

MANIFESTACIONES ANÓMALAS DE MERCURIO ATMOSFÉRICO (GEM) Y SU RELACIÓN CON LA ACTIVIDAD GEOTÉRMICA DE PATHÉ, ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO)

Anomalous manifestations of atmospheric mercury (GEM) and its relation with the geothermal activity of Pathé, state of Hidalgo (Mexico)

Abigail JIMÉNEZ-FRANCO¹, Carles CANET^{2,3*}, Pablo HIGUERAS⁴ y Teresa PI-PUIG⁵

¹ Facultat de Ciències de la Terra, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, s/n, 08028 Barcelona, España.

² Escuela Nacional de Ciencias de la Tierra, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

³ Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

⁴ Instituto de Geología Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha. EIMI Almadén. Manuel Meca 1, 13400 Almadén (Ciudad Real), España.

⁵ Instituto de Geología y Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: ccanet@igeofisica.unam.mx

(Recibido: agosto 2023; aceptado: noviembre 2023)

Palabras clave: geotermia, alteración hidrotermal, caolinita, Hg, exploración geoquímica.

RESUMEN

La zona geotérmica de Pathé (Hidalgo, México) presenta valores anómalos de mercurio atmosférico. Las anomalías detectadas (Hg en el aire) coinciden espacialmente con zonas de alteración argílica avanzada (antiguas minas de caolín); éstas constituyen fuentes naturales de emisiones de dicho metal pesado, cuyo enriquecimiento geológico se debe a los procesos de interacción agua-roca. Al tomar en cuenta que esta alteración argílica avanzada indica antiguas zonas de condensación de vapor, se deduce que el Hg se movilizó principalmente como gas y no se puede descartar que actualmente se siga emitiendo de la misma manera. Ahora bien, desde una perspectiva ambiental y de salud, los valores máximos de Hg atmosférico medidos en la zona de estudio (36 ng/m³) quedan muy por debajo del umbral considerado peligroso para la salud humana. No obstante, es recomendable que se realicen monitoreos sistemáticos de Hg atmosférico en el país -con fines ambientales-, en las numerosas fuentes potenciales de emisiones naturales o antrópicas de dicho metal. De acuerdo con los resultados de este trabajo, la metodología que proponemos puede ser una herramienta efectiva, sencilla y rápida para la exploración geotérmica y minera, ya que, mediante su aplicación, es posible identificar de manera indirecta ciertas áreas de alteración hidrotermal que emiten Hg.

Key words: geothermal, hydrothermal alteration, kaolinite, Hg, geochemical exploration.

ABSTRACT

The Pathé geothermal zone (state of Hidalgo, Mexico) shows anomalous values of atmospheric mercury. The detected anomalies (Hg in air) coincide spatially with zones

of advanced argillic alteration (former kaolin mines), which constitute natural sources of emissions of mercury, whose geological enrichment is due to water-rock interaction processes. Taking into account that the advanced argillic alteration indicates past steam-heated waters, it can be deduced that Hg was primarily mobilized as a gas, and it cannot be ruled out that it is still being emitted in the same way. However, from an environmental and health perspective, the maximum values of atmospheric Hg measured in the study area (36 ng/m^3) are well below the threshold considered hazardous to human health. Nevertheless, it is advisable to carry out systematic monitoring of atmospheric Hg throughout the country—for environmental purposes—in the potential sources of natural or anthropogenic emissions of this metal. According to our results, the proposed methodology could be an effective, simple, and rapid tool for geothermal and mining exploration since, through its application, certain areas of hydrothermal alteration (Hg-enriched) can be indirectly identified.

INTRODUCCIÓN

La zona geotérmica de Pathé (ZGP) se localiza en el límite noroccidental del estado de Hidalgo, colindante con Querétaro (**Fig. 1a**). Esta zona atrajo desde finales del siglo XVIII la atención de exploradores y científicos, quienes acudieron interesados en estudiar sus manifestaciones geotérmicas, conocidas desde antaño. Burkart (1836) realizó una de las primeras descripciones geológicas de la zona e incluso registró mediciones de la temperatura atmosférica y de las aguas termales. Por estos trabajos, Pathé se cuenta entre las primeras zonas geotérmicas de México en ser estudiada bajo los paradigmas de la ciencia moderna (Canet et al. 2021).

En el año 1900, la calidad del agua de los manantiales termales de la ZGP fue reconocida mediante una medalla otorgada en la Exposición Universal de París; el Museo Municipal Mázozo, de Tecozautla (Hidalgo), presenta una réplica de dicha medalla y el correspondiente diploma.

A inicios del siglo XX, Aguilera Serrano (1907) describió las rocas volcánicas y sus productos de alteración, con el objeto de caracterizar los yacimientos de caolín de Yexthó, situados un kilómetro al oeste de las principales manifestaciones termales. A mediados del mismo siglo la zona se prospectó como fuente de energía geotérmica, culminando en lo que fue la primera planta geotermoeléctrica del continente americano, en operación entre 1959 y 1972 (Hiriart Le Bert 2011). Años después de su cierre—ocasionado por su bajo rendimiento—, la zona se convirtió (a partir de 1985) en un balneario de aguas termales de nombre Balneario El Géiser (**Fig. 1**).

En el territorio mexicano han sido documentadas más de 1380 manifestaciones geotérmicas (Ordaz Méndez et al. 2011); la ZGP se incluye en el conjunto del ~20 % de ellas con características de sistemas de

media o alta entalpía (González-Ruiz et al. 2015), cuyas temperaturas teóricas de reservorio superan los $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (Ordaz Méndez et al. 2011). No obstante, el sistema hidrotermal de la ZGP no guarda relación directa con vulcanismo reciente, sino que se trata de un sistema gobernado por fallas normales (Suter et al. 1995, Carrillo Martínez 1998, Hiriart Le Bert 2011).

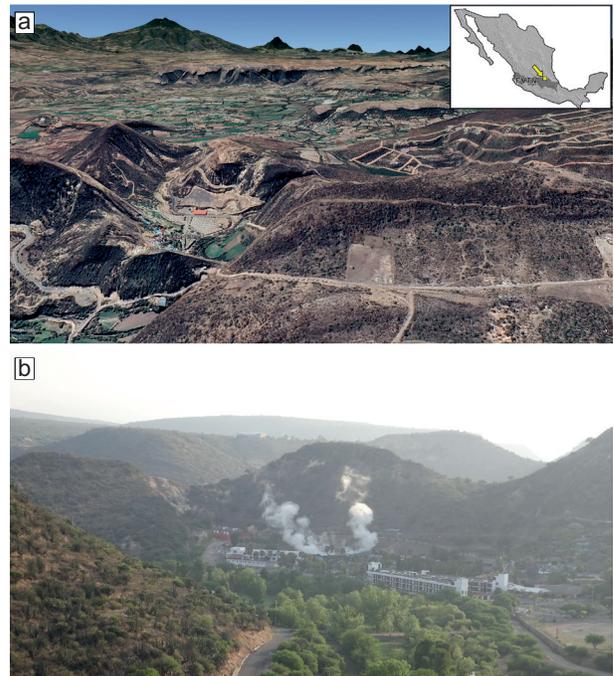


Fig. 1. (a) Modelo 3D de Google Earth® (2023) y localización de la zona geotérmica de Pathé, con la ubicación del balneario de aguas termales (la escala vertical ha sido aumentada tres veces). En la esquina superior derecha se indica la ubicación de la zona de estudio en el contexto de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM); (b) Columna de vapor que emana del antiguo pozo geotérmico ('Pathé 1'), hoy día incluido en el complejo turístico conocido como Balneario El Géiser.

