



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

**SILICATOS DE AMONIO COMO GUÍAS
DE PROSPECCIÓN GEOTÉRMICA: CASO DEL CAMPO
DE ACOCULCO, EDO. DE PUEBLA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO GEÓLOGO**

**PRESENTA:
MARCELO GODEFROY RODRÍGUEZ**

**ASESOR:
CARLES CANET MIQUEL**



MÉXICO D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

SILICATOS DE AMONIO COMO GUÍAS DE PROSPECCIÓN GEOTÉRMICA: CASO DEL CAMPO DE ACOCULCO, EDO. DE PUEBLA

Resumen: Dos silicatos de amonio (NH_4^+) (Buddingtonita y Tobelita, *lato sensu*) del campo geotérmico de Aocolco (muestras provenientes del Pozo EAC-1) fueron analizadas por petrografía, difracción de rayos x, espectroscopia de infrarrojo (SWIR, por sus siglas en inglés), análisis térmico diferencial (ADT) y microsonda electrónica (EPMA, por sus siglas en inglés) con fines de hacer una caracterización y conocer la relación con el sistema geotérmico y el amonio en la estructura de estos silicatos. El amonio en dichos silicatos está relacionado a la circulación de fluidos hidrotermales; la fuente del amonio la constituye las rocas cretácicas sedimentarias ricas en materia orgánica. Las asociaciones minerales de las muestras del pozo EAC-1 junto con estudios de microtermometría en esquirlas de cuarzo y calcita permiten diferenciar dos sistemas hidrotermales uno somero (sistema geotérmico) de bajas salinidades y temperaturas de homogenización (1-5%EqNaCl y 140-200°C) con una asociación tobelita-buddingtonita-caolinita-esmectita y otro profundo (sistema skarn) de altas salinidades y altas temperaturas de homogenización (16-19.3%EqNaCl y 200-250°C) con una asociación de epidota-calcita-clorita. La buddingtonita se encuentra en la parte más profunda del sistema hidrotermal somero (sistema geotérmico) y a la tobelita en las partes más someras. Lo anterior sugiere que la distribución de dichas fases se encuentra controlada por la temperatura imperante al momento de su génesis, siendo la buddingtonita estable a mayores temperaturas (por lo tanto profundidades) con respecto a la tobelita.

Abstract: *Two ammonium (NH_4^+) silicates (Buddintonite and Tobelite, sensu lato) of the Aocolco, Geothermal field, Puebla, central Mexico where studied by means of petrography, X-ray diffraction, short wave spectroscopy (SWIR), thermal differential analysis (TDA) and electron microprobe analyzer (EPMA) in order to characterize such silicates and establish a relation between the geological frame and the presence of ammonium in such silicates. In this work the relation between the presence of ammonium and action of hydrothermal fluids was proven to be existent, the cretaceous sedimentary basement rocks serve as a source for nitrogen in the top most part. Mineral associations with microthermometry studies made in calcite and quartz chips suggest two hydrothermal systems: One shallow (also referred as a geothermal system) of low temperature (140-200°C), low salinities (1-5%EqNaCl) and a tobelite-buddingtonite-caolinite-esmectite association and another deep system (also referred as skarn) with high temperatures (200-250°C), high salinities (16-19.3%EqNaCl) and an epidote-calcite-chlorite association. Buddingtonite is restricted within the bottom of the shallow system (geothermal system) while tobelite is in the upper parts, this distribution suggest that the main control of the genesis of these silicates is temperature. This implies that Buddingtonite is the most stable in higher temperatures (therefore deeper levels) than tobelite.*

1. Introducción y antecedentes

1.1. Objetivos

1.2. Localización del área de estudio

1.3. Marco Geológico

1.3.1 Secuencia volcánica de Acoculco

1.3.2. Interés geotérmico

1.4. Mineralogía de la Buddingtonita y la Tobelita

1.4.1 Buddingtonita

1.4.2 Tobelita

1.4.3 Criterios de Identificación

1.4.4 Estabilidad mineral y ambientes geológicos

2. Metodología (Métodos cualitativos y cuantitativos)

2.1. Naturaleza de las muestras (Núcleos/Esquirlas) y observaciones macroscópicas

2.2. Microscopía óptica

2.3. Difracción de rayos X

2.3.1 Preparación de muestras para difracción

2.3.2 Método de Rietveld

2.4. Espectroscopia infrarroja de reflexión

2.4.1 Tratamiento e interpretación de los espectros y cualidades del equipo

2.4.2 Cuantificación con curva de calibración (Ley de Beer y Lambert)

2.5. Análisis Térmico Analítico

2.5.1 Equipo, condiciones y muestras

2.6. Microscopía electrónica de barrido y análisis por microsonda electrónica

- 2.6.1 Espectrómetros longitud de onda dispersada (WDS, por sus singlas en inglés) y energía dispersada (EDS, por sus siglas en inglés)*
- 2.6.2 Preparación de las muestras y equipo*

3. Resultados

3.1 Petrografía de rocas y alteraciones

3.2 Difracción de Rayos X: Análisis cualitativos y semicuantitativos

- 3.2.1 Identificación de fases minerales*
- 3.2.2 Caracterización de la illita amónica*
- 3.2.4 Caracterización de la buddingtonita*

3.3 Espectroscopia SWIR: Identificación de rasgos de absorción característicos y cuantificación por la ley de Beer y Lambert.

3.4 Análisis Térmico Analítico

3.5 Microscopía electrónica de barrido y análisis por microsonda electrónica: Análisis semicuantitativos y mapeos composicionales

4. Discusión

4.1 Contexto Geológico-Geotérmico de la Buddingtonita y la Tobelita

4.2 Técnicas para cuantificar el amonio en ambos silicatos de amonio

4.3 Relación del amonio con la temperatura

4.4 Origen de la Buddingtonita y Tobelita

5. Conclusiones

Bibliografía

Anexo

1.-Introducción y Antecedentes

1.1 Objetivos

Proponer criterios de exploración para detectar actividad hidrotermal con fines de ubicar campos geotérmicos activos mediante la caracterización de dos fases minerales de amonio (NH_4^+), buddingtonita y tobelita, a través de distintas metodologías, tales como espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X.

Usar a dichas fases como indicadores cualitativos térmicos y de circulación de fluidos hidrotermales en el campo geotérmico prospectivo de Acoculco, Puebla.

Contextualizar la presencia de dichas fases dentro del marco geológico local y proponer una hipótesis sobre su origen.

1.2 Localización del área de estudio

La caldera de Acoculco se localiza a 130 km al NE de la Ciudad de México, dentro del Estado de Puebla, municipio de Chignahuapan. Se localiza en la provincia fisiográfica definida como el Eje Neovolcánico Transmexicano **ENT** (Lugo-Hubp, 1990), la cual se caracteriza por vulcanismo del Mioceno al reciente asociado a la subducción de la Placa de Cocos debajo de la Placa Norte-Americana (Ferrari *et al.*, 1999). En la figura 1 se muestra la geometría y localización de la caldera junto con las unidades litológicas que afloran en el área.

1.3 Marco Geológico

La estructura semicircular de 13 km de diámetro que comprende la Caldera de Acoculco se encuentra circundada por otra caldera mayor, de 34 km de diámetro, conocida como la Caldera de Tulancingo. Por ello se habla de un sistema anidado de calderas conocido como Tulancingo-Acoculco (Lopez-Hernandez *et al.*, 2006). Esta localidad constituye un proyecto de un campo geotérmico debido principalmente a la presencia de manifestaciones de actividad hidrotermal. Es por ello que *Comisión Federal de Electricidad* (CFE) comienza las labores de exploración en 1986 y en el año de 1994 decide perforar el pozo EAC-1, que a la profundidad de 1600 m registra temperaturas de 307° C, lo que pone a este campo en una posición atractiva para su futura producción.

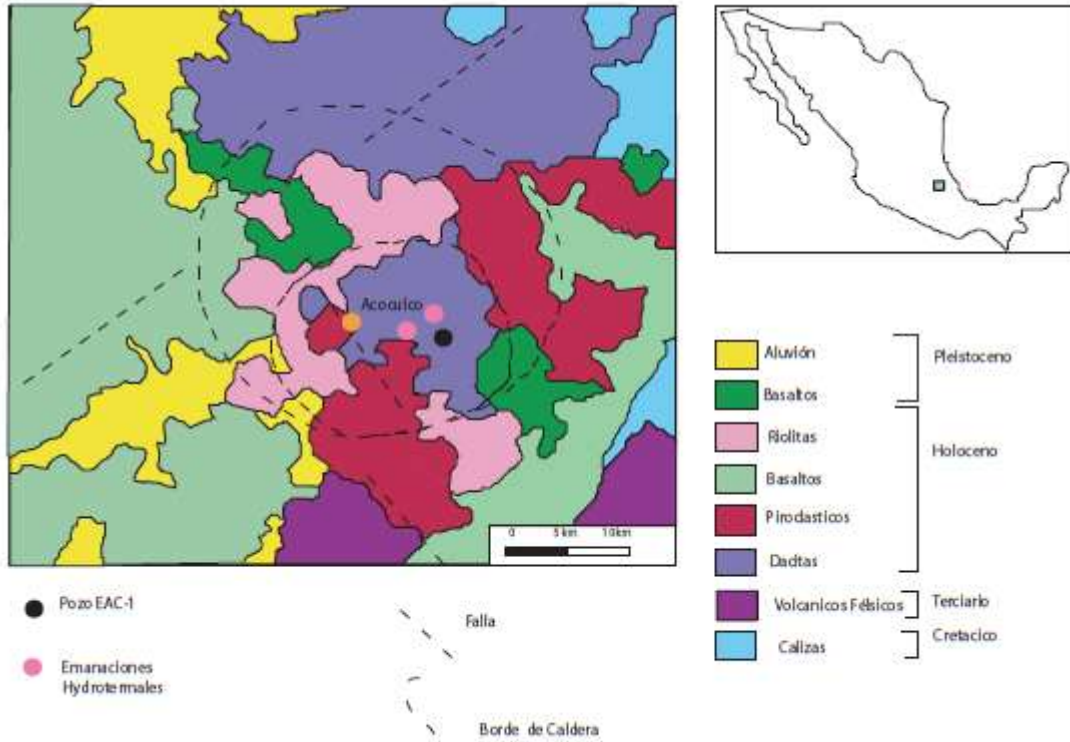


Fig. 1 Localización y mapa geológico simplificado del área de estudio (modificado de López-Hernández et al., 2009 y Canet et al., 2010). Se observa la posición relativa de las unidades litológicas y las estructuras mayores, como son las fallas inferidas por métodos geofísicos (López-Hernández et al., 2009), así como las calderas anidadas de Tulancingo (externa) y de Acapulco (interna).

