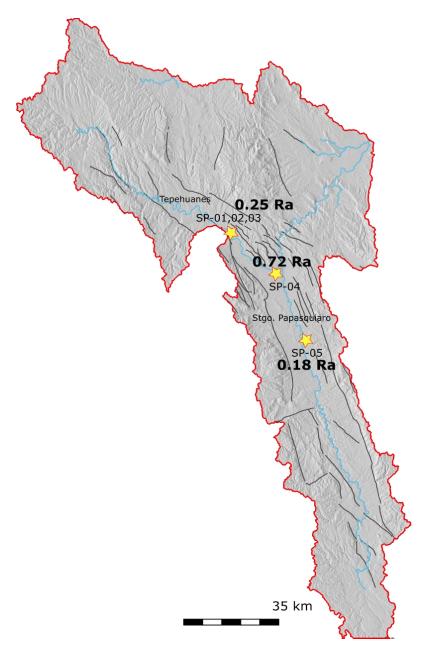


Figura 5.21 Localización de las muestras para el análisis de gases disueltos y los valores de Rc/Ra en la Cuenca de Santiago Papasquiaro.

Sano y Wakita (1985) plantearon una metodología para estimar la proporción de fluido proveniente de cada reservorio, derivado del hecho de que las relaciones ³He/⁴He son diferentes para cada uno (atmosfera, corteza y manto) y que la concentración de ²⁰Ne funciona como un polo atmosférico o como un polo de referencia para el ⁴He. Las componentes atmosférica (A), mantélica (M) y cortical (C), reportadas en la Tabla 5.7, se calculan a partir del siguiente sistema de ecuaciones:

$$\frac{R}{R_a} = A \frac{R}{R_{a_{ASW}}} + M \frac{R}{R_{a_M}} + C \frac{R}{R_{a_C}}$$
 ec. (9)

$$\frac{^{20}Ne}{^{4}He} = A\frac{^{20}Ne}{^{4}He}_{_{ASW}} + M\frac{^{20}Ne}{^{4}He}_{_{M}} + C\frac{^{20}Ne}{^{4}He}_{_{C}}$$
 ec. (10)

$$A + M + C = 1$$
 ec. (11)

Las relaciones R/Ra de los miembros extremos son: 1) Agua saturada en aire (ASW): 0.983 Ra 2) Cortical: 0.02 Ra y 3) Manto: 7 Ra (Benson y Krause, 1980; Hooker et al., 1985; Graham, 2002; Kennedy y Soest, 2007). La relación ⁴He/²⁰Ne que se usó como miembro extremo del aire en equilibrio con el agua es de 0.318 (Sano y Wakita, 1985). La relación ⁴He/²⁰Ne de los fluidos del manto y los de la corteza son similares y extremadamente pequeños por lo que se puede asumir un valor de 1000 para ambos (Sano y Wakita, 1985).

Se eligió un valor de 7 Ra para el manto subcontinental en México, como un promedio de los datos obtenidos en diferentes zonas en Norteamérica. Por ejemplo, en Cerro Prieto e Imperial Valley, sistemas geotérmicos en ambientes tectónicos extensionales, los valores máximos de R/Ra en aguas y gases son de 6.32 y 7.19 respectivamente (Welhan et al., 1979). Así mismo, en Yellowstone, un volcán intraplaca, los valores de R/Ra en aguas y gases van de 2.7 a 16 R/Ra con valores promedio de 6.5 - 7 R/Ra (Craig et al., 1978; Kennedy et al., 1985; Lowenstern et al., 2006). En la provincia del *Basin and Range* se reportan valores desde 0.08 hasta 10 R/Ra en aguas termales, los valores del manto en esa zona se restringen entre 6 y 9 R/Ra (Kennedy y van Soest, 2007). Mientras tanto los valores de He asociados a sistemas de arco volcánico en los Azufres y en el Tacaná tienen valores de alrededor de 7 R/Ra (Pinti et al., 2013; Rouwet et al., 2009).

En la Figura 5.22 se graficaron los valores de R/Ra vs ⁴He/²⁰Ne. El contenido de helio disuelto en las muestras de Juchipila es una mezcla de los tres reservorios, con una mayor proporción atmosférica. Los porcentajes de cada componente en las aguas termales de Juchipila se encuentran en un rango de 28% a 86% para la componente atmosférica, del 12% al 58% para la componente cortical y de 1% a 14% para la componente magmática. En la cuenca de Santiago Papasquiaro la composición de helio disuelto tienen un menor porcentaje de mezcla con fuentes mantélicas y atmosféricas, es mayormente de origen cortical. Las proporciones de cada componente se encuentran en un rango de 1% a 22% para la componente atmosférica, del 76% al 96% para la componente cortical y de 1% a 9% para la componente magmática. Es importante recalcar que la proporción de helio atmosférico en Santiago Papasquiaro es mínimo comparado con el de Juchipila (excepto por la muestra SP-05); y que la componente magmática en Juchipila es casi el doble que en Santiago Papasquiaro.

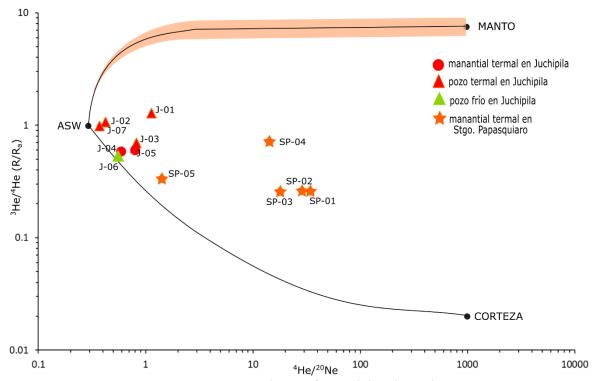


Figura 5.22 Diagrama para distinguir fuentes de los isótopos de He.

En el sistema hidrotermal de Juchipila los valores de Rc/Ra son ligeramente mayores que los de otros sistemas geotérmicos no magmáticos en el *Basin and Range*: 0.13-0.17 Ra en la cuenca de *Raft River* (Torgersen y Jenkins, 1981) y de 0.7-0.8 Ra en *Dixie Valley* (Kennedy y van Soest, 2006). Aunque las concentraciones de 4 He son menores en Juchipila, se puede decir que los sistemas son muy similares: la mayoría del He terrigénico proviene de fuentes corticales. Los valores de Rc/Ra también son muy similares a los reportados en el acuífero de Cuatro Ciénegas de 0.89-1.85 Ra (Wolaver et al., 2013), y cuya dinámica está fuertemente controlada por fallas.

En el sistema hidrotermal de Santiago Papasquiaro inclusive los valores más pequeños de Rc/Ra ~ 0.25, indican una componente mantélica. Esta componente se encuentra muy diluida con He cortical y probablemente tiene un origen profundo como en la cuenca de Juchipila (por falta de evidencia química e isotópica de aporte volcánico). Pese a que las concentraciones de ⁴He son un orden de magnitud mayores que las de Juchipila, en realidad no son excepcionalmente grandes comparadas con las de otros sistemas no magmáticos (Torgersen y Jenkins, 1981; Torgersen y Clarke, 1985; Kennedy y van Soest, 2006; Freundt, 2017).

El tener valores > 0.1 Ra en ambas zonas implica un aporte de fuentes magmáticas. Aunque existe información sobre isotopía de helio en México, la mayoría corresponde a sistemas hidrotermales con fuentes magmáticas someras asociadas a vulcanismo activo, con valores de R/Ra de 0.3 a 6.9 (Welhan et al., 1979; Vidal et al., 1982; Inguaggiato et al., 2005; Camprubí et al., 2006; Taran et al., 2013; Rouwet et al., 2015). En estos casos, por tratarse de una fuente magmática profunda, no es tan sencillo determinar la cercanía de la fuente y el mecanismo de transporte hacia los acuíferos someros.

Capítulo 6

Modelo Conceptual del Sistema Hidrotermal

Un modelo conceptual funciona como un resumen de las características del sistema geotérmico y es útil durante la fase de evaluación del potencial del yacimiento. Las características de un sistema geotérmico dependen de: 1) la naturaleza y profundidad de la fuente de calor , 2) el mecanismo de transferencia de calor , 3) las propiedades físicas de las rocas, 4) la química de rocas y fluidos y 5) la fuente y tasa de recarga de fluidos (Moeck, 2014; DiPippo, 2016; Interreg, 2017). Usualmente los modelos conceptuales se elaboran con información del subsuelo proveniente de pozos de exploración (Cumming, 2016 y las referencias allí mencionadas). Sin embargo también se puede llegar a un modelo conceptual a partir de datos superficiales como lo son: modelos de resistividad, geoquímica de las descargas superficiales, alteraciones hidrotermales, geología e hidrología (Cumming, 2009).

La información necesaria para construir un modelo conceptual es:

- · Litología y estructura de la zona
- Zonas de alteración hidrotermal
- · Zonas hidrogeológicas
- · Composición química de descargas y geotermometría
- · Modelo geofísico de resistividad (interpretado en el contexto geológico e hidrogeológico)
- · Datos de pozos (temperatura, presión, tipos de roca, alteraciones, química de agua/gas, tasa de flujo, etc)

Los elementos básicos de un modelo conceptual son:

- La geometría del reservorio
- Temperaturas (isotermas)

- Distribución de las propiedades hidráulicas y termales (zonas permeables e impermeables)
- · Dirección del movimiento de los fluidos
- · Localización de las fuentes y sumideros de calor

Aunque no se cuenta con toda la información necesaria para construir modelos conceptuales perfectos, se presentan modelos aproximados (enfocados mayormente en los elementos hidrodinámicos) consistentes con la información disponible al momento.