Por otra parte, las emisiones gaseosas de mercurio elemental (GEM, por su sigla en inglés) a la atmósfera procedentes de fuentes naturales se estiman globalmente en 5207 toneladas anuales, lo que representa casi el 70 % del total global de emisiones de mercurio. Los océanos son la fuente más importante de este elemento (36 % de las emisiones globales), seguidos de la quema de biomasa (9 % de las emisiones globales), los desiertos, zonas metalíferas y no vegetadas (7 % de las emisiones globales), las tundras y praderas (6 % de las emisiones globales), los bosques (5 % de las emisiones globales), y la evaporación después de los eventos de depleción del mercurio (3 % de las emisiones globales) (Pirrone et al. 2010).

Si bien hay un consenso general de que las emanaciones volcánicas constituyen una fuente natural significativa de GEM, la contribución específica de las zonas geotérmicas a dichas emisiones ha sido muy poco estudiada (Varekamp y Buseck 1986, Nriagu y Becker 2003, Bagnato et al. 2007). En cuanto al origen y movilidad del Hg en zonas geotérmicas, Bagnato et al. (2007) y Fu et al. (2011) señalan que una fracción de las GEM corresponde al Hg absorbido en los aerosoles cercanos a la fuente, habiendo una relación directa entre estas emisiones y las alteraciones hidrotermales superficiales —comúnmente enriquecidas en dicho elemento—. Los estudios en este sentido son muy incipientes en el territorio mexicano (e.g. Canet et al. 2019, Schiavo et al. 2020).

A pesar del interés científico, histórico y económico de la ZGP, los estudios técnicos sobre dicha zona son escasos o difíciles de conseguir. Entre ellos, destacan los que se enfocan específicamente a la geología estructural (Suter et al. 1995, Carrillo Martínez 1998, 2000). Más recientemente, Canet et al. (2021) publicaron la revisión histórica y el mapa geológico de la ZGP, el cual antecede al presente estudio de medición del GEM y su relación con las alteraciones hidrotermales.

En la presente contribución se reporta la siguiente información inédita sobre la ZGP: i) datos y mapas de anomalías del GEM liberado a la atmósfera (medidas in situ) —los primeros reportados en una zona geotérmica de México—; y ii) estudio mineralógico de las alteraciones hidrotermales superficiales, con énfasis en la caolinita $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ de las antiguas minas de caolín de Yexthó. A partir de estos datos, se presenta un estudio correlativo de la concentración del Hg atmosférico y la correspondencia que guarda con las alteraciones hidrotermales superficiales en la zona.

MARCO GEOLÓGICO Y GEOTÉRMICO

Tanto las manifestaciones termales (antiguo pozo geotérmico y actual balneario; **Figs. 1 y 2**), como las alteraciones hidrotermales de mayor extensión (incluyendo los depósitos de caolín de Yexthó; **Fig. 3**) de la ZGP se hallan dentro del municipio de Tecozautla, Hidalgo. La orografía de la ZGP se caracteriza por un relieve escarpado e irregular, de naturaleza volcánica, intersectado por barrancas cuyo trazado está controlado por los sistemas de fallas que concurren en el área (Carrillo Martínez 1998, Canet et al. 2021). (**Figs. 1 y 2**).

Desde principios del siglo XIX, debido a sus características geológicas y metalogenéticas, el territorio que hoy es el estado de Hidalgo (fundado el 15 de enero de 1869) ha sido objeto de múltiples estudios particularmente detallados, muchos enfocados en su riqueza argentífera (Suter 2016). En ese contexto, se publicó el artículo «Los kaolines [sic] de la Hacienda de Yexthó» (Aguilera Serrano 1907), el cual contiene las primeras descripciones geológicas formales de la zona.

Contexto geológico

Geológicamente, la ZGP se encuentra en el sector central de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) (**Fig. 1a**). A nivel regional se distingue una secuencia volcánica continental de más de 1000 m de espesor, de edad Mioceno y Plioceno (~5 Ma), que cubre discordantemente un basamento sedimentario marino del Cretácico (que no está expuesto en la ZGP). (SGM 2007). Dicha secuencia volcánica consiste esencialmente en rocas piroclásticas y lavas de composición riolítica, andesítica y basáltica (Nichols 1970), y presenta una configuración en bloques limitados por fallas normales escalonadas que controlan el relieve.

Las fallas se agrupan en dos sistemas principales: E-W y N-S (Carrillo Martínez 1998, 2000); asociado al primero hay una estructura de tipo semigraben —nombrada como ‘de Aljibes’ por Suter et al. (1995)— y, al segundo, el graben denominado ‘de San Francisco’ (Carrillo Martínez 2000) o ‘de Pathé’ (Hiriart Le Bert 2011).

El más reciente estudio geológico de la zona ha sido realizado por Canet et al. (2021). De acuerdo con ese estudio, la ZGP se localiza exactamente en la intersección de los dos sistemas de fallas mencionados anteriormente (E-W y N-S). En este mismo trabajo reportan que, con excepción de los depósitos del Cuaternario, las rocas que afloran en la ZGP pertenecen a unidades volcánicas del Neógeno, diferenciando