1.3.1 Secuencia volcánica de Acapulco

El área de Acapulco comprende una secuencia de rocas magmáticas pliocénicas (3 Ma) a Holocénicas que sobreyacen un basamento sedimentario del Cretácico. Las series sedimentarias del basamento consisten, de base a cima, en las siguientes unidades: (a) Formación Tamaulipas Superior e Inferior (Barremiano y Albiano-Cenomaniano, respectivamente), las cuales constan de calcarenitas y calcilitas, con espesores aproximados de 100 y 150 m, respectivamente, (b) Caliza Orizaba (Albiano-Cenomaniano), que es un cuerpo carbonatado arrecifal de extensión limitada y geometría irregular, con un espesor que varía entre los 350 a 400 m, (c) Formación Guzmantla-Maltrata (Cenomaniano-Conaciario), que consta de una unidad de calcarenitas con calizas arcillosas e intercalaciones de margas y lutitas arenosas, con espesores que varían entre 50 y 70m (Morales y Garduño, 1984); esta última es rica

en materia orgánica y probablemente haya servido como una fuente potencial de amonio.

Por encima de estas rocas yace discordantemente una secuencia volcánica de aproximadamente 900 m de potencia que se encuentra íntimamente relacionada a la formación de las calderas, localmente cubierta por depósitos aluviales. La totalidad de dicha secuencia fue cortada por el sondeo exploratorio EAC-1.

Se describen a continuación los episodios magmáticos por orden cronológico, de acuerdo a estudios petrológicos, volcanológicos y dataciones por K-Ar realizadas por López-Hernández *et al.* (2004).

El primer episodio volcánico que forma parte de la secuencia de la caldera de Acoculco fue la expulsión de lavas riodacíticas (Riodacita Las Minas). Este vulcanismo, junto con la expulsión de flujos piroclásticos (Ignimbrita Los Azufres), causó el colapso de la Caldera de Tulancingo hace 3 Ma. Al mismo tiempo, al norte de la caldera se acumularon flujos de lavas andesíticas y se emplazaron domos de composición dacítica a riolítica, mismos que no se detectaron en el pozo EAC-1 por su extensión limitada. La secuencia que evidencia el primer episodio volcánico cuenta con un espesor de 600 m.

La actividad volcánica se interrumpió durante un lapso aproximado de 1 Ma y los procesos erosivos denudaron parte de las rocas volcánicas de la caldera de Acoculco, dejando así depósitos continentales, de tipo aluvial y lacustre.

La primera manifestación de magmatismo posterior a este cese produjo las siguientes unidades: (a) Riolita Tres Cabezas, (b) Dacita Cruz Colorada, (c) Basalto Cuautelolulco, y (d) Ignimbrita Acoculco. La edad de estas unidades va de los 1.8 a los 0.24 Ma. Toda la secuencia se encuentra relacionada íntimamente con el colapso de la caldera de Acoculco, y en términos generales se puede describir como una secuencia de aproximadamente 300 m de espesor que se compone de derrames de lavas félsicas a máficas y flujos piroclásticos (López-Hernández *et al.*, 2004).

1.3.2. Interés geotérmico

La reciente actividad magmática (Plioceno-Pleistoceno) de Aocolco se manifiesta hoy en día en forma de emanaciones de aguas ácidas ricas en (SO_4^{-2}) con temperaturas de 12° a 25° C, y con burbujeo de gases, como son CO_2 , N_2 , He, CH_4 y Ar, que han motivado la exploración geotérmica en la caldera, e incluso han servido como guías para situar los sondeos. Sin embargo, no hay evidencias superficiales de las fallas o fracturas que controlen el ascenso de dichas emanaciones. Según López y Castillo (1997) la permeabilidad en las rocas de la caldera se encuentra determinada por fallas sepultadas con orientaciones NO-SE y NE-SO, de edad posterior al plegamiento de la Sierra Madre Oriental, mismas que permitieron el ascenso del magma para formar las estructuras volcánicas que hoy conforman la Caldera de Tulancingo-Aocolco. El trazado de estas fallas regionales se ha inferido mediante la interpretación de mapas gravimétricos de anomalías de Bouger tratados por segunda derivada vertical y estudios de magnometría aérea (López y Castillo, 1997).

A pesar de los estudios realizados en la zona y de algunos resultados positivos, su capacidad productora es aún cuestionable, principalmente por la falta de permeabilidad, provocada entre otros aspecto por los cambios de pH en los fluidos del campo que generan una precipitación de minerales secundarios (zeolitas, illita, caolinita, esmectitas y cuarzo). Valorar la efectividad del sistema como yacimiento dependerá de encontrar sistemas de fallas o fracturas bien definidos que controlen la permeabilidad y de encontrar intervalos de pH estable que no precipiten minerales secundarios.

El sistema hidrotermal se puede dividir, según las alteraciones observadas en los sondeos en: (a) un skarn cálcico asociado a una intrusión granítica del Cretácico, hallado aproximadamente a 1,600 m de profundidad en el pozo EAC-1, con una alteración de epidota-calcita-clorita, y (b) una parte somera, con alteración argílica pervasiva, que alberga al sistema hidrotermal activo y se sitúa desde los 300 m de profundidad hasta la superficie, con una asociación de tobelita-buddingtonita-caolinita-esmectita (Canet *et al.*, 2010).

Los estudio microtermométricos de inclusiones fluidas realizados por González-Partida (2004) y López-Hernández *et al.* (2006) en cristales de calcita y cuarzo neoformados sugieren que el intervalo productivo se presenta a partir de la profundidad del skarn, con un gradiente promedio de 0.11°C/m y una temperatura de fondo de 307° C (López-Hernández *et al.*, 2006).

En la tabla 1 se observa el aumento de la temperatura de homogenización con la profundidad, lo que coloca a los últimos 900 m como un intervalo productivo (de

1100 a 2000 m). Además el cambio en la salinidad del sistema refleja la existencia de dos salmueras diferentes, una asociada al fenómeno de skarnificación (en 1400 y 2000 m), y la segunda asociada a un proceso hidrotermal somero (de 0 a 1400 m).

Tabla 1. Resumen del estudio microtermométrico de inclusiones fluidas realizado por González-Partida (2008) en muestras del pozo de exploración EAC-1 (ubicación el Fig. 1).

Profundidad (m)	Mineral	Th (°C)		Salinidad (% Eq. NaCl)	Fases
		rango	Promedio		
100	Ca	103-131	113	-	L+V
200	Ca	141-152	145	-	L+V
400	Ca	122-170	144	1.57	L+V
501	Qz	150-180	166	1.23	L+V
605	Qz	147-152	149	1.05	L+V
701	Qz	145-153	149	1.23	L+V
710	Ca	153-166	155	1.23	L+V
801	Qz	134-158	152	1.23	L+V
803	Ca	139-258	201	0.18	L+V
901	Qz	160-188	174	1.74	L+V
1100	Ca	214-217	215	0.18	L+V
1110	Ca	189-220	208	2.2	L+V
1201	Qz	190-230	210	1.7	L+V
1400	Ca	205-250	223	16	L+V
1401	Ca	202-227	219	16.9	L+V
1500	Ca	216-236	226	16.9	L+V
1500	Ca	245-255	250	3.5	L+V
1600	Ca	240-268	252	16.6	L+V
1605	Qz	280-305	286	6.4	L+V
1690	Qz	260-308	282	7.8	L+V
1700	Qz	270-303	284	0.35	L+V
1801	Qz	280-289	283	0.71	L+V
2000	Qz	270-335	307	3.0	S+L+V

Abreviaturas: *Th*, Temperatura de homogenización; *L*, Líquido; *V*, Vapor; *S*, Sólido;
Minerales: *Ca*, calcita; *Qz*, cuarzo.

Así pues, los estudios de inclusiones fluidas realizados en el pozo EAC-1 permitieron diferenciar un sistema geotérmico relativamente somero y un sistema de

skarn profundo, con salinidades de 0.76-7 % y temperaturas de homogenización de 250-286° C para el primero, y de 17-36 % y de 250-307° C para el segundo (González-Partida, 2008).

1.4 Mineralogía de la Buddingtonita y La Tobelita

La buddingtonita y la tobelita son silicatos que contienen en su estructura cristalina iones de amonio (NH_4^+), los cuales remplazan a cationes monovalentes de gran radio iónico, como el potasio y el sodio, en series isomorfas con feldespato potásico e illita, respectivamente. Típicamente el amonio se relaciona directamente con materia orgánica en rocas como lutitas ricas en aceite (biopelitas y pizarras bituminosas) y en formaciones con carbón; sin embargo, también es posible encontrar fases minerales ricas en amonio en rocas ígneas y metamórficas (Krhon *et al.*, 1993).

El origen de las fases minerales caracterizadas en este estudio está relacionado a la alteración provocada por un fluido hidrotermal ascendente, a temperatura relativamente elevada (150° a 200°C), que afecta a las rocas volcánicas predominantemente ácidas de la secuencia de la caldera de Acozulco. El origen del amonio se halla en la secuencia sedimentaria mesozoica, del basamento, las cuales incluyen series muy ricas en materia orgánica de la Formación Guzmantla-Maltrata (Canet *et al.*, 2010).

1.4.1. Buddingtonita

La buddingtonita $(\text{NH}_4)\text{AlSi}_3\text{O}_8$ es un feldespato de amonio anhidro, donde ha ocurrido una sustitución total del ión amonio por el potasio (Erd *et al.*, 1965). La localidad tipo se encuentra en la mina de Sulfur Bank, en California, al oeste de los Estados Unidos. Este mineral debe su nombre al petrólogo estadounidense Arthur Francis Buddington.