6.1 Modelo de la Cuenca de Juchipila

Como resumen de las interpretaciones del capítulo 5 se llegan a las siguientes conclusiones referentes al sistema hidrotermal en la Cuenca de Juchipila:

- 1) Las aguas termales (>32°C) tienen una composición Na-HCO₃ y Na-SO₄, las aguas frías tienen una composición Ca-HCO₃. En general hay un enriquecimiento de TDS progresivo hacia el sur de la cuenca, asociado al incremento del espesor de rocas sedimentarias. También hay muestras con química intermedia que se interpretan como una mezcla entre ambos grupos.
- 2) La química de los elementos mayores parece evolucionar a partir de una composición Ca- HCO_3 , de agua de lluvia y baja en TDS hacia una enriquecida en Na^+ y $SO_4^{2^-}$. La evolución de los grupos de agua es diferente en el norte y en el sur.
- 3) Las relaciones entre aniones (HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl⁻) indican que las muestras corresponden a agua de recarga reciente o de un flujo local.
- 4) Existe una concentración anómala de B³+, Li+, As, F⁻ en las aguas termales. Las concentraciones de B³+ y Li+ indican que el origen de este enriquecimiento es debido a la alteración y disolución de silicatos en las ignimbritas y riolitas de la zona. La alta correlación entre el SiO₂, K⁺, Ca²+, y Ni puede implicar disolución de feldespatos. Se puede decir que la química de las aguas termales está controlada principalmente por la geología de la zona.
- 5) Las aguas frías están enriquecidas en NO₃⁻ y las concentraciones más grandes se encuentran en zonas agrícolas. El NO₃⁻ se correlaciona con Ca²⁺, Mg²⁺ y HCO₃; el aporte de estos iones se interpreta a partir de un flujo somero de agua joven con una componente de retorno de aguas de riego.
- 6) De acuerdo a la geotermometría de solutos catiónicos las temperaturas de equilibrio promedio son de 68°C a 85°C (en un rango de 46-142°C).
- 7) El origen de las aguas frías y termales es el agua de lluvia. Se distingue un grupo de aguas termales menos evaporadas y otro grupo de aguas frías más evaporadas. Estos grupos podrían corresponder a dos sistemas de flujo distintos. La recarga principal de agua de lluvia es en la zona norte de la cuenca y en hombros de los grábenes, también hay un aporte de la parte sur de la cuenca.
- 8) Con el agrupamiento por HCA y la ubicación de estos grupos en el mapa se pudo distinguir que el enriquecimiento de SO₄²⁻ en las aguas termales se da en una zona específica con el

- mayor espesor de sedimentos del paleolago. También se reconocen muestras pertenecientes a un flujo superficial mezclado con las aguas termales en el sur.
- 9) La química total de los gases disueltos indica que éstos son de origen atmosférico.
- 10) El origen del He en la cuenca es principalmente atmosférico (4 muestras) y cortical (3 muestras). Se reconoció un aporte de He mantélico de hasta 14% evidenciando la circulación de fluidos a profundidad. Este aporte de He mantélico es mayor hacia el norte de la cuenca.

En la Figura 6.1 se presentan los perfiles geológicos y geofísicos en la cuenca de Juchipila (Ávila-Vargas, 2019; Beltrán-Martínez, 2019; Martínez-Reséndiz, 2019); éstos permiten darle un contexto y significado a la información hidrogeoquímica. Se puede ver que el espesor de los sedimentos que rellenan el valle es mayor hacia el sur de la cuenca (perfiles 1 y 2), estas zonas corresponden a las anomalías de baja resistividad \leq 5 Ω m que se interpretan como arcillas y que pueden fungir como una capa relativamente impermeable, aunque discontínua.

El basamento resistivo >300 Ω m está bien delimitado al centro de la cuenca (perfil 2), sin embargo en la zona norte y sur (perfiles 1 y 3) las isolíneas de 100 - 300 Ω m llegan a ser muy profundas (hasta 4500 m), esas zonas profundas se alinean a fallas mayores que delimitan los grábenes. Las isolíneas de 35 Ω m, correspondientes a zonas de roca fracturada, llegan a alcanzar profundidades de 3000 m. Estas anomalías a profundidad son indicios de que la permeabilidad secundaria, generada por las fallas, es importante en la hidrodinámica de la cuenca.

Hacia el sur del perfil 2 es donde se encuentran la mayoría de las aguas de mezcla y donde se encuentran las mayores concentraciones de ${\rm SO_4}^{2\text{-}}$ en concordancia con el incremento del espesor de sedimentos lacustres. Aunque no se reportan evaporitas en la Fm. Juchipila sí se encontraron fósiles que corresponden a ambientes de lagos salinos e hipersalinos (Lahier, 1982; Lopez, 1991), por lo que es probable que existan depósitos de evaporitas hacia el centro del valle que no afloran. Al norte del perfil 2, entre los poblados de Jalpa y Apozol es donde se encontraron las muestras de agua más evaporadas. Esta zona es donde el nivel estático del agua es más somero y se concentra la actividad agrícola.

Relacionando esta información con las interpretaciones hidrogeoquímicas y de acuerdo al catálogo de Moeck (2014) se puede decir que este sistema geotérmico:

- 1) Es de tipo no-magmático, ya que la fuente de calor no está asociada a volcanismo activo o a plutonismo reciente.
- 2) Por el marco geológico-tectónico es un *play* de dominio extensional, controlado principalmente por fallas.
- 3) Por el tipo de transferencia de calor se puede decir que es principalmente de tipo convectivo, con circulación hidrotermal.
- 4) Es de baja entalpía porque las temperaturas de equilibrio promedio son <100°C.

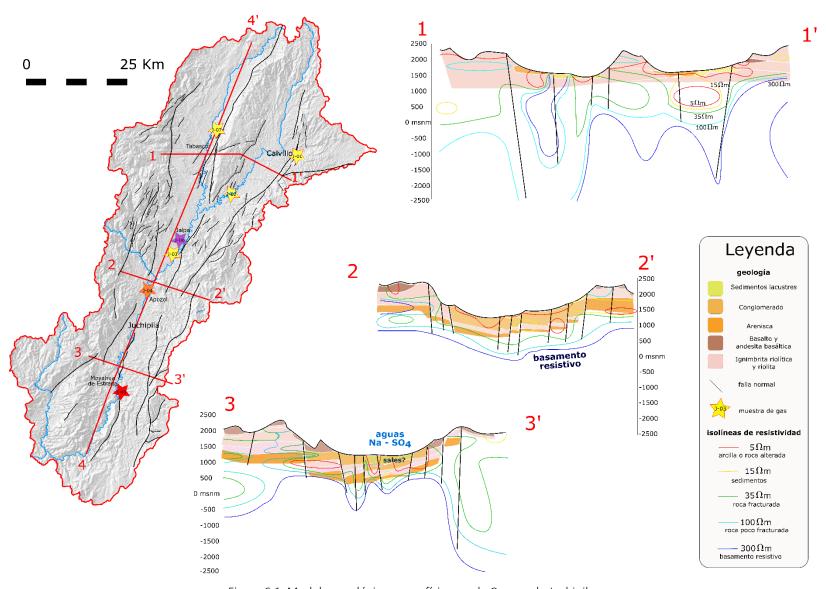


Figura 6.1. Modelos geológicos y geofísicos en la Cuenca de Juchipila.

En la Figura 6.2 se presenta un esquema del sistema hidrotermal en la cuenca de Juchipila a lo largo del perfil 4 (Figura 6.1). La recarga del agua subterránea es principalmente en las zonas con mayor altitud, esto es al norte de la cuenca y en los hombros de los grábenes, también hay recarga aunque en menor medida al sur de la cuenca (flechas azules). Parte de esta agua de lluvia se infiltra rápidamente debido a que en esas zonas la geología consta de ignimbrita y basalto fracturado, además el tipo de vegetación permite una mayor capacidad de infiltración. El agua de lluvia se infiltra a través de la red de fallas hacia el basamento fracturado a 3 – 4 km de profundidad; esta profundidad es suficiente para calentar el agua a 85°C considerando un gradiente geotérmico normal de 30°C/km. En su camino a la profundidad, el agua altera y disuelve los minerales y vidrios de la sucesión volcano-sedimentaria. Además de los iones provenientes de rocas, el agua disuelve helio de origen mantélico y cortical.

La otra parte del agua de lluvia no se infiltra rápidamente y escurre por gravedad hacia zonas con menor elevación. Durante este proceso de escorrentía subsuperficial el agua se evapora de acuerdo a su tiempo de residencia en el acuífero del relleno sedimentario. Este acuífero está bien caracterizado por CONAGUA (2018) y el Grupo de Hidrogeología de la Facultad de Ingeniería, el flujo tiene una dirección casi N-S, prácticamente paralela al perfil 4. En la Figura 6.2 el límite superior del acuífero frío corresponde a la profundidad del nivel estático reportada por Paz-Pérez (2019), y el límite inferior corresponde a la isolínea de resistividad de 15 Ω m (interpretado como rocas del relleno sedimentario del valle).

La dinámica del acuífero termal no está caracterizada propiamente pero se puede asumir que existe un flujo vertical del agua de lluvia calentada que aprovecha la permeabilidad generada por las fallas mayores. El agua termal al llegar a las rocas con mayor permeabilidad del acuífero frío comienza a fluir lateralmente y mezclarse con las aguas frías, generando los diferentes clusters de agua de mezcla dependiendo de su ubicación en la cuenca y la geología de la zona.

Las isotermas del esquema son aproximadas, se trazaron asumiendo que las zonas de baja resistividad son arcillas que funcionan como capa impermeable y que la mayoría de las fallas pueden ser conductos o sumideros de calor (Cumming, 2009). Estas isotermas tienen alta incertidumbre y si se usan para elegir la ubicación de un pozo de exploración debe hacerse con precaución.