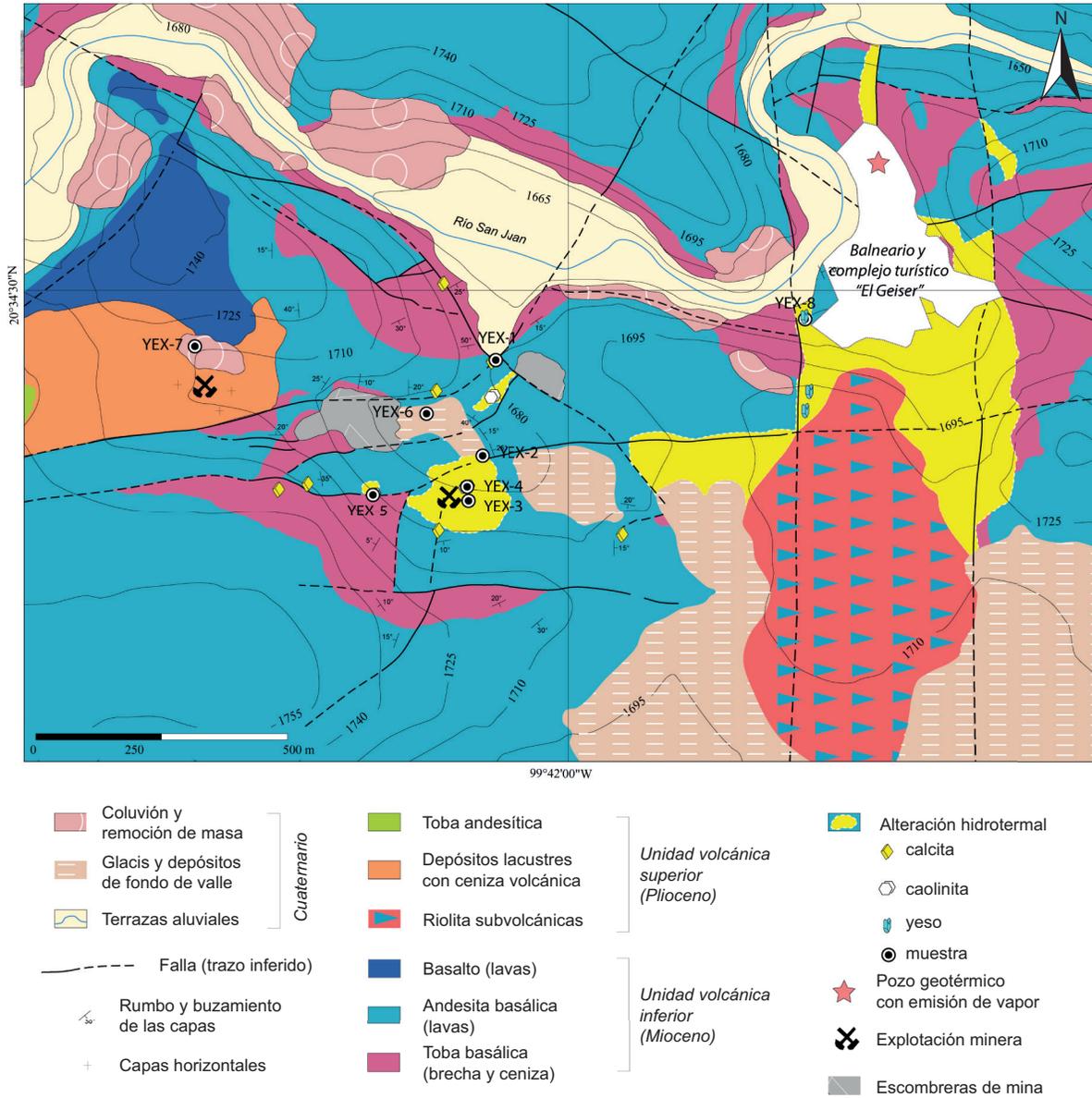


Fig. 2. Mapa geológico detallado de la zona geotérmica de Pathé (Canet et al. 2021), con la ubicación de las muestras de roca con alteración hidrotermal colectadas para su caracterización mineralógica.

dos unidades: a) Unidad volcánica inferior, de composición básica, y b) Unidad volcánica superior, de composición intermedia a ácida. Cabe mencionar que ambas unidades sobreyacen la sucesión riolítica de lavas, tobas y brechas, reportada por Carrillo-Martínez (2000), la cual no aflora en la ZGP. La Unidad volcánica inferior, del Mioceno superior, es la que ocupa una mayor extensión de la ZGP y su espesor expuesto es de hasta ~75 m. Hacia la base, presenta depósitos piroclásticos (tefra) no consolidados,

de tamaños ceniza y lapilli predominantes, con un espesor máximo de 25 m. Por encima de ellos yace un paquete de lavas de hasta ~50 m de espesor. Las lavas comúnmente se encuentran en forma de brechas en la base, pero su modo de ocurrencia característico es como ‘lavas lajeadas’. Por su composición, estas lavas corresponden a andesitas basálticas. Hacia el techo estratigráfico son más oscuras y marcadamente vesiculares, con una composición netamente basáltica. La Unidad volcánica superior presenta

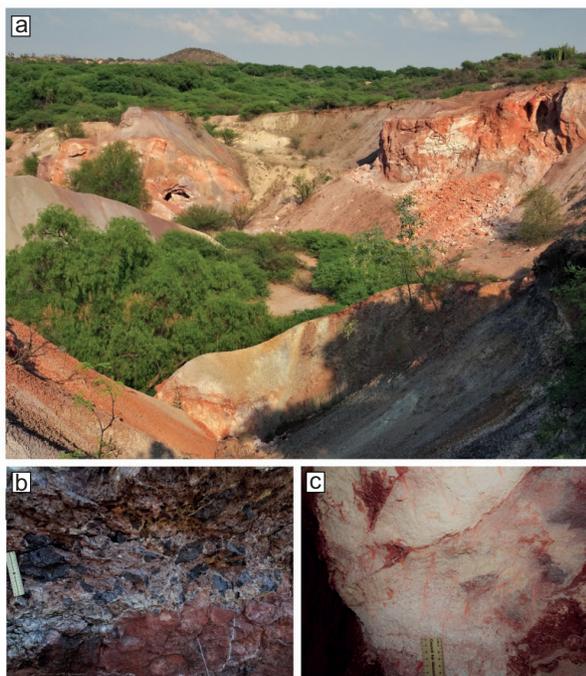


Fig. 3. (a) Vista panorámica de las antiguas minas de caolín de Yexthó; (b) vista de afloramiento de las rocas volcánicas (brechas andesítico-basálticas) que encajonan la alteración hidrotermal (alteración argílica); (c) roca alterada con alto porcentaje de caolinita (alteración argílica avanzada).

una composición más silícica. Esta unidad aflora únicamente en algunas zonas elevadas de la ZGP, con espesores no mayores a 30 m, y consiste en una sucesión de dos unidades de edad Plioceno: a) a la base una unidad pumítica, depositada en un ambiente lacustre (Nichols 1970), que se correlaciona, según Carrillo Martínez (2000), con la Formación Tarango; y b) a techo, la Toba Don Guiño, de naturaleza félsica (entre andesítica y traquiandesítica), atribuida a una erupción de la Caldera de Huichapan (Ferriz y Mahood 1986, Aguirre-Díaz y López-Martínez 2009). Asimismo, inmediatamente al sur de las manifestaciones termales, se encuentra una meseta constituida por rocas silícicas que Suter et al. (1995) definió como ‘intrusión subvolcánica félsica’ y que, según Canet et al. (2021), es una riolita muy rica en sílice, aunque no se descarta que sea producto de una alteración (silicificación) hidrotermal (Fig. 2).

Desde un punto de vista morfoestructural, la ZGP está conformada como un arreglo de bloques de la Unidad volcánica inferior basculados entre 10° y 30° hacia el S y el W, limitados por fallas con direcciones predominantes E-W, N-S y NW-SE (Canet et al. 2021). (Fig. 2).

Alteración hidrotermal

La ZGP desarrolla una notoria alteración hidrotermal superficial, aunque en afloramientos discontinuos. Aguilera Serrano (1907) propuso la hipótesis del origen hidrotermal de la alteración —incluido el caolín—, atribuyendo su génesis a la circulación de ‘agua caliente’ [sic] a través de fracturas y zona porosas de las rocas.

De acuerdo con Canet et al. (2021), la alteración en la ZGP está controlada por fallas, y se desarrolla predominantemente a expensas de los depósitos piroclásticos de la Unidad volcánica inferior y, más escasamente, en las lavas de la misma unidad (Fig. 2).

Los depósitos de caolín de Yexthó se hallan sobre el trazado de fallas E-W. Desarrollan una textura masiva y criptocrystalina, producto de una alteración pervasiva de las cenizas volcánicas, preservando localmente texturas relictas de la tefra. Asociado al caolín, en cantidades subordinadas, hay ópalo de aspecto lechoso y textura botroidal. En su parte superior, el depósito de caolín termina de manera abrupta, dando lugar a las lavas andesítico-basálticas. El análisis por espectrometría en el infrarrojo de onda corta (λ : 1300–2500 nm) hecho por Canet et al. (2021) mostró únicamente rasgos absorción característicos de caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, lo que los autores interpretaron como una señal de que los depósitos son de gran pureza; sin embargo, la caracterización por medio de otras técnicas es necesaria para confirmarlo. Por otro lado, la alteración asociada a las fallas N-S es distinta en composición y modo de ocurrencia: los minerales predominantes son la calcita y el yeso, emplazados en vetillas de algunos mm hasta 25 cm de espesor (Canet et al. 2021). (Fig. 3).

Sistema geotérmico

Pathé, vocablo *hñähñu* que significa agua caliente, nos remite a que la actividad geotérmica de la zona ya era conocida por las poblaciones otomías, que dominaron este territorio desde el año 5000 a. C. (Wright-Carr 2005).