Existen otras localidades, como las minas de McLaughlin e Ivanhoe, también en California, EUA (Krohn *et al.*, 1993). De acuerdo con estudios de microscopía electrónica, en dichas localidades la buddingtonita es un producto tardío en la secuencia de mineralización, e incluso manifiesta varios periodos de disolución y recristalización (Altaner *et al.*, 1988).

1.4.2. Tobelita

La tobelita $(\text{NH}_4)\text{Al}_2(\text{Si}_3,\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ corresponde cristaloquímicamente a una illita en la que el potasio ha sido reemplazado totalmente por amonio. Este mineral arcilloso fue reportado por primera vez en Japón en un banco de materiales para alfarería en la localidad de Ohgidani. Posteriormente fue hallado en Tobe, localidad de la que deriva su nombre, donde se halla en tobas riolíticas y en andesitas con biotita, alteradas por la acción de fluidos hidrotermales (Sucha *et al.*, 1998). Existen, además, otras localidades de illitas amónicas en el Oeste de los Cárpatos, en Rumania (Sucha *et al.*, 1994), el yacimiento Pan de Azúcar, en Argentina (Godeas *et al.*, 2006), y las minas de Au-Hg de Ivanhoe y McLaughlin en California, EUA (Krhon *et al.*, 1993).

La tobellita también se encuentra en algunas rocas sedimentarias, principalmente en lutitas carbonosas. En las cuencas de Santa María y San Joaquín, en California, EUA, se han reportado illitas amónicas asociadas a la maduración de materia orgánica en lutitas, a temperaturas de $\sim 200^\circ \text{C}$ (Compton *et al.*, 1991). Por otra parte, en las metapelitas de la Cuenca carbonífera del Douro-Beira, en el norte de Portugal, se reportan illitas con contenidos de amonio que varían de un 0.4-0.95 wt. % (Nieto, 2002).

1.4.3 Criterios de Identificación

Tanto la buddingtonita como la tobelita se encuentran en muestras de grano fino y sus propiedades ópticas no ayudan a distinguirlas de otros silicatos. Es por ello que en este trabajo se resalta la importancia de técnicas como la espectroscopia de infrarrojo y la difracción de rayos X como herramientas vitales en la identificación y caracterización de estos silicatos.

Debido a estas dificultades la identificación de ambos silicatos se restringe principalmente a ensayos realizados con espectrómetros que trabajan en la región del infrarrojo (con longitudes de onda de 0.78 a 100 μm) y a la difracción de rayos X. La espectrometría de infrarrojo ha probado ser altamente efectiva ya que con tan sólo irradiar la muestra con un haz de luz infrarroja y esperar unos segundos se puede obtener un espectro de reflexión que permite identificar a la fase en cuestión, sin ninguna clase de preparación previa. Por otra parte, la difracción de rayos X permite detectar cambios en la estructura cristalina derivados del enriquecimiento en el ión amonio, con lo que se permite identificar a la fase, y además, si la pureza de la muestra lo permite, hacer una semi-cuantificación de su composición química (Sucha *et al.*, 1994 y Erd *et al.*, 1965).

Algunos criterios para la identificación de la tobelita o illita amónica (dependiendo del contenido de amonio) propuestos por Juster *et al.* (1987), basados en diversas técnicas analíticas se resumen en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Criterios experimentales y analíticos para la identificación de la tobelita (Juster *et al.*, 1987). Las bandas se refieren a la longitud de onda en el espectro del infrarrojo (Ostrooumov, 2007).

Técnica	Criterio
Difracción de Rayos X (DRX)	Espaciado basal de 10.15Å
	Relación (I ₀₀₁ :I ₀₀₂ :I ₀₀₃ =4:1:1)
Espectrometría de Infrarrojo (SWIR)	Bandas en (1430, y 3000-3400 cm ⁻¹)
Análisis Térmico Diferencial (ATD)	Liberación de amonio*

*La liberación de amonio por calentamiento está en un rango de 500 a 650° C, dependiendo la cristalinidad (Higashi, 1982 y Tomita, 1990).

La identificación de la buddingtonita se realiza a partir de análisis de difracción y de espectrometría de infrarrojo (Canet *et al.*, 2010). Erd *et al.* (1965) reportan cambios en los patrones de difracción en los picos de la buddingtonita, siendo el d₁₀₁ el más característico, variando de 4.33Å para la buddingtonita a 4.24Å para la sanidina (feldespato potásico). Por otra parte, la respuesta del par N-H en el infrarrojo confirman el contenido de este ión (Thompson, 1999).

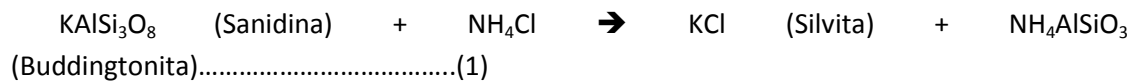
1.4.4 Condiciones de Estabilidad y Ambientes Geológicos

La temperatura a la que se reporta la cristalización de la tobelita en muestras preparadas sintéticamente es de 300°C en análisis realizados por Sucha (1998). Por otra parte, en el campo de Ohaaki en Nueva Zelanda la tobelita y la buddingtonita fueron reportadas en las partes más someras del sistema, asociadas a isoterms entre 200° y 250°C (Yang *et al.*, 2001). Nieto (2002) describió illitas amónicas y potásicas en metapelitas con bajo grado de metamorfismo, a temperaturas de ~300° C, según datos de reflectancia de vitrinita en carbón asociado a dichos sedimentos.

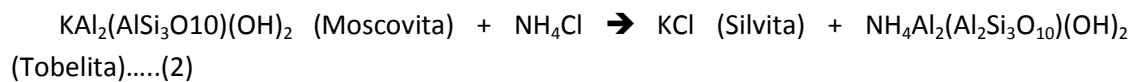
Las condiciones químicas en las que cristalizan dichas fases son variables, habiéndose reportado illitas amónicas en depósitos sedimentarios exhalativos con condiciones reductoras en Yukón, Canadá (Williams *et al.*, 1987). En sistemas

hidrotermales las asociaciones con alunita amónica sugieren un ambiente ácido con circulación de fluidos hidrotermales (Krhon *et al.*, 1993).

Hovis *et al.* (2004) establecieron las entalpías de formación de la buddingtonita y la tobelita, usando estándares y midiendo la entalpia de las reacciones con calorimetría de solución.



$$H_{\text{bdd}} = 562\text{-}566 \text{ (kJ/mol)}$$



$$H_{\text{Tob}} = 896\text{-}904 \text{ (kJ/mol)}$$

Las entalpias se obtienen de las reacciones (1) y (2) con la ecuación:

$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

Para todos los ambientes geológicos, en ambos silicatos hay una relación con fluidos corticales enriquecidos en amonio, el cual a su vez está relacionado directa o indirectamente con materia orgánica. La movilización del amonio puede ser por fluidos diagenéticos, metamórficos o hidrotermales (Beate *et al.*, 2005).

Tabla 3. Propiedades cristalográficas, físicas y ópticas de los silicatos de amonio estudiados en la Caldera de Acoculco: tobelita y buddingtonita (Mineral Data Publishing, Version 2.1, 2001) y (www.webmineral.com).

Buddingtonita	Tobelita
<i>Sistema cristalino y Grupo de simetría</i>	
Monoclínico, 2 o 2/m	Monoclínico, 2/m
<i>Fórmula química</i>	
(NH ₄ ,K)AlSi ₃ O ₈	(NH ₄ ,K)Al ₂ (Si ₃ ,Al)O ₁₀ (OH) ₂
<i>Principales reflexiones en DRX</i>	
3.81 Å (100%), 6.52 Å (95%), 3.38 Å (70%), 3.23 Å (70%), 4.33 Å (65%), 3.26 Å (60%), 3.01 Å (40%)	10.24 Å (100%), 5.12 Å (70%), 4.486 Å (70%)
Propiedades Físicas	
<i>Densidad (g/cm³)</i>	
2.32-2.39	2.58
<i>Dureza</i>	
4	2
<i>Color</i>	
Incoloro	Verde amarillento, blanco perlado
<i>Crucero</i>	
Bueno en 001 y 010	Excelente en 001
<i>Raya</i>	
Gris claro y amarilla en ocasiones	Blanca
Propiedades ópticas	
<i>Índices de Refracción</i>	
$\alpha=1.530$ $\beta=1.531$ $\gamma=1.534$	$\alpha=1.555-1.560$ $\beta=1.575-1.587$ $\gamma=1.581-1.595$
<i>Signo Óptico</i>	
Biáxico (+)	Biáxico (-)

2.- Metodología

2.1. Naturaleza de las muestras y observaciones macroscópicas

Las muestras estudiadas proceden en su totalidad del pozo exploratorio EAC-1, realizado por la CFE en el centro de la Caldera de Acoculco (Fig. 1). Consisten en núcleos de roca partidos por la mitad y esquirlas.

En lo que se refiere a las esquirlas, no fue posible hacer ninguna aseveración concreta de la litología, ya que muchas de ellas se encuentran muy alteradas y se presentan en fracciones muy finas con tamaños de grano de hasta 5 mm, generalmente menores a 1 mm. En algunas de ellas se distinguen granos incoloros y de brillo vítreo, siendo de calcita y cuarzo principalmente, y algunos de brillo metálico, posiblemente pirita.

De lo observado en muestra de mano se determinaron las litologías y minerales de alteración en los núcleos, aunque en muchos casos con mucha incertidumbre. Por orden de profundidad creciente se encontró una secuencia de tobas subyacidas por una riolita y por debajo de estas rocas existe una secuencia de un skarn muy silicificado, con un mármol de textura granular y un granitoide con hornblenda (Tabla, 4).

Tabla 4. Descripción macroscópica de muestras de núcleos de la columna cortada por el pozo EAC-1. Entre ellas, las muestras que se han seleccionado para este estudio por su contenido en silicatos de amonio son: EAC-1-N1, EAC-1-N2 y EAC-1-N3.