El desgasificamiento del manto, evidenciado por las relaciones isotópicas de helio, puede ocurrir debido a: 1) fallas en la cuenca que involucren al basamento durante la formación del graben o 2) aporte de otras zonas con actividad tectónica más reciente y de mayor magnitud. La segunda opción es más viable ya que hacia el norte y este de la cuenca de Juchipila se encuentran las estructuras que definen dos de los límites entre la Sierra Madre Occidental y la Mesa Central: el sistema de fallas San Luis-Tepehuanes y la falla de Aguascalientes (Nieto-Samaniego et al., 2005). El sistema de fallas cortical San Luis-Tepehuanes, con dirección NW-SE y más de 500 km de longitud, estuvo activo hasta el Plioceno-Cuaternario (Nieto-Samaniego et al., 2005). Por su parte, la Falla de Aguascalientes con 150 km de longitud estuvo activa hasta el Mioceno (Loza-Aguirre et al., 2008). Además, ambas zonas se encuentran dentro de la región hidrológica Lerma-Santiago (CONAGUA,

2015) por lo que el aporte puede provenir de fuera de la cuenca, transportado por sistemas regionales de flujo de agua. Se requiere de más datos para verificar esta hipótesis.

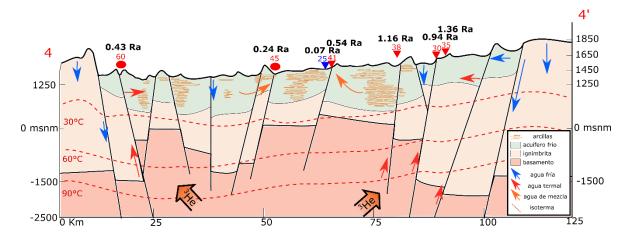


Figura 6.2 Modelo conceptual del sistema hidrotermal en la cuenca de Juchipila construido a partir del perfil de resistividad 4-4' de Ávila-Vargas (2019).

6.2 Modelo de la Cuenca de Santiago Papasquiaro

Como resumen de las interpretaciones de los resultados de todo el capítulo 5 se llegan a las siguientes conclusiones referentes al sistema geotérmico en la Cuenca de Santiago Papasquiaro:

- 1) Las aguas termales tienen una composición Na-HCO₃. El agua superficial (río) tiene una composición Ca/Na-HCO₃.
- 2) Sólo se reconoció un grupo de química de agua a partir de los elementos mayores y es similar a las aguas termales de la cuenca de Juchipila.
- 3) Las relaciones entre aniones (HCO_3^- , SO_4^{2-} y Cl⁻) indican que las muestras corresponden a agua de recarga reciente o de un flujo local, aunque ligeramente más enriquecidas en SO_4^{2-} que la mayoría de las aguas de la cuenca de Juchipila.
- 4) Existe una concentración anómala de B³+, Li+, As, F⁻ en las aguas termales. El origen de estos iones posiblemente sea el mismo que en la cuenca de Juchipila.
- 5) De acuerdo a la geotermometría de solutos catiónicos las temperaturas de equilibrio promedio son de 86 101°C (en un rango de 21-148°C).
- 6) El origen de las aguas termales es el agua de lluvia que se infiltra rápidamente evidenciado por la poca evaporación, la muestra de agua de río está más evaporada pero en la misma línea de evaporación que las aguas superficiales de la zona.
- 7) La química bulk de los gases disueltos indica que éstos son de origen atmosférico con una componente cortical debido al enriquecimiento en He .
- 8) El origen del He en la cuenca es principalmente cortical (76 96%), aunque se reconoció un aporte de He mantélico de hasta 8% evidenciando la circulación de fluidos a profundidad. El gran enriquecimiento de He cortical puede estar relacionado con la composición de las rocas.

En este caso no se cuenta con un mapa geológico detallado de toda la cuenca, ni con modelos de resistividad que ayuden a interpretar la información que se tiene hasta el momento. Asimismo, con los escasos datos de química de agua y gases disueltos no es posible llegar a un modelo conceptual tan detallado del sistema hidrotermal en Papasquiaro. De acuerdo al catálogo de Moeck (2014) se puede decir que este sistema geotérmico:

- 1) Es de tipo no-magmático, ya que la fuente de calor no está asociada a volcanismo activo o a plutonismo reciente.
- 2) Por el marco geológico-tectónico es un *play* de dominio extensional, aunque también es de tipo de basamento, donde la roca es la que produce calor.
- 3) Por el tipo de transferencia de calor se puede decir que es de tipo convectivo, por la presencia de manantiales termales (indicando circulación hidrotermal). En cierta medida, también es de tipo conductivo, asumiendo que el calor producido en las rocas es transmitido conductivamente al agua. Se necesita más información para definir la contribución de ambos mecanismos de transferencia de calor.
- 4) Es de baja entalpía porque las temperaturas de equilibrio son ≤100°C.

En la figura 6.3 se presenta un esquema del modelo preliminar, usando uno de los perfiles geológicos en el medio graben de Papasquiaro (Loza-Aguirre et al., 2012). Al igual que en la cuenca de Juchipila, se asume que la recarga de agua subterránea ocurre en las zonas con mayor altitud, en este caso el hombro del medio graben. También se asume que existe una infiltración rápida, evidenciada por la casi nula evaporación de las muestras de agua termal. El calentamiento del agua puede ocurrir por una mezcla de dos procesos: 1) infiltración del agua de lluvia a profundidad y 2) por la generación de calor a partir de reacciones radioactivas en las rocas volcánicas, en concordancia con las altas concentraciones de ⁴He y las anomalías de uranio reportadas en la zona.

En este caso el desgasificamiento del manto (mayormente evidenciado en la muestra SP-04) puede deberse a la actividad de las fallas del sistema San Luis-Tepehuanes presentes en la zona (familias con rumbo NW-SE). Se requiere de más datos para verificar esta hipótesis. Cabe resaltar que la componente de helio cortical es mucho mayor a pesar de la presencia de las fallas del sistema San Luis-Tepehuanes en la cuenca.

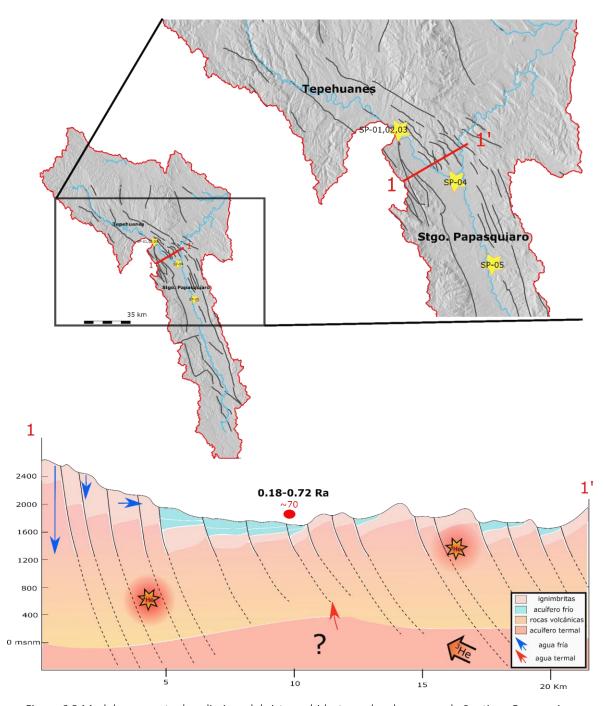


Figura 6.3 Modelo conceptual preliminar del sistema hidrotermal en la cuenca de Santiago Papasquiaro construido a partir del perfil geológico 1-1' de Loza-Aguirre et al. (2012).

Capítulo 7

Conclusiones

En la cuenca de Juchipila se identificaron dos familias de agua: una de tipo Ca-Na-HCO₃ con temperaturas menores a 32°C, y otra de tipo Na-HCO₃-SO₄ con temperaturas mayores a 32°C. En la cuenca de Santiago Papasquiaro sólo se identificó la familia de tipo Na-HCO₃ con temperaturas mayores a los 63°C; esto debido al sesgo en el muestreo.

Las características químicas del agua están fuertemente controladas por la geología local y la localización de las muestras en la cuenca. Prácticamente todas las aguas tienen características de un flujo local y no presentan las particularidades hidroquímicas de sistemas geotérmicos relacionados con vulcanismo reciente. De acuerdo con lo observado, el principal mecanismo que aporta iones a las aguas termales de la cuenca de Juchipila es la alteración y disolución de silicatos, principalmente feldespatos y vidrios volcánicos. En algunos grupos de aguas frías en la cuenca se reconoció un proceso de mezcla con aguas termales y en otros un aporte importante de agua de retorno de riego.

Para la cuenca de Juchipila, los datos químicos e isotópicos de O-H indican una fuente meteórica común para todas las muestras y una recarga principalmente al NE de la cuenca, en los hombros de los grábenes de Calvillo y Tabasco. El agua termal se encuentra menos evaporada que el agua fría, lo que implica un proceso de infiltración rápido para estas aguas y un proceso de escorrentía y flujo superficial para las aguas frías. En la cuenca de Papasquiaro también se interpretó un origen meteórico y un proceso de infiltración rápido para las aguas termales. Cabe destacar que con los isótopos de O-H no se encontró evidencia de un aporte magmático, comparable al de sistemas geotérmicos volcánicos.

Los gases disueltos en el agua de ambas cuencas tienen una composición muy similar al ASW. Las relaciones entre los isótopos de He y las relaciones ⁴He/²⁰Ne indican que el origen del He en ambas cuencas es predominantemente terrígeno. En la cuenca de Juchipila, el He es en su mayoría de origen cortical y atmosférico, aunque el aporte mantélico llega a ser de 14%. En la cuenca de

Papasquiaro se encuentran las mayores concentraciones de He, su origen es predominantemente cortical y en menor medida mantélico (1 - 9%).