Burkart (1836) realizó una de las primeras descripciones de la zona comprendida entre Tecozautla y Zimapán. Este autor pionero reportó una temperatura de 96 °C para las aguas termales, y contabilizó en la zona un total de nueve manantiales, alineados en dirección E-W.

Estudios modernos como el llevado a cabo por Hiriart Le Bert (2011) reportan que las emanaciones del pozo ‘Pathé 1’ (coordenadas: 20°34’40.2”N, 99°41’34.4”W) son del tipo sódico-clorurado, a 95 °C, mientras que en las manifestaciones naturales adyacentes a la ZGP son del tipo sódico-bicarbona-

tada y sus temperaturas no superan los 40 °C, siendo éste el caso de los manantiales de Taxidhó (situados 4.5 km hacia el NE del mencionado pozo). En el mismo estudio, se estimaron las temperaturas del reservorio geotérmico en el antiguo pozo 'Pathé 1' aplicando dos geotermómetros: de cationes Na/K y de gases H₂/Ar —obteniéndose valores de 191 °C y 221 °C, respectivamente—. Asimismo, se reportan temperaturas medidas directamente en pozos exploratorios perforados en la zona por la Comisión Federal de Electricidad que rondaron los 150 °C a 300 m de profundidad.

De acuerdo con Hiriart Le Bert (2011), el potencial del sistema geotérmico es de 33 MW (desviación estándar = 17 MW) estimado con el método volumétrico-Montecarlo, o de hasta 49 MW con el método de descompresión gradual.

Por su parte Canet et al. (2021) concluyen que la ZGP es un sistema geotérmico convectivo controlado por fallas (*non-magmatic, extensional domain type* según la clasificación de Moeck 2014), donde la energía es transportada hacia la superficie mediante fluidos que ascienden a través de fallas normales, en ausencia de una fuente magmática de calor. En cuanto a las interacciones fluido-roca, dicho estudio señala que la alteración calcita-yeso está asociada a las fallas N-S e involucra fluidos ricos en sulfato, oxidados y alcalinos, mientras que la formación de caolinita se relaciona con fallas E-W (más recientes) y se interpreta como una alteración argílica avanzada. Este último tipo de alteración es característico de zonas de condensación de vapor en sistemas geotérmicos, resultando de la interacción entre el vapor y el acuífero superficial; las condiciones teóricas del condensado son: reactividad muy ácida (pH = 2–3) y temperaturas cercanas a los 100 °C (Thompson y Thompson 1996, Mas et al. 2003).

METODOLOGÍA Y MUESTREO

Análisis mineralógico

A fin de determinar las asociaciones minerales existentes, así como el grado de alteración en la zona de estudio, se recolectaron nueve muestras de roca alterada (atendiendo a cambios granulométricos o de coloración). La composición mineral de esas muestras se caracterizó mediante el análisis por difracción de rayos X (DRX) en polvo (**Fig. 4**), complementado con espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo de onda corta (SWIR, por su sigla en inglés). Para la DRX, las muestras se pulverizaron con un mortero de ágata hasta < 75 µm y se montaron

en soportes de aluminio de doble carga para evitar la orientación preferente de los cristales. Las mediciones se realizaron en un difractómetro Empyrean equipado con filtro de níquel, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D, operando con un voltaje de aceleración de 45 kV y una corriente de filamento de 40 mA, utilizando radiación CuK α , en el Instituto de Geología de la UNAM. La medición se realizó en el intervalo angular 2 θ de 5° a 80° con un intervalo de barrido de 0.003° (2 Theta) y un tiempo de integración de 40 s por paso, y se interpretaron utilizando el software HighScore v4.5 (Malvern, Panalytical). La identificación y (semi)cuantificación de fases cristalinas se realizó utilizando las bases de datos internacionales del International Center for Diffraction Data (ICDD) y del Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), con el método de Rietveld (1969).

El estudio de reflectancia SWIR de las muestras se realizó para el rango espectral 1300–2500 nm (con un intervalo de muestreo de 2 nm a 0.1 s por barrido), utilizando un equipo portátil LabSpec Pro Spectrophotometer (Analytical Spectral Devices, Inc.) con fuente de luz interna y un detector óptico, en el Instituto de Geofísica de la UNAM. La región de longitud de onda SWIR es particularmente sensible a los enlaces OH (y catión OH), H₂O, CO₃, SO₄ y NH₄ (Thompson et al. 1999). La identificación de los minerales activos en la región SWIR se realizó manualmente, comparando la posición de la longitud de onda de los rasgos de absorción y la forma general de los espectros (sin sustracción del fondo) con varias bibliotecas y tablas espectrales (SII 1994, Clark et al. 2007).

Medición de mercurio gaseoso elemental (GEM)

El analizador de mercurio Lumex-RA 915+® es un espectrómetro de absorción atómica multifuncional portátil con corrección Zeeman para eliminar el efecto de las impurezas interferentes. Cuenta con un adaptador de Pyro-915+ para muestras sólidas bajo la técnica de pirólisis (Sholupov et al. 2004). El sistema de análisis de GEM se basa en el bombeo de aire de 10 dm³/minuto a través de una entrada que filtra las partículas a la celda de detección. Una corrección de cero se aplica cada 20 minutos durante el muestreo para restablecer la línea de base cambiando el flujo de aire a través del filtro de absorción del Hg. El rango de detección es 0.5 ng/m³ a 50 000 ng/m³, con una precisión del 20 %. El equipo permite mediciones en presencia de altos niveles de humedad a 35 °C (no más del 95 %) y H₂S (no más de 100 ng/m³). Esbrí et al. (2016) exponen consideraciones importantes sobre los efectos de la temperatura, viento y humedad en las mediciones de GEM.

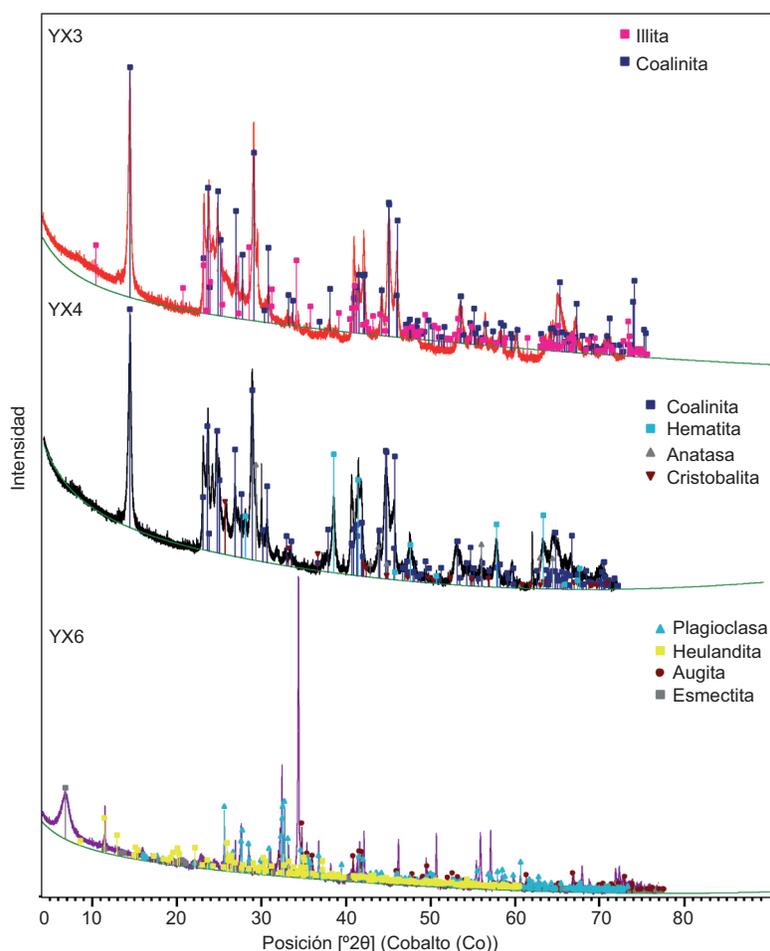


Fig. 4. Difractogramas de asociaciones mineralógicas representativas de las alteraciones hidrotermales de la zona geotérmica de Pathé (muestras YEX-3, -4, -6 del Cuadro I).