Muestra	Litología	Alteración	Profundidad
EAC-1-N1	Toba riolítica argilizada	Argílica de color blanco	102 m
EAC-1-N2	Dacita porfídica	Argílica con sulfuros	300 m
EAC-1-N2	Toba lítica	No se observa	325 m
EAC-1-N3	Riolita o Pórfido riolítico	Argílica de color blanco	602 m
EAC-1-N4	Skarn silicificado	Silicificación ±pirita	825 m
EAC-1-N5	Mármol microcristalino	No se observa	1500 m
EAC-1-N6	Granitoide	No se observa	1815 m

Las muestras en las que se realizaron la mayor parte de los análisis y observaciones constituyen las esquirlas del pozo exploratorio EAC-1 (Fig. 1), correspondiendo a profundidades de 150, 200 y 260 m (claves: EAC-150, EAC-200 y EAC-260). Por otra parte, la muestra EAC-1-N2 (300 m) consiste en un núcleo que

cuenta con feldespato de amonio, por lo que también se puso especial énfasis y atención en su estudio.

2.2. Microscopía óptica

De cada núcleo se realizó una lámina delgada pulida, para su estudio petrográfico usando un microscopio óptico Axiolab, marca Zeiss, localizado en el Instituto de Geofísica de la UNAM. Se realizaron observaciones tanto en luz transmitida como en luz reflejada. Se tomaron imágenes con una cámara adaptada digital, marca **Euromex™**, modelo CMEX-1.

El estudio petrográfico permitió hacer una clasificación litológica de las muestras y apreciar cualitativamente el grado de alteración, pero no fue eficaz para identificar los minerales de amonio. En las muestras EAC-1-N1, EAC-1-N2 y EAC-1-N3 no se pudieron identificar los minerales de alteración debido a su naturaleza arcillosa.

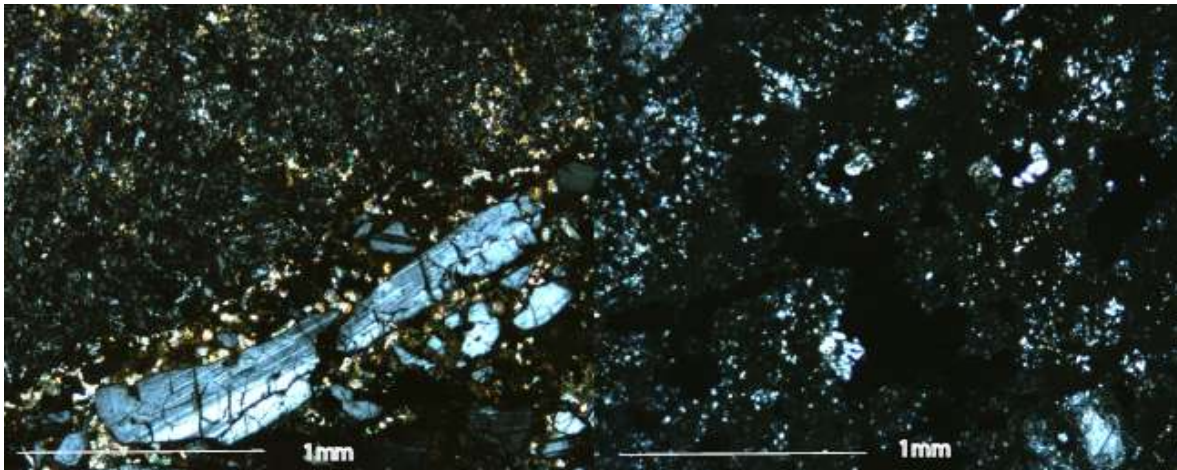


Fig. 2 Imagen comparativa de la muestra EAC-1-N2 (toba lítica) y EAC-1-N1 (toba riolítica argilizada). En la primera se distinguen fenocristales de plagioclasa y líticos de un posible basalto de textura microlítica; en la segunda se observan microcristales de cuarzo y feldespatos en una matriz argilizada cuyos identificación resulta imposible al microscopio petrográfico.

2.3 Difracción de Rayos X

El fenómeno de la difracción ha sido aprovechado en el campo de la mineralogía de manera exitosa para la caracterización cristalográfica de muestras cristalinas. El fenómeno de difracción puede ser descrito cuando un frente de onda se encuentra con un punto (u obstáculo) cuyo tamaño es comparable con la longitud de onda, ésta se dispersa cambiando su trayectoria; ahora bien, cuando esto sucede en un medio cristalino, todos los “choques” generan un nuevo frente de onda cuya dirección está relacionada con el arreglo cristalográfico del material. Lo anterior se puede escribir matemáticamente mediante la Ley de Bragg

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Donde θ es el ángulo de incidencia entre la perpendicular de un plano cristalino dado (que difracta) y el haz incidente (de rayos X), d es la distancia entre planos cristalinos en Amstrong (Å), λ es la longitud de onda del haz incidente en nanómetros (nm) y n es un número entero (relativo a la multiplicidad del plano cristalino) (Ostrooumoov, 2009). Así, para que determinado plano cristalino difracte, necesariamente tiene que cumplir las condiciones de la Ley de Bragg (**Fig. 3**).

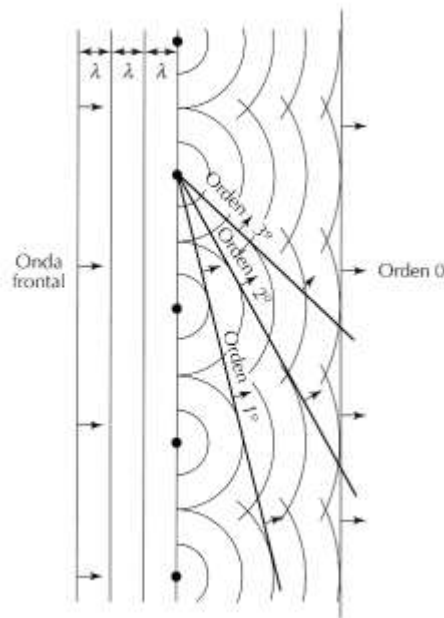


Fig. 3. El arreglo cristalino de los átomos dentro de un mineral hace posible la construcción de un nuevo frente de onda (difractado), para una determinada longitud de onda de rayos X (Klein y Hurlbut, 1994).

Existen en la actualidad varias formas de aplicar la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de una fase mineral; sin embargo, en este trabajo se utilizó únicamente la difracción por el método de polvo (donde la muestra se pulveriza a tamaños menores a 40 μm), tanto en muestra desorientada como en fracciones orientadas (utilizada para los filocatos). La cantidad de muestra necesaria para la preparación varía de 0.5 a 1 g.

Un análisis convencional de DRX permite detectar e identificar un máximo de 8 a 10 fases, dependiendo de la complejidad de la muestra, y el límite de detección es del 3-5 % en peso. La identificación de la muestra es posible gracias a la interpretación de un difractograma, que es una gráfica donde el eje de abscisas representa el ángulo de incidencia multiplicado por 2, y el eje de ordenadas representa la intensidad relativa, definida como la relación entre la intensidad del rayo incidente (en cuentas por segundo) y la intensidad del rayo difractado (también en cuentas por segundo) y matemáticamente expresado como (I/I_0) . En algunos casos el eje de ordenadas presenta únicamente la intensidad del rayo refractado en cuentas por segundo (**cps**).

Los equipos de difracción, de manera muy general, se componen de un tubo de rayos X, un detector y un portamuestras acoplado a un goniómetro, de manera que la configuración angular entre dichos componentes varía de manera regular de acuerdo a la Ley de Bragg. La muestra es irradiada por los rayos X provenientes del tubo, el haz difractado es recibido por un receptor que cuenta la intensidad de los rayos X difractados en **cps**, y además el ángulo con el que el haz es difractado este es medido en múltiplos de 2 por el goniómetro (**Fig. 4**).

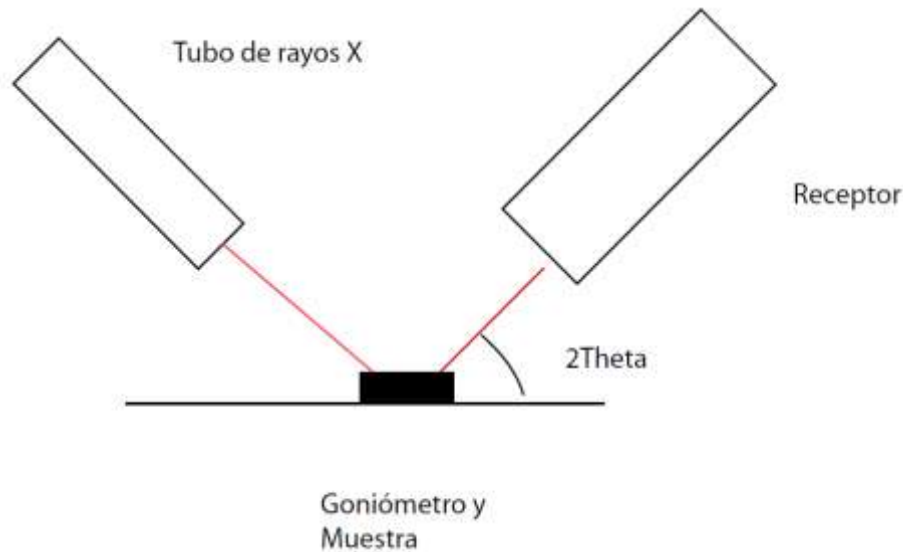


Fig. 4 Componentes principales de un difractor. El tubo de rayos X bombardea con un haz a la muestra y éste se difracta con un ángulo θ , medido por el goniómetro por razones prácticas como 2θ .

Las condiciones durante el análisis fueron las que se mencionan en la Tabla 5. El primer apartado describe las condiciones físicas del equipo al momento de realizar el análisis: se utilizó un tubo de Cu que genera un haz de rayos X con una longitud de onda de 1.54056 nm, una diferencia de potencial de 40 Kv y una intensidad de corriente de 30 mA. El segundo apartado se refiere a la "puntualidad" con la que se toman las mediciones en el análisis, es decir, que durante el análisis se toma una medición cada grado con una ventana receptora de 0.3 mm. El tercer apartado incluye el rango de la medición, el tiempo en que se realiza cada medición y las revoluciones por minuto del equipo durante el análisis. El equipo utilizado es un difractor marca **Shimazu™** modelo XRD-6000 ubicado en el laboratorio de Difracción del Instituto de Geología de la UNAM.