Las temperaturas de equilibrio calculadas con los geotermómetros son bajas: un promedio de 68-85°C para las aguas termales de Juchipila y de 86-101°C para Santiago Papasquiaro, lo que los catalogaría como sistemas de baja entalpía. Considerando que las aguas son calentadas por su infiltración a profundidad y considerando que el gradiente geotérmico en ambas zonas es de 30°C/km se puede decir que el reservorio termal se encuentra a menos de 3 km de profundidad.

La dinámica del acuífero termal en la cuenca de Juchipila parece estar controlada por la permeabilidad de las fallas a profundidad que permite la disolución de He del manto. El origen de esta componente mantélica probablemente esté asociada a los grandes sistemas de fallas de la Mesa Central. En este caso se propone catalogar a este sistema como uno tectónico, donde el termalismo del agua resulta principalmente de su viaje a profundidad a través de las fallas.

Por su parte, el termalismo del acuífero en la cuenca de Santiago Papasquiaro parece estar mayormente relacionado con las anómalas concentraciones de U, Th y K en las rocas de la zona, aunque la circulación de fluidos a profundidad no puede ser descartada debido al aporte de He mantélico en la zona. Para detallar la dinámica del acuífero y catalogar este sistema se necesita mejorar el muestreo a lo largo de la cuenca de Santiago Papasquiaro.

Referencias

Aguirre-Díaz, G. J., & Labarthe-Hernández, G. (2003). Fissure ignimbrites: Fissure-source origin for voluminous ignimbrites of the Sierra Madre Occidental and its relationship with Basin and Range faulting. Geology, 31(9), 773-776.

Aguirre-Díaz, G. J., Labarthe-Hernández, G., Tristán-González, M., Nieto-Obregón, J., & Gutiérrez-Palomares, I. (2008). Chapter 4 The Ignimbrite Flare-Up and Graben Calderas of the Sierra Madre Occidental, Mexico. En Developments in Volcanology (Vol. 10, pp. 143-180). https://doi.org/10.1016/S1871-644X(07)00004-6

Alarcón-Herrera, M. T., Bundschuh, J., Nath, B., Nicolli, H.B., Gutierrez M., Reyes-Gomez V.M., Nuñez, D., Martín-Dominguez, I.R., Sracek, O (2013) Co-occurrence of arsenic and fluoride in groundwater of semi-arid regions in Latin America: Genesis, mobility and remediation. Journal of Hazardous Materials, 262. 960-969.https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.005

Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution (2nd edition). Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group.https://doi.org/10.1201/9781439833544

Ármannsson, H., & Fridriksson, T. (2009). APPLICATION OF GEOCHEMICAL METHODS IN GEOTHERMAL EXPLORATION, 12. Presented at "Short Course on Surface Exploration for Geothermal Resources", organized by UNU-GTP and LaGeo, in Ahuachapan and Santa Tecla, El Salvador, 17-30 October, 2009.

Arnórsson, S. (1985). The use of mixing models and chemical geothermometers for estimating underground temperatures in geothermal systems. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 23(3-4), 299-335. https://doi.org/10.1016/0377-0273(85)90039-3

Arnórsson, S. (2000). Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. x 351 pp. Vienna: International Atomic Energy Agency. doi:10.1017/S0016756802267114

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

Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., & Svavarsson, H. (1983). The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47(3), 567-577. https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90278-8

Arnorsson, S., Stefansson, A., & Bjarnason, J. O. (2007). Fluid-Fluid Interactions in Geothermal Systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 65(1), 259-312. https://doi.org/10.2138/rmg.2007.65.9

Arnórsson, S., Angcoy, E., Bjarnason, J. Ö., Giroud, N., Gunnarsson, I., Kaasalainen, H., ... & Stefánsson, A. (2010). Gas chemistry of volcanic geothermal systems. In World Geothermal Congress, Bali, Indonesia.

Avila Vargas O. (2019). Modelo del Graben de Juchipila a partir de datos magnetotelúricos. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.

Ballentine, C.J.; Burnard, P.G. (2002). Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust. In: Reviews in Mineralogy and Geochemistry 69, Nr. 3, p. 6:3–75:. – ISBN 374;-8688\r2-;5;;72-7;-8.

Beltrán-Martínez, B.C. (2019). Caracterización Geológico-Estructural de la Porción Norte del Graben de Juchipila, Estados de Zacatecas y Aguascalientes. (Tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma de Guerrero.

Benson, B. B., & Krause, D. (1980). Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. Journal of Solution Chemistry, 9(12), 895-909. https://doi.org/10.1007/BF00646402

Böhlke, J.-K. (2002). Groundwater recharge and agricultural contamination. Hydrogeology Journal, 10(1), 153-179. https://doi.org/10.1007/s10040-001-0183-3

Budd A., Huddlestone Holmes C. (2012, diciembre). Information for ARENA: Unconventional geothermal systems and international comparisons. Unconventional Geothermal Resources: Information from Geoscience Australia and CSIRO.

Camprubí, A., Chomiak, B.A., Villanueva-Estrada, R.E., Canals, À., Norman, D.I., Cardellach, E., Stute, M. (2006) Fluid sources for the La Guitarra epithermal deposit (Temascaltepec district, Mexico): Volatile and helium isotope analyses in fluid inclusions: Chemical Geology, v. 231, p. 252–284, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.02.002.

Capasso, G., & Inguaggiato, S., (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. Applied Geochemistry, 13(5), 631–642. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00109-1

Carranza-Castañeda O., & Iriondo, A. (2013). THE EARLY-LATE HEMPHILLIAN (HH2) FAUNAL ASSEMBLAGE FROM JUCHIPILA BASIN, STATE OF ZACATECAS, MEXICO, AND ITS BIOCHRONOLOGIC CORRELATION WITH OTHER HEMPHILLIAN FAUNAS IN CENTRAL MEXICO. (1), 37.

Chadha, D. K. (1999). A proposed new diagram for geochemical classification of natural waters and interpretation of chemical data. Hydrogeology Journal, 7(5), 431-439. https://doi.org/10.1007/s100400050216

Chiodini, G., Frondini, F., Cardellini, C., Parello, F., & Peruzzi, L. (2000). Rate of diffuse carbon dioxide Earth degassing estimated from carbon balance of regional aquifers: The case of central Apennine, Italy. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 105(B4), 8423-8434. https://doi.org/10.1029/1999JB900355

Clarke, W. B., Jenkins, W. J., & Top, Z. (1976). Determination of tritium by mass spectrometric measurement of 3He. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 27(9),515–522. https://doi.org/10.1016/0020-708X(76)90082-X

CONAGUA (2015). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Jalpa-Juchipila (3209), Estado de Zacatecas. Diaro Oficial de la Federación.

CONAGUA. (2018 a, enero 4). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Jalpa-Juchipila (3209), Estado de Zacatecas. Diaro Oficial de la Federación.

CONAGUA. (2018 b, enero 4). Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Tepehuanes-Santiago (1006), Estado de Durango. Diaro Oficial de la Federación.

Craig, H., Gordon, L. I., & Horibe, Y. (1963). Isotopic exchange effects in the evaporation of water: 1. Low-temperature experimental results. Journal of Geophysical Research, 68(17), 5079-5087.

Craig, H., Lupton, J. E., Welhan, J. A., & Poreda, R. (1978). Helium isotope ratios in Yellowstone and Lassen Park volcanic gases. Geophysical Research Letters, 5(11), 897-900.

Cumming W. (2016, octubre). Geothermal Resource Conceptual Model Workshop. Presentado en GRC.

Cumming, W. (2009). Geothermal Resource Conceptual Models Using Surface Exploration Data. PROCEEDINGS, Thirty-Fourth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 9-11, 2009. SGP-TR-187.

Dávalos-Elizondo E., Briceño-Prieto S., Romero-Ríos F. (2013). Factibilidad Geotérmica en el Estado de Durango. Revisión Bibliográfica y Reconocimiento de Campo. Grupo ENAL. Departamento de Exploración.

D'Amore F., Arnórsson, S. (2000). Geothermometry. En S. Arnórsson (Ed.), Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. (pp.152 – 199) Vienna: International Atomic Energy Agency. doi:10.1017/S0016756802267114

Dansgaard, W. (1964). Stable isotopes in precipitation. Tellus, 16(4), 436-468.

Davis, J. C. (2002). Statistics and data analysis in geology (3rd ed). New York: J. Wiley.

DiPippo R. (2016). Geothermal Power Generation. Developments and Innovation. Woodhead Publishing.

Domenico, P. A., & Schwartz, F. W. (1998). Physical and chemical hydrogeology. 2nd Edition | Geology & Geophysics | Earth & Space Sciences | Subjects | Wiley.

Donald P. Porcelli, Chris J. Ballentine, and Rainer Wieler, editors (2002). Noble gases in geochemistry and cosmochemistry (Reviews in mineralogy and geochemistry) (2002, Mineralogical Society of America).

Ellis, A. J. (1979). Chemical geothermometry in geothermal systems. Chemical Geology, 25(3), 219-226. https://doi.org/10.1016/0009-2541(79)90143-8

Ellis, A. J., & Mahon, W. A. J. (1977). Chemistry and geothermanl systems (No. 553.79 E4).

Everitt, B.S., Landau, S. and Leese, M. (2001) Cluster Analysis. 4th Edition, Arnold, London.