En la ZGP se llevó a cabo una campaña de medición de Hg atmosférico el año 2018, en el mes de julio (estación lluviosa), durante el cual las temperaturas durante el día oscilan entre 16 °C y 29 °C (clima semiseco semicálido con lluvias en verano). El proceso de liberación a la atmósfera del Hg gaseoso del sustrato rocoso y los suelos es altamente sensible a los cambios de temperatura; el incremento de la temperatura atmosférica propicia la liberación del Hg contenido en algunos minerales (Bagnato et al. 2015). Por esta razón fueron llevados a cabo dos monitoreos. La primera medición, para calibrar el equipo Lumex-RA 915+®, fue realizada en automóvil para estimar la distribución del GEM en toda la ZGP. Posteriormente se prospectó a pie, con el objetivo de registrar el GEM en las zonas de alteración (alrededor de las minas de caolín de Yexthó). Ambas prospecciones se llevaron durante

el mismo horario, a partir del mediodía, cuando las condiciones de alta temperatura atmosférica son ideales para la liberación de vapores de Hg. Esta metodología, basada en el equipamiento descrito, ha sido ampliamente utilizada en reconocimientos similares en todo el mundo (Higueras et al. 2014).

RESULTADOS

La ubicación de las muestras estudiadas se presenta en la **figura 2**, en la que también se aprecia la geología superficial de la ZGP (Canet et al. 2021). El **cuadro I** muestra las distintas fases minerales de las alteraciones (identificadas mediante DRX y espectroscopía SWIR), con sus correspondientes abundancias relativas (datos semicuantitativos). La caracterización mineralógica completa de cada

CUADRO I. DESCRIPCIÓN MACROSCÓPICA Y RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS MINERALÓGICOS (DRX Y ESPECTROSCOPIA SWIR) DE LAS ALTERACIONES HIDROTERMALES DE LA ZONA GEOTÉRMICA DE PATHÉ.

Muestra	Latitud	Longitud	Descripción	Mineralogía	(%)*
YEX-1	20°34'23.9"N	99°42'08.9"W	Alteración de color amarillo	esmectita	100
YEX-2	20°34'13.7"N	99°42'08.9"W	Alteración color blanco (aspecto áspero)	cuarzo feldespato K alunita caolinita	69 15 2 14
YEX-3	20°34'11.9"N	99°42'09.8"W	Alteración color blanco (tacto suave)	caolinita	>95
YEX-4	20°34'12.2"N	99°42'09.2"W	Alteración roja-blanca (relictos de textura volcánica)	anatasa cristobalita hematita caolinita	4 2 8 82
YEX-5	20°34'13.0"N	99°42'16.1"W	Alteración color blanco (con pátina roja)	cuarzo anatasa tridimita hematita caolinita esmectita	7 2 9 9 64 9
YEX-6	20°34'19.8"N	99°42'22.2"W	Veta-falla. Alteración y vetillas de calcita	plagioclasa heulandita augita esmectita	59 17 13 11
YEX-7A	20°34'20.4"N	99°42'32.7"W	Brecha con bandeado de diferentes colores	esmectita cuarzo	95 5
YEX-7C	20°34'20.4"N	99°42'32.7"W	Tefra (lapilli) con clastos alterados	plagioclasa heulandita esmectita	10 30 60
YEX-8	20°34'27.1"N	99°41'43.3"W	Vetilleo (<i>boxwork</i>) de yeso microcristalino	cuarzo plagioclasa yeso caolinita	67 5 18 10

Datos semicuantitativos de abundancia relativa, obtenidos por el método de Rietveld (1969).

Muestras YEX-2, -3, -4, -5: alteración argílica avanzada; muestras YEX-1, -6, -7A, -7B, -8: alteración argílica.

muestra por DRX y espectroscopía SWIR está disponible en el material complementario (C1). En el presente estudio, las alteraciones hidrotermales en rocas volcánicas han sido clasificadas de acuerdo con la propuesta de Gifkins et al. (2005) y considerando las proporciones de los minerales, determinándose para la ZGP dos tipos de alteración: a) argílica, y b) argílica avanzada (Fig. 5, Cuadro I).

La figura 6 muestra un compendio de la información estadística recabada por el equipo Lumex-RA 915+® durante la adquisición de GEM. En dicha figura, el gráfico de dispersión de puntos muestra que las anomalías más significativas corresponden a

las minas de caolín (entre las coordenadas 20.568°N, 99.701°W y 20.570°N, 99.702°W), lo cual es asimismo patente en la figura 7. El valor promedio obtenido es de 2.1 ng/m³, mientras que en la zona de las minas de caolín las mediciones rebasan los 27 ng/m³ (llegando hasta 36.5 ng/m³), identificándose claramente tres ubicaciones específicas con anomalías de GEM. El registro completo realizado con el Lumex-RA 915+® está disponible en el material complementario (C2).

Adicionalmente, con los mismos datos se generaron dos mapas (Fig. 7): (I) uno para la ponderación de las clases modales (Fig. 7a), definidas a partir del

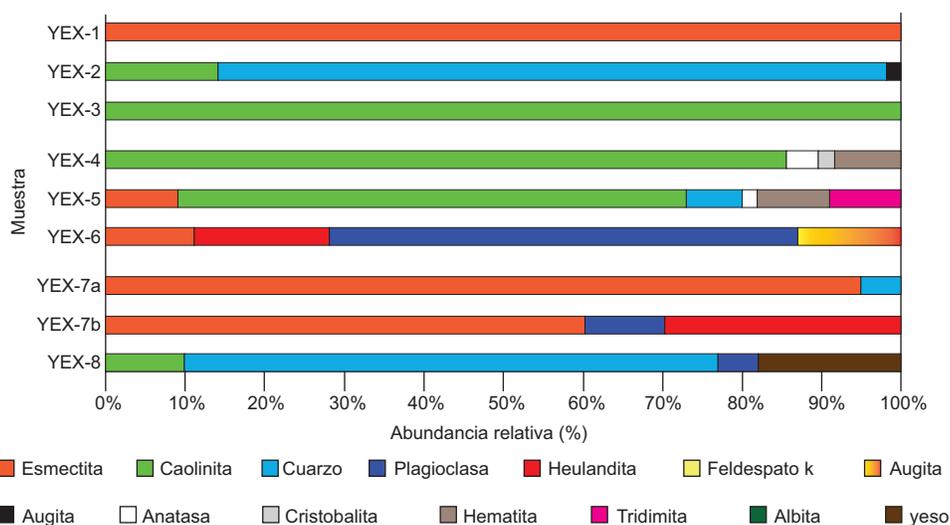


Fig. 5. Interpretación de las alteraciones hidrotermales en la zona geotérmica de Pathé a partir de las abundancias relativas de distintas fases minerales identificadas (datos semicuantitativos).