Tabla 5. Condiciones de análisis del equipo de difracción de rayos X utilizado.

TUBO DE RAYOS X	Cátodo de Cu y foco fino
	40 Kv
	30 Ma
VENTANAS O "SLITS"	Divergente Slit 1°
	Scatter Slit 1°
	Receiving Slit 0.3 mm
MEDICIÓN	Rango de medición 4-70° 2Theta
	Modo de escaneo: por pasos o step scan
	Preset time: 2 s
	Rotación: 30 rpm

2.3.1 Preparación de muestras para difracción

Las muestras que requirieron de una preparación previa (agregados orientados) fueron EAC-1-N2 (300 m), EAC-150, EAC-200 y EAC-260. La muestra EAC-1-N2 se trata de un núcleo de roca y las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260 son esquirlas ricas en material arcilloso. La preparación de dichas muestras se hizo con el objeto de reducir la presencia de fases minerales cuyos picos de difracción interfirieran con los de las fases ricas en amonio.

La muestra EAC-1-N2 (300 m), en la que la buddingtonita había sido previamente detectada, se separó por medios físicos en el Laboratorio de Separación de Minerales del Instituto de Geofísica de la UNAM. Aproximadamente, un quinto de la longitud del núcleo se tomó para ser quebrada y tamizada, esto representa en peso 32 g de muestra molida de los cuales 18 g tienen un diámetro medio mayor a 100 mallas, 8 g tienen un diámetro mayor 200 mallas y menor a 100, por último 6 g tienen un diámetro menor a 200 mallas, debido a que para los diámetros mayores de 100 y 200 se observaban inclusiones de pirita, que alteraban la densidad de las esquirlas, sólo se tomó la muestra con un diámetro medio menor 200 mallas (los últimos 6 g). Una vez que se tenía la fracción se procedió a preparar 300 ml de solución de politungstato de sodio en agua. La solución fue dejada en una luz infrarroja, en un vaso de precipitado, para aumentar su densidad hasta llegar aproximadamente a los 2.5 g/cm³. La diferencia de densidades entre los minerales contenidos en la muestra ocasiona que lo minerales más ligeros floten en la solución y los más pesados caigan al fondo. La posterior separación de la fracción ligera (flotante) se realizó mediante un embudo controlado por una cuña (**Fig. 5**), consiguiéndose 1.2 g de muestra separada teóricamente rica en buddingtonita (**Tabla 6**).

Tabla 6. Densidades de los minerales que podrían estar contenidos en la muestra. La densidad de la solución de politungstato de sodio es de 2.5 g/cm³, y la buddingtonita tiene una densidad de entre 2.39-2.42g/cm³, por lo que flota selectivamente en dicha solución.

Mineral	P (g/cm ³)
Cuarzo	2.65
Ortoclasa	2.57
Sanidina	2.56 - 2.62
Plagioclasas	2.62 - 2.76
Buddingtonita	2.39 - 2.42
Poli NaWO	2.51



Fig. 5. Separación por densidades, a través de la decantación en un líquido denso. La buddingtonita flota mientras que las plagioclasas y los feldespatos potásicos se hunden lentamente en el embudo.

Para las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260, ricas en arcillas, se procedió a la separación de la fracción fina (menor a 2 μm) en el Laboratorio de Paleosuelos del Instituto de Geología de la UNAM, siguiendo el procedimiento de Moore y Reynolds (1997). Con dicha metodología se orientan las fracciones arcillosas conforme a su plano basal, de tal manera que un cristal quede encima de otro como hojas en un libro. Una vez que las fracciones se han orientado, se saturan con etilenglicol con el fin de aumentar la distancia basal entre planos cristalinos (001), dichas fracciones orientadas, posteriormente se calientan a 550° C durante una hora, para eliminar la respuesta de la saturación con etilenglicol y además quitar agua fijada o bien agua que pertenezca a la estructura mineral (en forma de OH⁻). La respuesta del mineral a

la glicolación y al calentamiento, junto con la posición angular del pico principal, permite, en la mayoría de los casos, identificar el grupo de filosilicatos al que pertenece. Para la interpretación de los resultados se utilizaron los diagramas de Tomita y Kawano (1990), Drits *et al.* (1997) y Sucha (1994).

La metodología para la separación de la fracción arcillosa se resume a continuación:

- a) Molienda de 20 g de muestra en un mortero de ágata durante una hora hasta conseguir partículas menores con un diámetro medio de 0.2mm
- b) Tratamiento de la muestra con ácido acético 0.4 M en un vaso de precipitados, durante 24 horas.
- c) Disgregación y dispersión de la muestra en una revolvedora, durante aproximadamente 20 minutos, lo que promueve la dispersión de la fracción arcillosa.
- d) Separación de la fracción arcillosa mediante centrifugación. Se usó una centrifugadora de marca **ROTANDA™** durante 5 minutos a 500 rpm.
- e) Decantación de la fracción arcillosa de acuerdo con la ley de Stokes, en tubos de 5 l, para separar las partículas mayores a 2 μm (sedimentadas en el fondo) y menores a 2 μm (dispersadas). Debido al bajo contenido de arcillas de la muestra se agregaron 125 ml de metahexafosfato de sodio como dispersante.
- f) Recolección de la fracción arcillosa con pipetas de succión, y su posterior recolección en un vaso de precipitados.
- g) Adición de MgCl en los vasos de precipitados para estimular la sedimentación de la muestra saturada en agua.
- h) Lavado de la muestra con agua destilada en una centrifugadora (se usó una de marca **ROTANDA™**), en 5 ciclos de 5 minutos cada uno, a 500 rpm.
- i) Montado de la muestra en placas de vidrio refractario y secado al aire para su posterior análisis por DRX.

2.3.2 Método de Rietveld

La identificación de fases minerales a través de difractogramas y fichas se ha hecho una rutina en el área de la mineralogía (Hanawalt *et al.* 1938); sin embargo, la complejidad de una muestra que contenga minerales con similitudes en su respuesta en el difractograma genera confusión en la interpretación e identificación. Estos casos suceden en grupos de minerales como las arcillas y los feldespatos, así que para poder discernir entre una especie y otra es necesario detallar las pequeñas diferencias de la composición y estructura.

Con el método de Rietveld se logra conocer de manera semicuantitativa la ocurrencia de las fases presentes en la muestra, o bien conocer al detalle la estructura cristalina de una fase en específico. El principio con el que se aplica este método es el de comparar un difractograma real con uno que es producto de una simulación realizada por métodos numéricos, hasta obtener el mejor ajuste (Galí, 2006).

El objetivo de usar esta metodología para la caracterización de la tobelita y buddingtonita es investigar los efectos del ión amonio en ambas estructuras cristalinas, observando posibles variaciones conforme se enriquecen o empobrecen en dicho ión. Además se pretende cuantificar la presencia de otras fases en las muestras estudiadas (EAC-1-N2 300 m, EAC-150, EAC-200 y EAC-260).

2.4 Espectrometría Infrarroja de Reflexión

La espectrometría infrarroja ha sido utilizada ampliamente en química para determinar cualitativamente la composición de una muestra sin ningún tratamiento previo (Skoog *et al*, 2000). A pesar de que su uso es relativamente sencillo y su costo es bajo, esta técnica no se ha generalizado en la mineralogía sino hasta hace dos décadas. El principio de medición de la técnica se basa en el comportamiento de un par de átomos o de varios de ellos (como en un grupo funcional; p.ej., CO_3^{2-}) ante la exposición de un haz de luz infrarroja con una longitud de onda que varía en un rango (Ostrooumov, 2009). Los estados de vibración o rotación de los átomos contenidos en la muestra, debido a la interacción con un haz de luz infrarroja, son provocados porque los átomos utilizan sus enlaces químicos como resortes. Dichas vibraciones ocasionan que el haz sea reflejado o absorbido por la muestra en distintas proporciones para diferentes valores de longitud de onda (Ostrooumov, 2007).

Debido a que para cada grupo funcional o par de átomos se conocen las reflectividades y las absorbancias respectivas en el espectro infrarrojo, es posible identificar la composición de una muestra mineral según su espectro. Ello ha permitido desarrollar esta técnica para fines de una identificación cualitativa en diferentes campos de la geología tales como la exploración minera y la geología ambiental (Velasco *et al.*, 2005).

2.4.1 Tratamiento e interpretación de los espectros y cualidades del equipo

Por comodidad y facilidad de identificación se utiliza el rango del infrarrojo cercano, conocido en inglés como *Short Wave Infra Red* (SWIR), que va de los 1200 a los 2500 nm. Esto se debe principalmente a que muchos minerales tienen una

respuesta significativa en esa longitud de onda. Actualmente existen software con bibliotecas de espectros que permiten identificar las fases en cuestión de minutos. Cabe resaltar que no todos los minerales tienen un espectro en este rango, de modo que principalmente podemos caracterizar carbonatos, sulfatos, inosilicatos de cadenas dobles (anfíboles) y filosilicatos (Thompson, 1999).

Para este trabajo se utilizó un equipo *LabSpec Pro Spectrophotometer*[™] (*Analytical Spectral Devices Inc.*) ubicado en el Laboratorio de Microscopía del Instituto de Geofísica de la UNAM, que trabaja en el rango del SWIR.

Las muestras a las que se tomaron espectros dentro del SWIR fueron: las fracciones arcillosas (>2 μm) de las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260; las muestras de EAC-150, EAC-200 y EAC-260 con un tratamiento previo en ácido acético (véase 2.3.1 inciso b); y la muestra EAC-N1-300m sin tratamiento y en el concentrado de buddingtonita (Índice 2.3.1).