Ferrari, L., López-Martínez, M., Aguirre-Díaz, G., & Carrasco-Núñez, G. (1999). Space-time patterns of Cenozoic arc volcanism in central Mexico: From the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt. Geology, 27(4), 303. <a href="https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0303:STPOCA>2.3.CO;2">https://doi.org/10.1130/0091-7613(1999)027<0303:STPOCA>2.3.CO;2

Ferrari, L., Pasquare, G., Venegas-Salgado S., Romero-Ríos F. (2000). Geology of the western Mexican volcanic belt and adjacent Sierra Madre Occidental and Jalisco block. Geological Society of America Special Papers 2000; 334; 65-83. doi: 10.1130/0-8137-2334-5.65

Ferrari, L., López-Martínez, M., & Rosas-Elguera, J. (2002). Ignimbrite flare-up and deformation in the southern Sierra Madre Occidental, western Mexico: Implications for the late subduction history of the Farallon plate: IGNIMBRITE FLARE-UP AND DEFORMATION, WESTERN MEXICO. Tectonics, 21(4), 17-1-17-24. https://doi.org/10.1029/2001TC001302

Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., & Bryan, S. (2005). Magmatismo y tectónica en la Sierra Madre Occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 57(3), 343-378. https://doi.org/10.18268/BSGM2005v57n3a5

Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Bryan, S. E., López-Martínez, M., & Silva-Fragoso, A. (2018). Cenozoic magmatism and extension in western Mexico: Linking the Sierra Madre Occidental silicic large igneous province and the Comondú Group with the Gulf of California rift. Earth-Science Reviews, 183, 115-152. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.04.006

Ferrari, L., Castillo-Reynoso, J. C., Orozco-Esquivel, T., & Silva-Fragoso, A. (2018). Digital geologic map and geochronologic, geochemical and geothermal database of the south-eastern part of the Sierra Madre Occidental, Mexico. Terra Digitalis, 2(2).

Fischer, T. P., & Chiodini, G. (2015). Volcanic, Magmatic and Hydrothermal Gases. En The Encyclopedia of Volcanoes (pp. 779-797). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385938-9.00045-6

Flores-Armenta, M., Ramírez-Montes, M., & Morales-Alcalá, L. (2012). GEOTHERMAL ACTIVITY AND DEVELOPMENT IN MEXICO – KEEPING THE PRODUCTION GOING

Fournier R.O. (1981) Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. En Geothermal Systems: Principles and Case Histories, Ryback y Muffler (Ed.), John Wiley and Sons, NY, 109-143.

Fournier R.O.; Potter R.W. (1982) A revised and expanded silica (quartz) geothermometer. Geothermal Resources Council Bulletin, 11, 312.

Freeze, A. R., Cherry J. A. (1979). Groundwater. Ontario, Canadá: Prentice Hall.

Freundt, F. (2017). Application of Helium Isotopes in Shallow Groundwaters for Geothermal Energy Exploration in the Upper Rhine Graben (Doctoral dissertation).

Gerardo-Abaya J.; D'Amore F., Arnórsson, S. (2000). Geothermometry. En S. Arnórsson (Ed.), Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. (pp.49 – 65) Vienna: International Atomic Energy Agency. doi:10.1017/S0016756802267114

Giggenbach, W.F. (1988). Geothermal solute equilibria. Geochemica et Cosmochemica Acta, 52, 2749-2765.

Giggenbach, W.F. (1991). Chemical techniques in geothermal exploration. In D'Amore, F. (Ed.): Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome, 119-144.

Giggenbach, Werner F. (1980). Geothermal gas equilibria. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44(12), 2021-2032. https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90200-8

Giggenbach, W.F.; Goguel, R.L. (1989) Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges," DSIR report CD 2401, 4th ed., Pentone, New Zealand.

Giggenbach, W. F., & Poreda, R. J. (1993). Helium isotopic and chemical composition of gases from volcanic-hydrothermal systems in the Philippines. Geothermics, 22(5-6), 369-380.

González-Partida, E., Carrillo-Chávez, A., Levresse, G., Tello-Hinojosa, E., Venegas-Salgado, S., Ramirez-Silva, G., ... Camprubi, A. (2005). Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. Applied Geochemistry, 20(1), 23-39. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.07.006

Graham, D.W. (2002) Noble Gas Isotope Geochemistry of Mid-Ocean Ridge and Ocean Island Basalts: Characterization of Mantle Source Reservoirs. In: Porcelli, Donald (Ed.); Ballentine, C. J. (Ed.); Wieler, R. (Ed.): Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Vol. 69. Washington, DC: Mineralogical Society of America, p. 469–53:. – ISBN 2-;5;;72-7;-8

Graham: Donald P. Porcelli, Chris J. Ballentine, and Rainer Wieler, editors (2002). Noble gases in geochemistry and cosmochemistry Reviews in mineralogy and geochemistry. Mineralogical Society of America

Geographic Resources Analysis Support System (GRASS) (2019) Software, Version 7.2. Open Source Geospatial Foundation. Electronic document:. http://grass.osgeo.org. GRASS Development Team, 2016.

Gupta, H. K.; Roy, S. (2006). Geothermal energy: an alternative resource for the 21st century. Elsevier.

Gutiérrez Negrín L.C.A., Lippmann M.J. (2016). Mexico: Thirty-tree years of production in the Los Azufres geothermal field. Woodhead Publishing.

Gutierrez-Negrin, L. C. A., Maya-Gonzalez, R., & Quijano-Leon, J. L. (2015). Present Situation and Perspectives of Geothermal in Mexico. 10.

Henry, C. D., & Aranda-Gomez, J. J. (1992). The real southern Basin and Range: Mid-to late Cenozoic extension in Mexico. Geology, 20(8), 701-704.

Hilton, D. R. (1996). The helium and carbon isotope systematics of a continental geothermal system: Results from monitoring studies at Long Valley caldera (California, U.S.A.). Chemical Geology, 127(4), 269-295. https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00134-4

Hilton, D.R.; Fischer, T.P.; Marty, B. (2002). Noble Gases and Volatile Recycling at Subduction Zones. In: Porcelli, Donald (Ed.); Ballentine, C. J. (Ed.); Wieler, R. (Ed.):Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Vol. 69. Washington, DC: Mineralogical Society of America. – ISSN 374;-8688.

Hiriart Le Bert G. (2011). Evaluación de la Energía Geotérmica en México. INFORME PREPARADO PARA LA CRE, CON EL APOYO DEL BID.

Hoefs, J. (2015). Stable isotope geochemistry (7th Ed). New York, NY: Springer Berlin Heidelberg.

Hooker, P.J.; O'Nions, R.K.; Oxburgh, E.R. (1985) Helium Isotopes in North Sea gas fields and the Rhine rift. In: Nature 53:, p. 495–497. – ISBN 224:-2:58. https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90060-4

Huenges E. (2016). Enhanced geothermal systems: Review and status of research and development. Woodhead Publishing.

INEGI (2017). Anuario Estadístico y geográfico de Zacatecas 2017. Aguascalientes: INEGI.

Inguaggiato, S., & Rizzo, A. (2004). Dissolved helium isotope ratios in ground-waters: A new technique based on gas—water re-equilibration and its application to Stromboli volcanic system. Applied Geochemistry, 19(5), 665-673. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.009

Inguaggiato, S., Martin-Del Pozzo, A. L., Aguayo, A., Capasso, G., & Favara, R. (2005). Isotopic, chemical and dissolved gas constraints on spring water from Popocatepetl volcano (Mexico): evidence of gas—water interaction between magmatic component and shallow fluids. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 141(1-2), 91-108. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2004.09.006

Inguaggiato, S., Pecoraino, G., & D'Amore, F. (2000). Chemical and isotopical characterisation of fluid manifestations of Ischia Island (Italy). Journal of Volcanology and Geothermal Research, 99(1-4), 151-178. https://doi.org/10.1016/S0377-0273(00)00158-X

Inguaggiato, S., Taran, Y., Grassa, F., Capasso, G., Favara, R., Varley, N., & Faber, E. (2004). Nitrogen isotopes in thermal fluids of a forearc region (Jalisco Block, Mexico): Evidence for heavy nitrogen from continental crust: NITROGEN ISOTOPES IN THERMAL FLUIDS. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5(12), n/a-n/a. https://doi.org/10.1029/2004GC000767

Interreg. Danube Transnational Pogramme. (2017) Basic Concepts of deep geothermal energy. Part II – Introduction to deep geothermal energy: play types, potential estimation methods, geothermal modelling, classification of resources/reserves. [PDF descargado de: http://www.interreg-danube.eu/uploads/media/approved project output/0001/09/1f53379454bd1499fbb2907ac041 878adbefadd5.pdf]

Kennedy, B. M., & van Soest, M. C. (2006). A helium isotope perspective on the Dixie Valley, Nevada, hydrothermal system. Geothermics, 35(1), 26-43. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2005.09.004

Kennedy, B. M., & van Soest, M. C. (2007). Flow of Mantle Fluids Through the Ductile Lower Crust: Helium Isotope Trends. Science, 318(5855), 1433-1436. https://doi.org/10.1126/science.1147537

Kipfer, R.; Aeschbach-Hertig, W.; Peeters, F.; Stute, M. (2002) Noble Gasesin Lakes and Ground Waters. In: Porcelli, Donald (Ed.); Ballentine, C. J. (Ed.); Wieler, R.(Ed.): Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry Vol. 69. Washington, DC: Mineralogical Society of America, p. 837–922. – ISBN 374;-8688\r2-;5;;72-7;-8.

Lahiere, L. (1982). Petrology of lacustrine deposits, Juchipila Quadrangle, Zacatecas, Mexico. (Tesis de Maestría). Portland State University, Oregon, Estados Unidos.

Lawrence, J. R., & White, J. W. C. (1991). The elusive climate signal in the isotopic composition of precipitation. Stable isotope geochemistry: a tribute to Samuel Epstein, 3, 169-185.

Lopez, J. C. (1991) Stratigraphy and Petrology of Miocene-Pliocene Lacustrine Deposits, Juchipila Quadrangle, Zacatecas, Mexico. (Tesis de Maestría). University of New Orleans.

Lowenstern, J. B., Smith, R. B., & Hill, D. P. (2006). Monitoring super-volcanoes: geophysical and geochemical signals at Yellowstone and other large caldera systems. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 364(1845), 2055-2072.