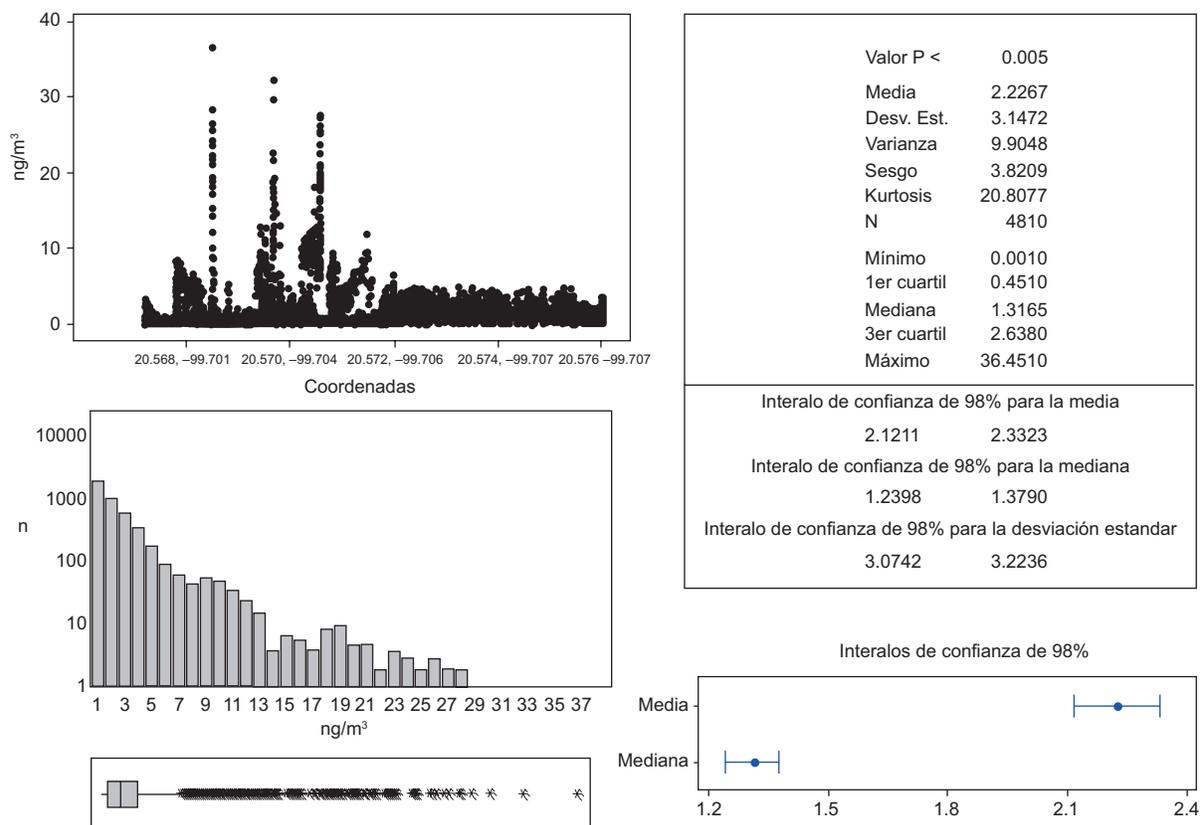


Fig. 6. Información estadística de los datos de mercurio gaseoso elemental (GEM) obtenidos en la zona de geotérmica de Pathé.

método de Jenks (1967), el cual busca reducir la varianza dentro de las clases y maximizar la diferencia entre ellas; y (II) otro de distribución de anomalías de

GEM (Fig. 7b). Para este último se aplicó el método de interpolación de mínima curvatura (software Surfer v.15), ya que se considera un interpolador apropiado

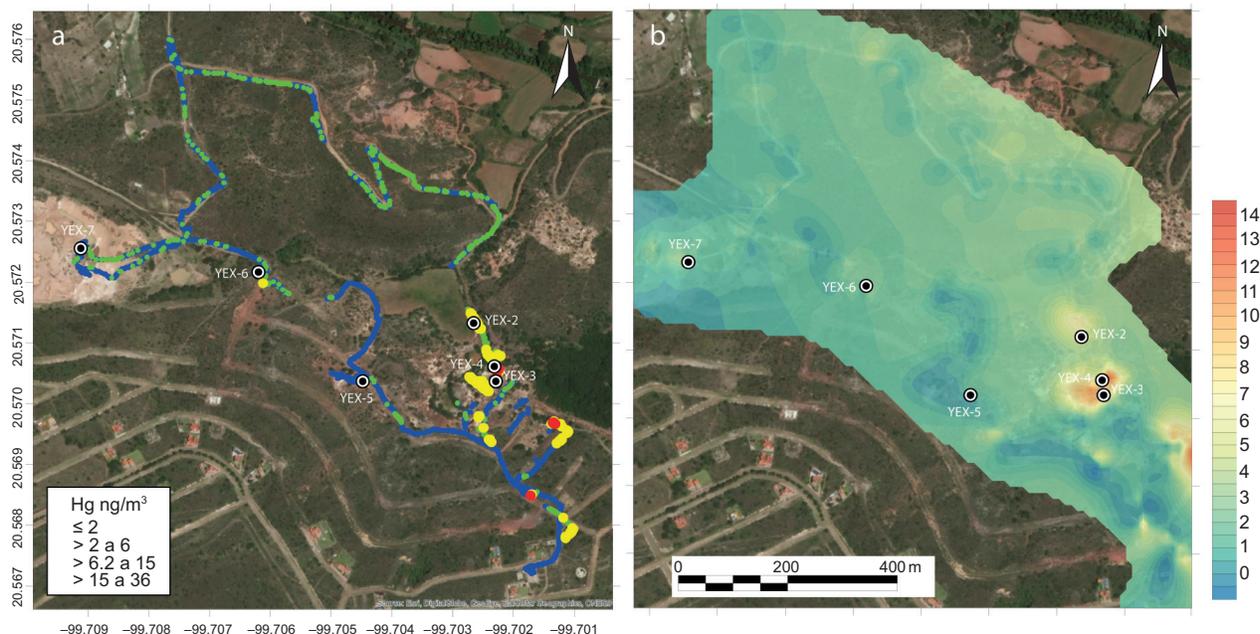


Fig. 7. Mapas de mercurio gaseoso elemental (GEM) de la zona geotérmica de Pathé: (a) recorrido del monitoreo, con los valores de Hg atmosférico agrupados en clases modales (establecidas de acuerdo al método de Jenks (1967)); (b) mapa de isovalores (configuración de las curvas realizada por el método de interpolación de mínima curvatura de Díaz Viera y Casar González (2010).

para este tipo de datos (Díaz-Viera y Casar-González 2005). En estos mapas se corrobora que las concentraciones de GEM más altas, con valores en las dos clases modales superiores ($>6.2 \text{ ng}/\text{m}^3$), corresponden a las antiguas minas de caolín y sus cercanías.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La presencia de valores elevados de Hg en las zonas de alteración argílica avanzada, donde se hallan las minas de caolín (Figs. 2 y 7; muestras YEX-2 a -5 del Cuadro I), es consistente con los resultados de Canet et al. (2019), que vislumbran, en otra zona geotérmica de la FVTM, la relación entre la alteración hidrotermal superficial de las rocas y las emisiones de GEM a la atmósfera.