Los espectros SWIR se trataron mediante Excel[©], normalizando los valores de la reflectividad con respecto al máximo de todo el espectro y restando el valor mínimo, según la metodología propuesta por Canet *et al.* (2010). De esta manera se despreciaron las variables experimentales durante la medición que alteran la respuesta del espectro (ángulo de incidencia, grosor de la muestra, homogeneidad de la mezcla, etc.).

2.4.2 Cuantificación con Curva de Calibración (Ley de Beer y Lambert)

Si es usada de manera adecuada, la espectrometría de infrarrojo puede usarse con fines de cuantificación (Skoog *et al.*, 2000). El principio para medir la concentración de un compuesto (en este caso el amonio) se basa en el hecho de que la respuesta de la muestra ante el infrarrojo (reflectividad o absorbancia) es proporcional a la concentración del compuesto en la muestra. Lo anterior se expresa matemáticamente como

$$A = E_v \cdot C \cdot L$$

Donde A es la absorbancia, E_v es una constante conocida como el coeficiente de extinción molar (propia de cada compuesto), C es la concentración (en ppm, moles o alguna otra unidad) y L es el espesor de la muestra. Debido a que no se conocen ni el espesor ni el coeficiente de extinción molar para el amonio, se usó la expresión

$$A = \ln(I_0/I)$$

Todas estas ecuaciones son válidas para una longitud de onda con un valor constante (p. ej., 2200nm) (Sterne *et al.*, 1982). Ahora bien I_0 e I son la intensidad de haz infrarrojo al entrar y salir de la muestra, respectivamente; para términos prácticos, I_0 es el valor que resulte de la envolvente del espectro y I es el valor mismo del espectro (Fig. 6).

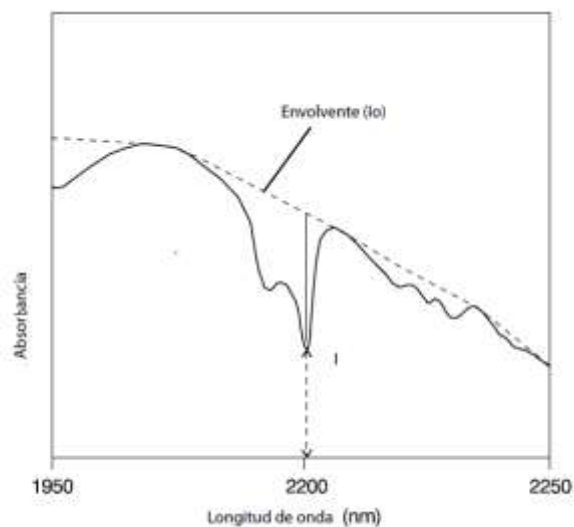


Fig. 6 La envolvente es una línea que simula una absorbancia nula, es decir que se toma a la intensidad del haz incidente como si este no hubiera perdido ninguna energía en su camino. La intensidad I se mide del mínimo valor de absorbancia.

De forma empírica, Wilson *et al.* (1982) proponen una curva de calibración haciendo mezclas mecánicas de NH_4Cl e illita amónica. Conforme más NH_4Cl se agrega a la muestra, la intensidad de la banda del amonio aumenta en su absorbancia, por lo que se puede establecer una relación lineal entre la concentración de amonio y la intensidad del rayo absorbido.

Los análisis de infrarrojo con fines de cuantificación se realizaron en el Instituto de Química en el Laboratorio de Espectrometría de UV de la UNAM, con un espectrómetro **PerkinElmer™** 599, con pastillas de KBr, con alrededor del 10 % de muestra en cada pastilla. Las muestras analizadas por este método fueron EAC-150, EAC-200 y EAC-260, por tratamiento disolución de carbonatos con ácido acético (Índice 2.3.1, incisos a) y b)).

2.5 Análisis Térmico Analítico

Dicha técnica es muy usada en química y ciencias de los materiales para estudiar el comportamiento de una sustancia al ser calentada en comparación con una sustancia patrón inerte. El calentamiento se realiza de forma gradual, desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (usualmente de 1000-1500° C) con un gradiente conocido (p.ej., 10°C/min).

La pérdida de peso de la muestra se registra mientras esta se calienta; ésto se conoce como Análisis Termogravimétrico (TG). Por otro lado, si se miden las variaciones de temperatura (en forma de una diferencia respecto al patrón) contra el tiempo se obtiene una curva que refleja cambios de fase que general la pérdida o ganancia de energía calorífica en la muestra. Así es posible saber qué reacciones ocurren que consuman calor (endotérmicas) o reacciones que generen calor (exotérmicas); esto se conoce como Análisis Térmico Diferencial (ATD). Otra curva que permite hacer una conjetura rápida acerca del intervalo de temperatura donde ocurrió la mayor pérdida de peso es la curva térmica diferencial que es la derivada de la curva TG (Badeshia, 2009).

La combinación entre TG y ATD permite distinguir la pérdida de ciertos compuestos comunes en los minerales, tales como CO₂, OH⁻, H₂O y SO₂ (Roy, 2007). En el caso de las muestras tomadas de la Caldera de Acoculco, se pretenden averiguar las temperaturas a las que se desprende el amonio, reportadas por Tomita *et al.* (1990) dentro de los 500-600° C.

2.5.1 Equipo, condiciones y muestras

Los componentes generales de un equipo de ADT-TG son los siguientes:

- 1) Recipiente de Muestra
- 2) Horno
- 3) Programador de Temperatura
- 4) Registro

Una cámara de vacío rellena por un gas de composición conocida (N₂ o aire) es calentada mientras las muestras se encuentran en ella. El programador se encarga de subir la temperatura de acuerdo al tiempo programado por el operador, y finalmente los cambios de temperatura del patrón y de la muestra son registrados (**Tabla 7**).

El análisis térmico se realizó en el laboratorio de la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación (USAI, Facultad de Química de la UNAM), con un equipo Mettler ToledoTM modelo 851.

Tabla 7. *Condiciones experimentales durante el análisis; intervalo en grados centígrados, velocidad de calentamiento y el gas que envuelve a las muestras durante el análisis (atmósfera).*

Intervalo	25° a 1000° C
Velocidad de Calentamiento	10° C/min
Atmósfera	Nitrógeno

Para este estudio se escogió la muestra EAC-260, preparada únicamente con ácido acético (Inciso 2.3.1 a) y b)), ya que por su alto contenido en illita, semicuantificado a partir de DRX, se dedujo que podría presentar altos contenidos en amonio.

2.6 Microscopio electrónico de barrido y análisis por microsonda electrónica

La microsonda electrónica es una herramienta no destructiva que permite conocer la composición química puntual de una muestra sólida, la distribución de los elementos en un cristal y la determinación de grosor de una muestra. El principio físico del funcionamiento de la microsonda y del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se basa en la interacción entre de un haz de electrones y una muestra sólida. Dicho haz es provocado por una diferencia de potencial de 5-30 KeV, e incide con la muestra originando diferentes efectos físicos que permiten identificar con detalle las características composicionales y morfológicas (Reed., 2005). En concreto la microsonda electrónica es la herramienta adecuada para conocer y cuantificar la composición química de una muestra sólida, mientras que el microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes detalladas de la morfología de una o varias partículas donde la composición es homogénea y, mediante un sistema acoplado de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés), es posible obtener análisis químicos cualitativos.

Los principios de medición en ambas herramientas derivan de los fenómenos físicos que ocurren cuando un haz de electrones impacta una muestra sólida al vacío. Dichos fenómenos se mencionan brevemente a continuación (Reed, 2005):

- a) **Dispersión Elástica (electrones retrodispersados):** Cambio “brusco” de un electrón al pasar por el núcleo de un átomo; el electrón cambia su trayectoria con un ángulo mayor a 90° (con respecto al plano de la

muestra), sin cambiar su energía cinética ni su velocidad. Su intensidad depende del número atómico de la muestra.

- b) Emisión de Electrones Secundarios: Estos electrones siguen una trayectoria con ángulos más bajo con respecto a los electrones dispersados, pero su energía resulta mucho menor y sólo logran viajar unos cuantos nanómetros alrededor de la muestra.
- c) Emisión de Rayos X: La producción de los rayos X se debe a la interacción de un electrón proveniente del haz con el núcleo de un átomo en la muestra. Hay dos mecanismos de producción de rayos X: Cuando los electrones del haz son desacelerados por el núcleo de un átomo se produce el espectro continuo; y cuando un electrón impacta con otro electrón dentro de una capa específica de un átomo entonces se produce una línea característica que es propia de cada elemento (**Fig. 7**).

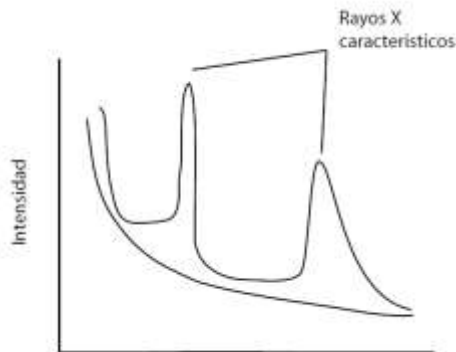


Fig. 7 Espectro de rayos X continuos en un gráfico de energía (KeV) e Intensidad (cps). La curva cóncava corresponde al espectro continuo de los rayos X y los picos corresponden a los rayos X característicos (Reed, 2005).

2.6.1 Espectrómetros de dispersión de rayos X por longitudes de onda y por energías

Los espectrómetros de longitudes de onda (WDS, por sus siglas en inglés) trabajan con monocristales sintéticos de una sustancia conocida, y realizan mediciones sucesivas de la longitud de onda de los rayos X provenientes de la muestra usando la Ley de Bragg (véase inciso **2.3**). Para ello, la distancia interplanar (d_{hkl}) de los cristales analizadores es conocida, y se selecciona una posición angular de los mismos para que difracte un haz de rayos X específico de determinado elemento a medir en la muestra.

Por otro lado, los espectrómetros EDS miden la energía de los fotones de rayos X, en todas sus longitudes de onda simultáneamente. Los espectros EDS, a manera de histograma, muestran la variación en intensidad de las energías de los rayos X (en KeV contra su intensidad en cps). Ello permite identificar cualitativamente uno o varios elementos (**Fig. 8**). El reducido tiempo que toma el análisis, al no ser secuencial como en el caso del WDS, permite hacer muchas mediciones sucesivas en una misma muestra.