Loza-Aguirre, I., Nieto-Samaniego, A. F., Alaniz-Álvarez, S. A., & Iriondo, A. (2008). Relaciones estratigráfico-estructurales en la intersección del sistema de fallas San Luis-Tepehuanes y el graben de Aguascalientes, México central. Revista mexicana de ciencias geológicas, 25(3), 533-548.

Loza-Aguirre, I., Nieto-Samaniego, Á. F., Alaniz-Álvarez, S. A., & Ortega-Obregón, C. (2012). Cenozoic volcanism and extension in northwestern Mesa Central, Durango, México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 64(2), 243-263.

McDowell, F. W., & McIntosh, W. C. (2012). Timing of intense magmatic episodes in the northern and central Sierra Madre Occidental, western Mexico. Geosphere, 8(6), 1505-1526.

Martínez-Resendiz, E.V. (2019). Estudio Geológico de la parte sur del graben de Juchipila. (Tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México

Mifflin, M. D. (1988). Region 5, Great Basin. Hydrogeology. The Geological Society of North America, Boulder Colorado. 1988. p 69-78. 8 fig, 20 ref.

Miller, M., & King, R. (2010). Multi-Use «Triple Play» Hot Sedimentary Aquifer (HSA) Potential of Victoria Australia. 6.

Mnjokava, T. T. (2007). INTERPRETATION OF EXPLORATION GEOCHEMICAL DATA FOR GEOTHERMAL FLUIDS FROM THE GEOTHERMAL FIELD OF THE RUNGWE VOLCANIC AREA, SW-TANZANIA, 30.

Moeck, I. S. (2014). Catalog of geothermal play types based on geologic controls. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 37, 867-882. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.05.032

Morales, I., Villanueva-Estrada, R. E., Rodríguez, R., & Armienta, M. A. (2015). Geological, hydrogeological, and geothermal factors associated to the origin of arsenic, fluoride, and groundwater temperature in a volcanic environment "El Bajío Guanajuatense", Mexico. Environmental Earth Sciences, 74(6), 5403-5415. https://doi.org/10.1007/s12665-015-4554-9

Morales-Arredondo, I., Rodríguez, R., Armienta, M. A., & Villanueva-Estrada, R. E. (2016). The origin of groundwater arsenic and fluorine in a volcanic sedimentary basin in central Mexico: A hydrochemistry hypothesis. Hydrogeology Journal, 24(4), 1029-1044. https://doi.org/10.1007/s10040-015-1357-8

Morales-Arredondo, J. I., Esteller-Alberich, M. V., Armienta Hernández, M. A., & Martínez-Florentino, T. A. K. (2018). Characterizing the hydrogeochemistry of two low-temperature thermal systems in

Central Mexico. Journal of Geochemical Exploration, 185, 93-104. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.006

Morrison, P.; Pine, J. (1955) Radiogenic Origin of the Helium Isotopes in Rock. In: Annals of the New York Academy of Sciences 84, Nr. 5, p. 93—;4. — ISBN 2299-:;45.

Nicholson, K. (1993). Geothermal Fluids. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-77844-5

Nicolli, H. B., Bundschuh, J., Blanco, M.C., Tujchneider, O. C., Panarello, H. O., Dapeña, C., Rusansky J.E. (2012). Arsenic and associated trace-elements in groundwater from the Chaco-Pampean plain, Argentina: Results from 100 years of research. Science of The Total Environment, 429, 36-56. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.048

Nieto-Samaniego, Á. F., Ferrari, L., & Alaniz-Alvarez, S. A. (1999). Variation of Cenozoic extension and volcanism across the southern Sierra Madre Occidental volcanic province, Mexico. Geological Society of America Bulletin, 17.

Nieto-Samaniego, Ángel F., Alaniz-Alvarez, S. A., Camprubí A.: La Mesa Central de México: estratigrafía, estructura y evolución tectónica cenozoica. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana LVII, núm. 3, (2005), p. 285-318

Norman, D. I., & Moore, J. N. (1999). Methane and excess N2 and Ar in geothermal fluid inclusions. In Proceedings: Twenty-fourth Workshop of Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford, California (Vol. 22, p. 24).

Paldus, B. A., & Kachanov, A. A. (2005). An historical overview of cavity-enhanced methods. Canadian Journal of Physics, 83(10), 975-999. https://doi.org/10.1139/p05-054

Paz-Pérez A. (2019). Caracterización hidrogeológica del graben de Juchipila e implicaciones geotérmicas. Tesis de licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México. 101 p.

Pinti, D. L., Castro, M. C., Shouakar-Stash, O., Tremblay, A., Garduño, V. H., Hall, C. M., ... Ghaleb, B. (2013). Evolution of the geothermal fluids at Los Azufres, Mexico, as traced by noble gas isotopes, δ 18O, δ D, δ 13C and 87Sr/86Sr. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 249, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.09.006

Piper, A. M. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. Transactions, American Geophysical Union, 25(6), 914. https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914

Porcelli, D.; Ballentine, C.; Wieler, R. (2002). Rev. Mineral. Geochem.. Vol. 69: An Overview of Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry. Washington, DC: Mineralogical Society of America, Geochemical Society.

Powell, T., & Cumming, W. (2010). Spreadsheets for Geothermal Water and Gas Geochemistry, 10.

Prol-Ledesma, R. M., & Morán-Zenteno, D. J. (2019). Heat flow and geothermal provinces in Mexico. Geothermics, 78, 183-200.

Pyle, D. M. (1993). Graphical analysis of rare gas mixing systematics in geothermal systems. GEOCHEMICAL JOURNAL, 27(2), 125-129. https://doi.org/10.2343/geochemj.27.125

Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R. G., & Dutter, R. (2008). Statistical Data Analysis Explained. https://doi.org/10.1002/9780470987605

Rodvang, S. J., Mikalson D. M., Ryan M. C. (2004) Changes in Ground Water Quality in an Irrigated Area of Southern Alberta. J. Environ. Qual. 33:476-487. doi:10.2134/jeq2004.4760

Rouwet, D., Inguaggiato, S., Taran, Y., & Varley, N. (2009). Chemical and isotopic compositions of thermal springs, fumaroles and bubbling gases at Tacaná Volcano (Mexico–Guatemala): implications for volcanic surveillance. Bulletin of volcanology, 71(3), 319.

Rouwet, D., Taran, Y., & Inguaggiato, S. (2015). Fluid Geochemistry of Tacaná Volcano-Hydrothermal System. En T. Scolamacchia & J. L. Macías (Eds.), Active Volcanoes of Chiapas (Mexico): El Chichón and Tacaná (pp. 139-154). https://doi.org/10.1007/978-3-642-25890-9 7

Saemundsson, K. (2013). Geothermal systems in global perspective.

Sano, Y., & Marty, B. (1995) Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 119, 265–274.https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)00097-R

Sano, Y., & Wakita, H. (1985). Geographical distribution of 3He/4He ratios in Japan: Implications for arc tectonics and incipient magmatism. Journal of Geophysical Research, 90(B10), 8729–8741. https://doi.org/10.1029/JB090iB10p08729

Shaw, D. M., & Sturchio, N. C. (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

Siebe, C., Goff, F., Armienta, M. A., Counce, D., Poreda, R., & Chipera, S. (2007). Geology and hydrogeochemistry of the Jungapeo CO2-rich thermal springs, State of Michoacán, Mexico. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 163(1-4), 1-33. https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2007.03.008

Stiff, H. A. (1951, October 1). The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/951376-G

Taran, Y., Morán-Zenteno, D., Inguaggiato, S., Varley, N., & Luna-González, L. (2013). Geochemistry of thermal springs and geodynamics of the convergent Mexican Pacific margin. Chemical Geology, 339, 251-262. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.08.025

Tolstikhin, I., Lehmann, B. E., Loosli, H. H., & Gautschi, A. (1996). Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related ground waters: A case study in northern Switzerland. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(9), 1497-1514. https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00036-1

Torgersen, T. (1989). Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. In: Chemical Geology: Isotope Geoscience Section 9, Nr. 3, p. 3–36. – ISBN 222;-4763.

Torgersen, T.; Clarke, W.B. (1985). Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal 6He in the Great Artesian Basin, Australia. In: Geochimica et Cosmochimica Acta 6;, Nr. 7, p. 3433–343:. – ISBN 2238-9259.

Torgersen, T., & Jenkins, W. J. (1982). Helium isotopes in geothermal systems: Iceland, The Geysers, Raft River and Steamboat Springs. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(5), 739-748. https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90025-4

Tóth, J. (1999). Groundwater as a geologic agent: An overview of the causes, processes, and manifestations. Hydrogeology Journal, 7(1), 1-14. https://doi.org/10.1007/s100400050176

Trompetter, W. J., Reyes, A. G., Vickridge, I. C., & Markwitz, A. (1999). Lithium and boron distributions in geological samples. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 158(1), 568-574. https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00333-X

Van Trigt, R., & Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie. (2002). Laser spectrometry for stable isotope analysis of water: Biomedical and paleoclimatological applications.

Vidal, F. V., Welhan, J., & Vidal, V. M. V. (1982). Stable isotopes of helium, nitrogen and carbon in a coastal submarine hydrothermal system. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 12(1-2), 101-110. https://doi.org/10.1016/0377-0273(82)90006-3

Vidal-Solano, J. R., Paz-Moreno, F. A., Demant, A., & López-Martínez, M. (2007). Ignimbritas hiperalcalinas del Mioceno medio en Sonora Central: revaluación de la estratigrafía y significado del volcanismo terciario. Revista mexicana de ciencias geológicas, 24(1), 47-67.

Ward, J.H.Jr. (1963) Hierarchical Grouping to Optimize an Objective Function, Journal of the American Statistical Association, 58:301, 236-244, DOI: 10.1080/01621459.1963.10500845

Wassenaar, L. I., Van Wilgenburg, S. L., Larson, K., & Hobson, K. A. (2009). A groundwater isoscape (δD , $\delta 180$) for Mexico. Journal of Geochemical Exploration, 102(3), 123-136. https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.01.001

Webber, K., Fernandez, L., & Simons, W. (1994). Geochemistry and mineralogy of the Eocene-Oligocene volcanic sequence, Southern Sierra Madre Occidental, Juchipila, Zacatecas, Mexico. Geofísica Internacional, 33(1).