En general, las zonas volcánicas, geotérmicas y de falla son propicias para las emisiones naturales de Hg, que son favorecidas por los fenómenos de circulación y ascenso de fluidos hidrotermales (Pérez-Martínez et al. 2021). En las zonas geotérmicas, la interacción agua-roca provoca la alteración de los minerales que componen las rocas; las asociaciones minerales resultantes dependen de la composición de los fluidos y las condiciones de pH y temperatura, así como de diversas propiedades

del protolito y de la razón agua/roca (Browne 1970, White y Hedenquist 1995).

Por otra parte, está ampliamente estudiada la relación intrínseca entre la cristalinidad de la caolinita y su temperatura y ambiente de formación (Fialips et al. 1998, Plançon 2001, Ishida et al. 2018). En este sentido, el alto grado de cristalinidad encontrado en las muestras de la ZGP es consistente con la formación de dicho filosilicato en un ambiente geotérmico (Mas et al. 2003) (Fig. 4).

En la ZGP, el ascenso de Hg desde las unidades volcánicas del subsuelo está claramente gobernado por la circulación hidrotermal la cual, a su vez, está controlada por las fallas (Canet et al. 2021). En particular, por su clara correspondencia espacial con las minas de caolín, las anomalías de GEM observadas pueden considerarse emisiones naturales de la zona de alteración argílica avanzada (Figs. 2 y 7), aunque para atribuir dichas emisiones a alguna fase portadora del Hg serían necesarios estudios mineralógicos de más detalle. Al tomar en cuenta que este tipo de alteración en sistemas geotérmicos es característico de zonas de condensación de vapor (González-Partida et al. 2005), se puede concluir que el Hg en la ZGP se transportó hacia la superficie principalmente como gas acarreado por la fase vapor; no se puede descartar, por lo tanto, que se siga emitiendo actualmente de la misma manera.

En términos ambientales, es importante destacar que no hay peligro en la exposición a los valores máximos de Hg en aire (de hasta 36 ng/m³) encontrados sobre las alteraciones hidrotermales de la ZGP. Es importante tener en cuenta que, de acuerdo con las directrices para la calidad del aire publicadas por la Organización Mundial de la Salud, la exposición a niveles elevados de Hg puede ser peligrosa para la salud humana en concentraciones superiores a 1000 ng/m³ (WHO 2000). De hecho, según esta misma organización, en bajas concentraciones, el Hg atmosférico no supone un peligro ni siquiera en situaciones de exposición prolongada, lo cual se corrobora en algunas áreas mineras con emisiones bajas pero persistentes.

En todo caso, es recomendable monitorear el GEM en áreas con emisiones naturales o antrópicas de Hg, para garantizar la seguridad de la comunidad y el ambiente.

Por último, se demuestra que la metodología utilizada en este estudio puede ser una herramienta efectiva, sencilla y rápida para la exploración geotérmica y minera, ya que permite identificar indirectamente ciertas áreas de alteración hidrotermal (enriquecidas naturalmente en Hg). Además, los resultados obtenidos respaldan la relación existente entre la actividad hidrotermal y la emisión de Hg, y destacan la importancia de implementar medidas de control y monitoreo adecuadas para garantizar la seguridad ambiental y la salud de la comunidad próxima.

Material complementario

La información auxiliar para ayudar a la interpretación de este artículo está disponible en: <https://www.revistascca.unam.mx/rca/MaterialSuplementario/55090-Canet-MatCom.pdf>

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a Yatzin Montiel Vargas y a Lucero Morelos Rodríguez por la información histórica del área de estudio, y a Elizabeth Hernández Álvarez por el mantenimiento y calibración del equipo de análisis. Dicho equipo fue obtenido a través del convenio Estudio geocientífico para el desarrollo geotérmico de las zonas de San Bartolomé de los Baños, Guanajuato y San Agustín del Maíz, Michoacán, firmado por la CFE y el Instituto de Geofísica de la UNAM. Gracias a Sara I. Franco por apoyar en el trabajo de campo y en la preparación de muestras. Gracias también a Claudio Amescua García y a Irene Romero Nájera por el trabajo técnico editorial.

REFERENCIAS

- Aguirre-Díaz G.J. y López-Martínez M. (2009). Geologic evolution of the Donguinyó-Huichapan caldera complex, central Mexican Volcanic Belt, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 179 (1-2), 133-148. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2008.10.013>
- Aguilera Serrano J.G. (1907). Los kaolines de la Hacienda de Yexthó. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 3, 25-33. <https://doi.org/10.18268/BSGM1907v3n1a2>
- Bagnato E., Aiuppa A., Parello F., Calabrese S., D'Alessandro W., Mather T.A., McGonigle A.J.S., Pyle D.M. y Wängberg I. (2007). Degassing of gaseous (elemental and reactive) and particulate mercury from Mount Etna volcano (Southern Italy). *Atmospheric Environment* 41 (35), 7377-7388. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.05.060>
- Bagnato E., Tamburello G., Avaró G., Martínez-Cruz M., Enrico M., Fu X., Sprovieri M. y Sonke J.E. (2015). Mercury fluxes from volcanic and geothermal sources: An update. *Geological Society, London, Special Publications* 410 (1), 263-285. <https://doi.org/10.1144/SP410.2>
- Browne P.R.L. (1970). Hydrothermal alteration as an aid in investigating geothermal fields. *Geothermics* 2, 564-570. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(70\)90057-X](https://doi.org/10.1016/0375-6505(70)90057-X)
- Burkart J. (1836). *Aufenthalt und Reisen in Mexico in den Jahren 1825 bis 1834; Bemerkungen über Land, Produkte, Leben und Sitten der Einwohner und Beobachtungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Geognosie, Bergbaukunde, Meteorologie, Geographie*. Verlag Schweizerbarth, Stuttgart, Alemania, 392 pp.
- Canet C., Jiménez-Franco A., Sundblad K., Morton O., Martínez-Coronado A. y García-Alonso, D. (2019). Hg anomalies in air and related bedrock in the Aocolulco geothermal field, Mexico. *Goldschmidt 2019*, Barcelona, España. 8-23 de agosto, 2019. Resumen 426.
- Canet C., Franco S.I., Morelos-Rodríguez L., Rajabi A. y Núñez-Useche F. (2021). Apunte geológico y revisión histórica de la zona geotérmica de Pathé, Hidalgo. *Geofísica Internacional* 60 (3), 258-279. <https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.2021.60.3.2130>
- Carrillo Martínez M. (1998). Normal faulting in the Pathé geothermal area, Central Mexico. *Geofísica Internacional* 37 (2), 103-111. <https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.1998.37.2.399>
- Carrillo-Martínez M. (2000). *Geología de la Hoja 14Q-e(7) Zimapán, Estados de Hidalgo y Querétaro*. Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Carta geológica de México, serie 1:100,000, map explanations, 33 pp.