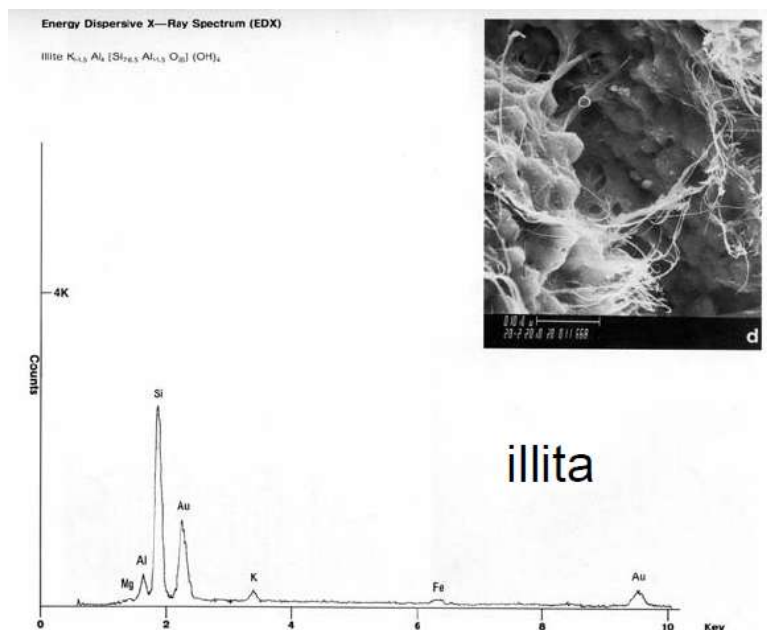


Fig. 8 Espectro EDS de una illita medida, e imagen SEM correspondiente (electrones secundarios). El punto en la imagen corresponde con el punto exacto donde se realizó el análisis (tomado de Welton, 1984).

2.6.2 Preparación de las muestras y equipo utilizado

Las muestras que se analizaron con esta técnica fueron láminas delgadas pulidas de los núcleos de roca EAC-1-N1 (102 m) y EAC-1-N2 (300 m) (Tabla 4). Ambas fueron cubiertas por una capa de carbono al vacío con una presión menor a 10^{-4} Torr y un espesor promedio de 20 nm, permitiendo que la superficie de la muestra sea conductora, sin perturbar los análisis EDS y WDS. Debido a su bajo número atómico (6), el carbono no afecta significativamente la dispersión de los electrones.

Los análisis de microsonda electrónica (WDS) y microscopio electrónico de barrido (imágenes de SEM y análisis EDS) se realizaron en el Laboratorio Universitario

de Petrología (LUP, Instituto de Geofísica de la UNAM) con un equipo marca JEOL™ modelo JXA-8900R. Las condiciones de los análisis fueron las siguientes:

a) Imágenes de SEM

Las imágenes se formaron con electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés), con un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente de 2.0×10^{-8} A, con una resolución de 1,000 x 1,000 píxeles y digitalización de dichas imágenes.

b) Análisis químicos cualitativos

Los análisis se han realizado utilizando un espectrómetro EDS, con un voltaje de aceleración de 20 kv, un tiempo de adquisición de 30 s y una corriente de $2.0 \cdot 10^{-8}$ A.

c) Mapeo de distribución elemental

Los mapeos por elemento se realizan utilizando espectrómetros WDS y calibración con estándares externos, con un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente de $2.0 \cdot 10^{-8}$ A, con una resolución de 1000×1000 píxeles y digitalización de mapeo por elemento.

d) Análisis químicos cuantitativos

Los análisis se han realizado utilizando espectrómetros WDS y estándares externos (NB para cuantificar nitrógeno), con un voltaje de aceleración de 20 Kv, una corriente de $2.0 \cdot 10^{-8}$ A y un aumento de 4000x

3. Resultados

3.1 Petrografía de rocas y alteraciones

A continuación se presenta una descripción de los núcleos, de la base del pozo EAC-1, a su cima. La descripción incluye los constituyentes minerales en orden de abundancia decreciente (el diámetro mayor se indica con una Φ), su textura, y la mineralogía de alteración (**Fig. 9**).

EAC-1-1815 m (Granito con Hornblenda): Compuesto de fenocristales de feldespato alcalino (ortoclasa), $\Phi=6.5-1.1\text{mm}$, cuarzo, $\Phi=5-1.5\text{mm}$, plagioclasas (predominantemente sódicas?), $\Phi=2.6-1.6\text{mm}$, y hornblenda, $\Phi=2.0-1.2\text{mm}$, como minerales esenciales. Como minerales accesorios se presentan magnetita, ilmenita y pirrotita ($\Phi=0.7\text{mm}$, en promedio), la textura es fanerítica y equigranular típica de un granito compuesta por cristales subedrales. Se observa leve alteración en los anfíboles a cloritas secundarias.

EAC-1-1500 m (Mármol): Compuesto por cristales subedrales, $\Phi=1.5\text{mm}$, a anedrales de calcita, $\Phi=0.02\text{mm}$, que muestran en algunos casos, una textura relictiva de estratificación formada por micritas y pasando gradualmente a una textura equigranular compuesta por cristales de calcita euedral. Se presenta como minerales secundarios hidróxidos de hierro en pequeños intersticios de los cristales de calcita.

EAC-1-825 m (Dacita): Constituida por plagioclasa y cuarzo como minerales principales. La textura de esta roca es afanítica a microporfírica, con fenocristales de cuarzo, $\Phi=2\text{mm}$, embebidos en una matriz microcristalina de cuarzo y plagioclasa ($\Phi=0.2-0.01\text{mm}$). La mineralogía de alteración incluye pirita, arsenopirita y galena, $\Phi=0.03\text{mm}$.

EAC-1-602 m (Riolita): Compuesta por feldespatos alcalinos y cuarzo como minerales principales. La textura de esta roca es porfídica con fenocristales de cuarzo embebidos ($\Phi=5-1\text{mm}$) en una matriz microcristalina de feldespato alcalino (Actualmente muy alterado) y cuarzo ($\Phi=0.2-0.2\text{mm}$). La mineralogía de alteración es muy notoria, siendo de carácter pervasivo y principalmente compuesta por minerales arcillosos que alteran al feldespato potásico. El tamaño $\Phi < 2 \mu\text{m}$ en las arcillas no hace posible su identificación con el microscopio óptico.

EAC-1-325 m (Toba Lítica): Está compuesta por piroclastos de basaltos ($\Phi=1-4\text{cm}$), cristales de plagioclasa fuertemente fracturados ($\Phi=1.5-0.2\text{mm}$) y clinopiroxenos ($\Phi=0.2\text{mm}$), incluidos en una matriz vítrea. La textura en términos generales se puede describir como piroclástica, también se observan amígdalas

rellenas por minerales secundarios calcita y arcillas ($\Phi=2\text{mm}$ y $\Phi=0.02\text{mm}$, respectivamente).

EAC-1-300 m (Dacita Porfídica): Compuesta por plagioclasa, cuarzo y feldespato alcalino en menor proporción. De textura porfídica, con fenocristales de plagioclasa ($\Phi=1.5-0.3\text{mm}$) y feldespato alcalino ($\Phi=2-0.6\text{mm}$) en una matriz microcristalina de plagioclasa, cuarzo y feldespato alcalino ($\Phi=0.2-0.2\text{mm}$). Los minerales de alteración son calcita, pirita, epidota y clorita (todos con $\Phi=0.2-0.2\text{mm}$), y se encuentran rellenando cavidades y en vetillas.

EAC-1-102 m (Toba Riolítica Agilizada): Compuesta originalmente por cuarzo y feldespato en una textura porfídica con fenocristales de cuarzo ($\Phi=0.3\text{mm}$), en una matriz de feldespato alcalino actualmente alterado a arcillas. La alteración de la roca es pervasiva, con el desarrollo de esta a partir de feldespatos a minerales arcillosos de color blanco y dejando como relictos algunos cristales de cuarzo.

*Para mayores referencias se puede consultar el anexo de este trabajo junto con las imágenes correspondientes de cada lámina delgada pulida.