Welhan, J. A., Poreda, R., Lupton, J. E., & Craig, H. (1979). Gas chemistry and helium isotopes at Cerro Prieto. Geothermics, 8(3-4), 241-244. https://doi.org/10.1016/0375-6505(79)90046-4.

White, W. M. (2013) Geochemistry. Willey-Blackwell.

Wolaver, B. D., Crossey, L. J., Karlstrom, K. E., Banner, J. L., Cardenas, M. B., Ojeda, C. G., & Sharp, J. M. (2013). Identifying origins of and pathways for spring waters in a semiarid basin using He, Sr, and C isotopes: Cuatrocienegas Basin, Mexico. Geosphere, 9(1), 113-125. https://doi.org/10.1130/GES00849.1

Anexo

Tabla A. Coordenadas, datos de aniones y cationes, parámetros fisicoquímicos y datos isotópicos de O-H de las muestras de la Cuenca de Juchipila y Santiago Papasquiaro

Muestras	01-P	02-M	03-P	04-M	05-P	06-M	07-M	08-M	09-P	10-P	11-P	12-P	13-M	14-P	15-P	17-P	18-N	20-N
х	725628	720819	719800	717426	721575	720656	716366	714986	710202	706398	705233	705477	694657	701755	705397	701326	703483	694572
У	2413448	2405289	2445106	2452301	2436477	2434091	2425095	2418756	2417116	2392231	2391178	2390086	2395966	2384173	2377016	2385241	2373518	2363574
Li	0.167	0.170	0.126	1.074	0.027	0.014	0.098	0.021	0.120	0.030	0.023	0.037	0.008	0.420	0.053	0.503	0.014	0.191
Na	71.3	71.0	51.0	183.3	20.9	39.9	39.8	22.4	38.5	19.3	25.1	24.1	14.2	127.8	32.8	131.5	16.3	94.4
Mg	0.90	0.30	2.59	1.98	6.23	6.59	1.38	3.23	2.56	2.44	5.90	5.89	5.95	0.50	7.38	0.22	11.40	7.60
K	2.85	2.88	8.20	5.36	12.29	9.83	6.59	7.65	6.88	4.68	6.08	6.30	1.65	2.26	6.49	1.76	4.71	10.19
Ca	22.1	17.3	29.2	61.6	79.1	46.3	33.9	26.9	45.7	33.6	59.5	64.4	31.9	10.2	55.8	8.2	54.7	82.5
As	0.0000	0.0000	0.0000	0.0317	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0759	0.0000	0.0000	0.0000	0.0651
В	0.142	0.163	0.098	0.575	0.025	0.030	0.042	0.026	0.073	0.012	0.032	0.029	0.000	0.748	0.038	0.351	0.005	0.712
Ве	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.010	0.007	0.004	0.007	0.010	0.024	0.033	0.041	0.018	0.000	0.000	0.008	0.005	0.008	0.005	0.006	0.006	0.006
Ва	0.024	0.002	0.031	0.021	0.058	0.145	0.006	0.054	0.073	0.013	0.024	0.025	0.002	0.007	0.034	0.003	0.023	0.064
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.002	0.000	0.007	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.000
Fe	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.055	0.012	0.017	0.006	0.000	0.000	0.002	0.031	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Мо	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.009	0.011	0.015	0.015	0.019	0.010	0.006	0.005	0.019	0.010	0.010	0.017	0.013	0.007	0.012	0.007	0.008	0.009
Р	0.000	0.000	0.000	0.000	0.069	0.048	0.000	0.089	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.000	0.000	0.000	0.139	0.075
Pb	0.000	0.000	0.009	0.009	0.010	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.010	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	20.311	25.014	32.508	35.101	42.875	23.079	29.566	12.034	46.520	24.664	45.370	42.286	33.683	18.514	31.946	18.161	23.082	25.623

Sn	0.000	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.097	0.042	0.197	0.556	0.217	0.299	0.159	0.164	0.332	0.185	0.222	0.210	0.038	0.065	0.266	0.035	0.332	0.445
V	0.000	0.008	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.005	0.010	0.011	0.007	0.009	0.010	0.000	0.010	0.013
Zn	0.528	0.335	0.415	1.290	0.462	0.439	0.000	0.217	0.405	0.305	0.000	0.470	0.367	0.385	0.568	0.451	0.361	0.696
S	5.899	4.329	4.266	16.401	9.595	6.745	2.248	3.486	2.636	2.263	2.139	5.683	0.254	18.573	3.641	26.689	5.063	28.980
SiO ₂	44.2	54.4	70.7	76.3	93.2	50.2	61.2	26.2	101.1	53.6	98.5	91.9	73.2	40.2	69.4	39.5	50.2	55.7
F-	3.20	2.54	1.49	5.11	0.53	1.11	1.75	1.13	3.56	0.85	0.41	0.43	0.19	8.31	0.59	3.85	0.28	2.63
Cl-	5.8	4.8	4.0	16.6	6.6	6.1	2.2	5.0	2.9	4.1	2.6	3.4	1.5	15.6	3.3	8.0	3.1	19.1
NO ₃ -	3.7	2.7	5.9	1.2	8.2	0.6	4.1	2.4	10.4	8.5	3.2	5.4	0.4	1.3	7.1	1.0	10.9	7.6
SO ₄ ² ·	14.1	10.5	10.7	48.7	24.7	17.3	5.9	11.7	6.7	10.9	6.6	15.4	0.7	50.4	9.8	75.7	13.8	84.2
NO2-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.0
Br-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
HCO ₃	166	194	232	477	224	185	158	152	160	197	196	193	125	196	198	212	180	315
Т	34.9	38.3	30.9	38.5	27.6	30.3	29.7	26.2	30.3	27.4	25.3	26.1	22.4	39.8	30.7	29.5	25.1	28.6
рН	7.6	7.8	7.7	6.9	7.3	8.1	7.8	8.6	7.7	7.6	7.1	7.5	7.6	8.2	7.5	8.4	8.2	7.2
CE	415	392	402	1091	498	441	391	363	372	469	424	441	435	626	541	623	426	833
TDS	213	193	197	535	244	217	192	178	183	230	208	217	214	307	258	306	209	409
ORP	254	241	238	226	208	181	8	158	159	147	-4	147	148	132	158	140	158	163
RDO	3	6	5	4	5	7	5	6	7	7	7	6	4	5	5	6	6	4
ВІ	12	4	-1	8	11	14	8	-3	15	-14	15	14	13	9	15	6	12	8
ð²H	-77	-74	-75	-79	-71	-66	-72	-53	-73	-71	-72	-72	-79	-75	-67	-71	-64	-61
ð ¹⁸ O	-10	-10	-10	-11	-9	-8	-9	-6	-10	-9	-10	-10	-11	-10	-8	-9	-9	-8
d excess	5	4	4	7	2	0	4	-3	6	2	6	7	7	4	0	2	4	-1

Las coordenadas (x,y) son UTM y las unidades están en m. Las concentraciones de aniones y cationes se reportan en ppm. La temperatura (T) se reporta en °C. La conductividad eléctrica (CE) se reporta en μ s/cm. Los sólidos totales disueltos (TDS) se reportan en ppm. El potencial óxido-reducción (ORP) se reporta en Mv. El oxígeno disuelto (RDO) se reporta en ppm. El balance iónico (BI) es un porcentaje. El δ ²H, δ ¹⁸O y d-excessse reportan en ‰ respecto al VSMOW.

Continuación

Muestras	21-P	22-P	23-N	25-P	26-P	27-N	28-P	29-P	31-P	32-N	33-P	34-P	36-M	37-P	38-P	39-P	40-P	41-P
х	696050	698306	696386	683636	671149	685627	692942	691759	694119	694069	689621	689783	689203	740269	710212	712532	711896	696306
У	2370109	2378143	2381744	2355150	2347021	2349504	2361148	2333058	2334811	2332727	2326126	2337492	2345894	2417201	2406064	2403677	2399601	2374123
Li	0.483	0.360	0.041	0.029	0.360	0.186	0.229	0.072	0.130	0.140	0.027	0.101	0.498	0.071	0.219	0.430	0.137	0.241
Na	90.1	133.0	19.3	24.3	132.7	78.1	92.5	16.3	24.0	39.0	21.7	22.2	207.0	62.5	56.7	106.3	39.9	135.9
Mg	0.89	0.05	2.96	14.74	1.21	19.33	13.09	14.50	16.42	40.21	12.60	11.53	0.23	0.30	0.77	0.60	2.75	0.08
K	8.22	1.57	6.43	4.78	1.86	6.48	8.54	4.03	6.69	9.33	4.52	2.53	5.22	3.63	8.29	9.74	7.97	4.50
Ca	50.1	5.8	121.2	49.6	15.7	104.9	119.0	117.4	103.4	157.1	58.0	101.7	23.9	25.8	36.0	34.7	33.8	1.9
As	0.0457	0.0587	0.0819	0.0000	0.2127	0.0383	0.0488	0.0000	0.0000	0.0239	0.0000	0.0221	0.1628	0.0000	0.0445	0.1008	0.0000	0.0886
В	0.613	0.928	0.056	0.017	1.179	0.448	1.102	0.009	0.022	0.026	0.007	0.000	2.211	0.074	0.099	0.656	0.097	1.143
Ве	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.007	0.007	0.010	0.007	0.005	0.009	0.011	0.005	0.005	0.006	0.005	0.009	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ва	0.003	0.003	0.042	0.029	0.030	0.088	0.093	0.027	0.074	0.210	0.012	0.005	0.014	0.002	0.034	0.046	0.026	0.002
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.002	0.007	0.000	0.004	0.004	0.003	0.002	0.008	0.004	0.002	0.000	0.000	0.002	0.000	0.011	0.000	0.000
Fe	0.015	0.000	0.004	0.019	0.053	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000
Mn	0.002	0.000	0.045	0.000	0.006	0.000	0.003	0.000	0.000	0.248	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.055	0.000	0.002
Мо	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.000	0.036	0.000	0.013
Ni	0.010	0.006	0.008	0.011	0.008	0.008	0.010	0.010	0.012	0.015	0.012	0.010	0.007	0.006	0.000	0.018	0.000	0.000
Р	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.072	0.063	0.062	0.045	0.145	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.070	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	28.541	19.694	20.898	33.696	25.312	23.367	28.680	29.585	35.151	35.596	33.723	28.382	33.425	28.521	44.569	44.373	44.000	32.297
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	1.162	0.040	0.453	0.410	0.138	0.656	0.716	0.615	0.585	0.848	0.376	0.651	0.227	0.019	0.182	0.114	0.228	0.012
V	0.029	0.006	0.014	0.033	0.000	0.017	0.023	0.018	0.042	0.031	0.032	0.019	0.006	0.006	0.060	0.006	0.016	0.000