- Clark R.N., Swayze G.A., Wise R.A., Livo K.E., Hoefen T.M., Kokaly R.F. y Sutley S.J. (2007). USGS Digital Spectral Library splib06a, USGS Digital Data Series, 231 [en línea] <http://speclab.cr.usgs.gov>
- Díaz-Viera M. y Casar-González R. (2005). Stochastic simulation of complex dependency pattern of petrophysical properties using T-copulas. GIS and Spatial Analysis – Memorias. 2005 Annual Conference of the International Association for Mathematical Geology, Toronto, Canadá, 21-25 de agosto, 2005.
- Esbrí J.M., Martínez-Coronado A. y Higuera P. (2016). Temporal variations in gaseous elemental mercury at a contaminated site: Main factors affecting nocturnal maxima in daily cycles. *Atmospheric Environment* 125, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.064>
- Ferriz H. y Mahood G.A. (1986). Volcanismo riolítico en el eje neo volcánico mexicano. *Geofísica Internacional* 25, 117-156. <https://doi.org/10.22201/igeof.00167169p.1986.25.1.803>
- Fialips C.-I., Petit S., Decarreau A. y Beaufort D. (1998). Effects of temperature and pH on the kaolinite crystallinity. *Mineralogical Magazine* 62A (1), 452-453.
- Fu X., Feng X., Qiu G., Shang L. y Zhang H. (2011). Speciated atmospheric mercury and its potential source in Guiyang, China. *Atmospheric Environment* 45 (25), 4205-4212. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.05.012>
- Gifkins C., Herrmann W. y Large R. (2005). Altered volcanic rocks; a guide to description and interpretation. *Economic Geology* 100 (8), 1664-1665. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.100.8.1664>
- González-Partida E., Carrillo-Chávez A., Levresse G., Tello-Hinojosa E., Venegas-Salgado S., Ramírez-Silva G., Pal-Verma M., Tritlla J. y Camprubi A. (2005). Hydrogeochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico. *Applied Geochemistry* 20, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.07.006>
- González-Ruiz L.E., González-Partida E., Garduño-Monroy V.H., Martínez L., Pironon J., Díaz-Carreno E.H., Yáñez-Dávila D., Romero-Rojas W. y Romero-Rojas M.C. (2015). Distribución de anomalías geotérmicas en México: Una guía útil en la prospección geotérmica. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica* [en línea]. https://riiit.com.mx/apps/site/files/anomalias_geotrmicas_v1.pdf
- Higuera P., Oyarzun R., Kotnik J., Esbrí J.M., Martínez-Coronado A., Horvat M., López-Berdonces M.A., Llanos W., Vaselli O., Nisi B., Mashyanov N., Ryzov V., Spiric Z., Panichev N., McCrindle R., Feng X., Fu X., Lillo J., Loredó J., García M.E., Alfonso P., Villegas K., Palacios S., Oyarzún J., Maturana H., Contreras F., Adams M., Ribeiro-Guevara S., Niecenski L.F., Giammanco S. y Huremović J. (2014). A compilation of field surveys on gaseous elemental mercury (GEM) from contrasting environmental settings in Europe, South America, South Africa and China: Separating fads from facts. *Environmental Geochemistry and Health* 36 (4), 713-734. <https://doi.org/10.1007/s10653-013-9591-2>
- Hiriart Le Bert G. (2011). Evaluación de la energía geotérmica en México. Inter-American Development Bank, México D.F., México, 164 pp.
- Ishida D.A., Vieira-Coelho A.C., Melfi A.J., Lucas Y., Camargo J.P.B. y Montes C.R. (2018). Influence of pedogenetic processes on the validity of kaolinite crystallinity indices: A case study of an Amazonian Ferralsol-Podzol soil system with white kaolin. *Applied Clay Science* 162, 435-442. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.025>
- Jenks G.F. (1967). The data model concept in statistical mapping. *International Yearbook of Cartography* 7 (1), 186-190.
- Mas A., Patrier P., Beaufort D. y Genter A. (2003). Clay-mineral signatures of fossil and active hydrothermal circulations in the geothermal system of the Lamentin Plain, Martinique. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 124 (3-4), 195-218. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(03\)00044-1](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(03)00044-1)
- 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>
- Nichols C.R. (1970). The geology and geochemistry of the Pathé geothermal zone, Hidalgo, Mexico. Tesis Doctoral. The University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, EUA, 178 pp.
- Nriagu J. y Becker C. (2003). Volcanic emissions of mercury to the atmosphere: Global and regional inventories. *Science of the Total Environment* 304, 3-12. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00552-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00552-1)
- Ordaz Méndez C.A., Flores Armenta M. y Ramírez Silva G. (2011). Potencial geotérmico de la República Mexicana. *Geotermia* 24 (1), 50-58.
- Pérez-Martínez I., Villanueva-Estrada R.E., García-Martínez R., Rodríguez-Díaz A. y Canet C. (2021). Anomalías y mecanismos de transporte de mercurio en un sistema hidrotermal asociado a fallas normales en Araró, Michoacán (occidente de México). *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 38, 86-99. <https://doi.org/10.22201/cgeo.20072902e.2021.2.1596>
- Pirrone N., Cinnirella S., Feng X., Finkelman R.B., Friedli H.R., Leaner J., Mason R., Mukherjee A.B., Stracher G.B., Streets D.G. y Telmer K. (2010). Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmospheric Chemistry and Physics*

- 10 (13), 5951-5964. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5951-2010>
- Plançon A. (2001). Order-disorder in clay mineral structures. *Clay Minerals* 36, 1-14. <https://doi.org/10.1180/000985501547286>
- Rietveld H.M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- Schiavo B., Morton-Bermea O., Salgado-Martinez E., Arellano J. y Hernández-Álvarez E. (2020). Estimates of mercury flux and temporal variability of Hg/SO₂ ratio in the plume of Popocatepetl volcano (Mexico). *Journal of South American Earth Sciences* 101, 102614. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102614>
- SGM (2007). Tequisquiapan F14-C67, carta geológico-minera 1:50,000. Servicio Geológico Mexicano, Pachuca, Hidalgo, 1 mapa.
- Sholupov S., Pogarev S., Ryzhov V., Mashyanov N. y Stroganov A. (2004). Zeeman atomic absorption spectrometer RA-915+ for direct determination of mercury in air and complex matrix samples. *Fuel Processing Technology* 85, 473-485. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.11.003>
- SII (1994). SWIR spectral mineral identification system and spectral database SPECMINTM, vol. II. Spectral International Inc., Integrated Spectronics, Colorado, EUA.
- Suter M. (2016). Early 19th century geologic studies of the Zimapán Region, central Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 68 (2), 215-230. <https://doi.org/10.18268/BSGM2016v68n2a4>
- Suter M., Martínez M.C., Martínez M.L. y Farrar E. (1995). The Aljibes half-graben —Active extension at the boundary between the trans-Mexican volcanic belt and the Basin and Range Province, Mexico. *Geological Society of America Bulletin* 107 (6), 627-641. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1995\)107%3C0627:TAHGAE%3E2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1995)107%3C0627:TAHGAE%3E2.3.CO;2)
- Thompson A.J.B. y Thompson F.J.H. (1996). Atlas of alteration: a field and petrographic guide to hydrothermal alteration minerals. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Columbia Británica, Canadá, 120 pp.
- Thompson A.J.B. Hauff P.L. y Robitaille A.J. (1999). Alteration mapping in exploration: application of Short-Wave Infrared (SWIR) Spectroscopy. *SEG Discovery* (39), 1-27. <https://doi.org/10.5382/SEG-news.1999-39.fea>
- Varekamp J.C. y Buseck P.R. (1986). Global mercury flux from volcanic and geothermal sources. *Applied Geochemistry* 1 (1), 65-73. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(86\)90038-7](https://doi.org/10.1016/0883-2927(86)90038-7)
- White N.C. y Hedenquist J.W. (1995). Epithermal gold deposits: styles, characteristics and exploration. *Society of Economic Geology Newsletter* 23, 9-13. <https://doi.org/10.5382/SEGnews.1995-23.fea>
- WHO (2000). Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications European Series 91. World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, Dinamarca, 288 pp.
- Wright-Carr D.C. (2005). Lengua, cultura e historia de los otomíes. *Arqueología Mexicana* 13 (73), 26-29.