	i.																	
Zn	0.435	0.299	0.515	0.445	0.270	0.709	0.539	0.654	0.814	0.971	0.464	0.745	0.004	0.037	0.010	0.235	0.000	0.000
S	54.932	27.359	5.253	0.942	63.090	25.048	49.375	15.033	9.436	22.106	0.918	2.703	95.120	3.250	1.631	54.069	1.681	24.074
SiO2	62.0	42.8	45.4	73.3	55.0	50.8	62.3	64.3	76.4	77.4	73.3	61.7	72.5	61.9	96.9	96.5	95.7	70.2
F-	3.37	12.50	1.16	0.26	8.30	2.00	1.97	0.18	0.42	0.26	0.09	0.40	9.11	1.00	3.70	8.06	1.00	11.7
CI-	2.4	21.5	2.1	3.0	10.6	5.4	26.7	5.2	13.2	69.0	1.9	2.2	64.4	7.1	2.3	7.7	4.9	20.6
NO3-	1.2	0.5	1.1	9.3	0.7	21.0	21.0	38.8	37.5	54.8	9.3	16.0	0.0	2.9	2.8	14.4	3.0	0.0
SO42-	140.0	74.6	15.5	2.6	162.8	77.6	140.0	45.9	27.5	62.6	2.7	7.3	294.4	10.3	5.9	167.3	7.2	75.5
NO2-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Br-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
HCO3	158	184	306	208	122	354	316	262	248	362	218	292	136	184	204	180	164	166
Т	29.5	44.0	27.8	32.1	36.4	31.8	25.0	25.2	29.7	31.0	29.0	26.4	60.3	35.0	30.7	30.6	28.5	32.0
рН	8.2	8.3	7.4	7.7	8.2	7.1	7.8	7.1	7.2	7.1	7.9	7.2	8.6	6.9	7.9	6.9	7.4	8.9
CE	655	656	606	451	687	889	1008	696	662	1117	451	618	1302	398	393	711	327	581
TDS	321	322	298	221	337	436	495	342	325	548	222	303	639	195	196	356	163	290
ORP	153	114	148	150	57	159	132	142	128	127	126	136	-125	55	80	92	66	-9
RDO	6	5	7	7	2	6	7	4	5	3	8	3	5	4	5	1	3	4
ВІ	7	2	14	13	4	13	10	13	15	13	13	14	-1	9	9	-5	11	5
ð2H	-70	-77	-67	-73	-72	-60	-60	-57	-68	-63	-71	-66	-75	-76	-74	-70	-67	-76
ð18O	-9	-10	-8	-10	-10	-8	-8	-7	-9	-8	-9	-8	-10	-10	-10	-9	-9	-10
d-excess	2	5	-4	5	7	0	0	-2	1	4	3	2	5	6	8	6	1	7

Continuación

Muestras	42-P	43-P	44-P	PA055	PA056	P024	P022	Gman	P08 Sta.Ma	Sandias I	Sandias II	Sandias III	Río I	Río II	Hervidero	Agua Caliente
х	691296	738239	726320	696031	693271	688801	688907	698552	701867	440211	440262	440157	440036	440469	452267	462394
У	2352741	2418878	2416322	2370114	2362052	2346496	2345525	2378217	2384236	2792625	2792680	2792734	2792671	2792722	2782140	2757959
Li	0.449	0.138	0.174	0.467	0.159	0.812	0.781	0.339	0.263	0.640	0.628	0.547	0.122	0.090	0.563	0.117
Na	357.4	67.1	69.1	90.2	90.6	223.4	210.6	132.8	124.6	104.4	103.5	97.3	36.4	30.5	213.1	66.5
Mg	0.40	7.34	1.13	0.62	7.50	0.20	0.93	0.07	0.05	0.02	0.04	0.04	1.74	1.68	0.58	0.06
K	4.30	15.02	2.30	8.95	9.71	5.64	5.32	1.83	1.46	4.41	4.20	3.92	3.90	3.23	9.59	0.44
Ca	3.2	65.8	20.1	47.4	69.4	21.6	22.5	4.7	5.3	11.7	12.2	12.3	20.2	18.8	13.3	2.9
As	0.2894	0.0269	0.0000	0.0520	0.0365	0.1686	0.2031	0.0629	0.0448	0.1119	0.1430	0.1298	0.0423	0.0390	0.1043	0.0914
В	22.103	0.141	0.219	0.577	0.626	1.952	1.999	0.906	0.792	0.605	0.617	0.527	0.148	0.106	0.958	0.181
Ве	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.015	0.018	0.025	0.217	0.022	0.000	0.000	0.048	0.000	0.012	0.014	0.028	0.031
Ва	0.004	0.351	0.030	0.011	0.054	0.020	0.022	0.015	0.001	0.044	0.083	0.093	0.016	0.015	0.097	0.000
Cd	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.001	0.007	0.005	0.005	0.005	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cu	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.002	0.003	0.000	0.000
Fe	0.039	0.000	0.000	0.028	0.023	0.023	0.349	0.022	0.000	0.006	0.016	0.000	0.025	0.019	0.000	0.000
Mn	0.002	0.017	0.000	0.012	0.010	0.011	0.013	0.016	0.000	0.126	0.204	0.243	0.059	0.019	0.072	0.000
Мо	0.497	0.000	0.000	0.008	0.018	0.022	0.023	0.014	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.013	0.011	0.014	0.018	0.008	0.004	0.009	0.009	0.008	0.004	0.003	0.009	0.004
Р	0.038	0.084	0.015	0.000	0.068	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Si	21.570	38.837	19.880	25.430	21.640	28.710	36.190	16.880	18.095	41.062	42.929	37.180	16.659	14.542	40.002	19.826
Sn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Sr	0.500	0.191	0.096	1.093	0.412	0.226	0.151	0.035	0.035	0.248	0.252	0.220	0.081	0.078	0.496	0.003
V	0.000	0.009	0.005	0.027	0.020	0.005	0.000	0.006	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.013

Zn	0.008	0.003	0.009	0.003	0.030	0.003	0.036	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.085	0.225	0.009	0.000
S	79.247	12.192	5.176	62.850	32.820	116.600	119.800	29.200	15.056	33.429	33.970	25.577	8.632	6.977	41.886	11.041
SiO2	46.9	84.4	43.2	55.3	47.0	62.4	78.7	36.7	39.3	89.1	93.2	80.7	36.2	31.6	86.8	43.0
F-	21.9	1.28	4.81	5.1	2.8	13.1	11.5	12.1	8.376	7.8	7.0	7.2	1.8	1.5	9.7	3.6
Cl-	5.1	17.3	6.0	2.5	19.0	84.2	66.3	22.1	15.5	13.7	19.7	11.4	6.0	4.4	14.4	4.4
NO3-	0.6	25.6	3.8	1.2	3.9	0.2	0.7	0.4	0.8	<l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td>4.0724</td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<>	<l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td>4.0724</td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<>	<l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td>4.0724</td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<>	<l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td>4.0724</td></l.c.<></td></l.c.<></td></l.c.<>	<l.c.< td=""><td><l.c.< td=""><td>4.0724</td></l.c.<></td></l.c.<>	<l.c.< td=""><td>4.0724</td></l.c.<>	4.0724
SO42-	255.0	39.6	19.4	152.6	83.0	355.4	318.6	72.9	48.5	89.6	80.1	79.1	27.4	20.5	129.6	33.6
NO2-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Br-	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.0				6.0	30.0		26.0
HCO3	476	226	140	165	295	130	132	180	184	120	180	157	104	60	375	87
Т	27.2	24.4	33.9	28.1	26.2	61.0	48.0	43.0	41.2	68.8	69.1	63.9	20.8	23	74.3	42.3
рН	8.7	7.0	7.9	8.0	6.8	7.6	7.7	8.8	8.3	7.2	7.0	7.3	8.8	9.0	6.5	9.4
CE	1368	548	390	665	796	1241	1541	842	612	629	603	543	287	252	1195	334
TDS	684	274	195	202	518	747	749	413	128	309	296	266	141	123	586	164
ORP	-15	93	25	156	173	132	129	121	260	-156	197	-161	-4	-13	-201	-21
RDO	5	2	5													
ВІ	5	13	13	-6	-3	-6	-3	1	4	6	-3	0	2	-2	2	-5
ð2H	-68	-71	-75	-69	-60	-76	-75	-76	-76	-79	-78		-59		-80	-76
ð18O	-9	-9	-10	-9	-7	-10	-10	-10	-10	-11	-11		-8		-11	-11
d-excess	3	2	6	4	-2	5	6	5	6	9	10		5		9	10