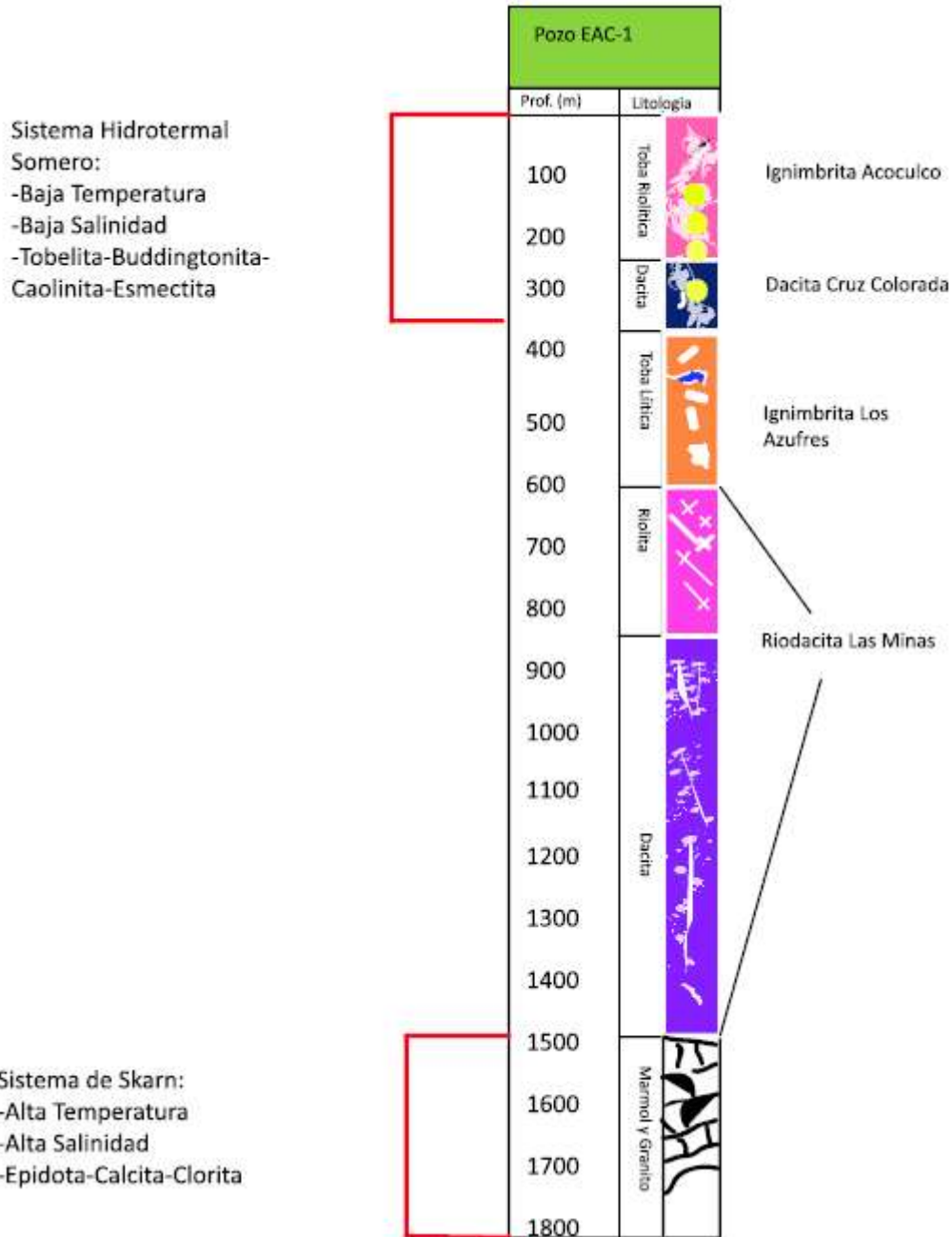


Fig. 9 Representación gráfica de la columna litológica del pozo EAC-1, basada en los núcleos de roca y esquirlas. La alteración argílica está limitada a los primeros 300m del pozo (La localización de las muestras coincide con puntos amarillos). A la derecha se indican las unidades cortadas por el pozo. Los recuadros rojos indican la delimitación de los sistemas hidrotermales.

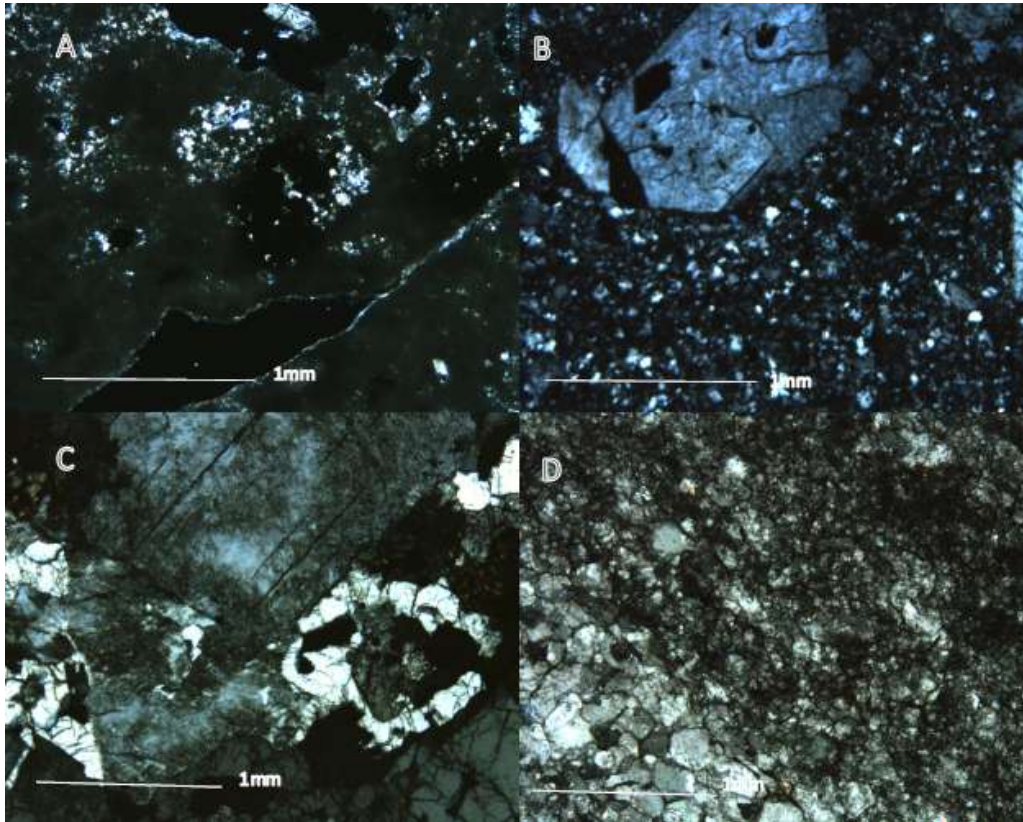


Fig. 10 *Imágenes de microscopio de luz trasmitida: (A) Núcleo fuertemente argilizado (EAC-1-102m), nícoles cruzados; (B) Dacita porfídica con buddingtonita (EAC-1-300m), nícoles cruzados; (C) Granito con hornblenda (EAC-1-1815m), nícoles cruzados; (D) Mármol con textura sedimentaria relictas (EAC-1-1500m), sin analizador.*

3.2 Difracción de Rayos X: Análisis cualitativos y semicuantitativos

3.2.1 Identificación de Fases Minerales

Las muestras que indica el inciso 2.3.1 fueron analizadas por el método de DRX de polvo (minerales no orientados), para reconocer las fases no identificadas con la petrografía. El difractograma correspondiente a cada muestra se indica en la **Fig. 11**.

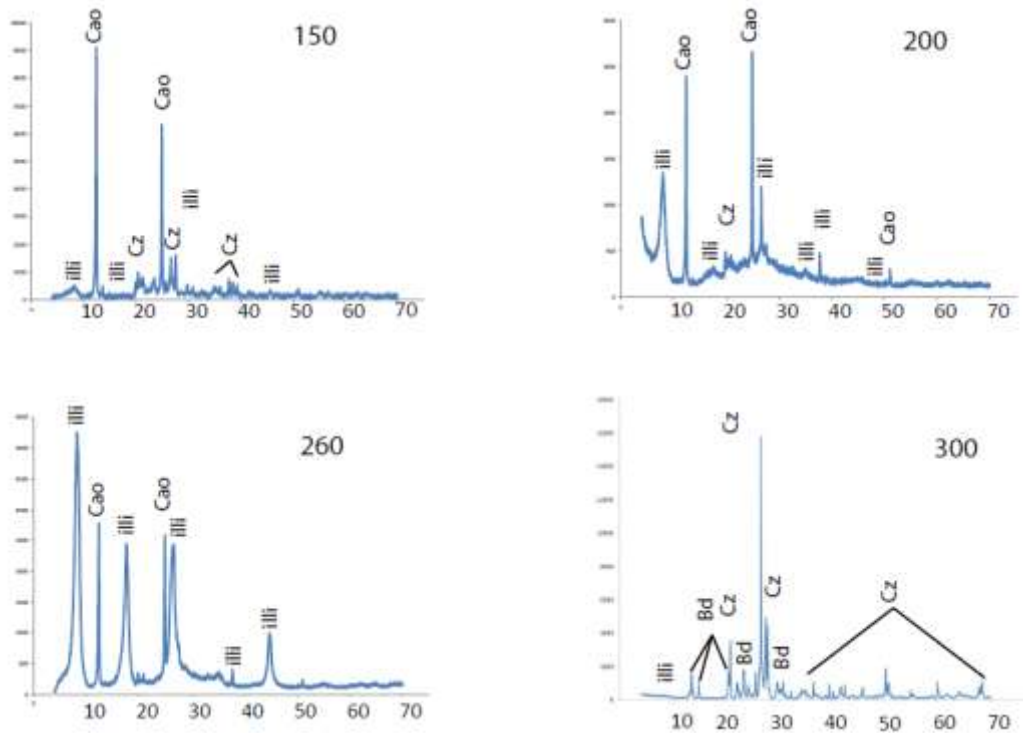


Fig.11 Difractogramas que muestran la mineralogía de cada muestra estudiada. La muestra con mayor contenido de illita es la EAC-260, a pesar de que las muestras EAC-150 y EAC-200 también tienen illita, se aprecian considerables contenidos de cuarzo y caolinita. Simbología: Cao, Caolinita; Cz, Cuarzo; Bd, Buddintonita; illi, Illita;

Para la muestra EAC-150 se denotan fuertes intensidades en los picos relacionados con la caolinita, mientras que la illita y el cuarzo se encuentran en menor proporción (Fig. 11). Para la muestra EAC-200 los picos de mayor intensidad también son los de la caolinita, mientras que el cuarzo se encuentra en pequeñas cantidades. La muestra EAC-260 es la que presenta (de manera cualitativa) la mayor cantidad de illita, estando la caolinita y el cuarzo en menor proporción. En el difractograma de la muestra EAC-1-N1 (300 m) se observaron muchos picos de feldespato que, sin embargo, difieren notablemente de los de feldespatos potásicos (sanidina o una ortoclasa) (Fig.11). Estos picos se detallan en la Tabla 8, y se comparan con los

publicados para buddingtonita, habiendo una buena correspondencia entre ellos. La identificación de la buddingtonita se hace con base en cambios de la estructura con respecto a otros feldespatos (como sanidina y ortoclasa); según hay un enriquecimiento en el ión amonio, se incrementan ligeramente los espaciados d_{020} , d_{011} , d_{101} y d_{211} (Erd *et al.*, 1965) (Tabla 8).

Tabla 8. Comparativa de la muestra EAC-1-N1 (300 m) y una ficha de difracción según datos Erd *et al.* (1965). Los valores son muy parecidos para las últimas dos cifras significativas.

Picos	EAC-1-N1 (300m)	PDF 00-054-0671 (Å)
d_{020}	6.51 Å	6.52 Å
d_{011}	5.92 Å	5.92 Å
d_{101}	4.32 Å	4.33 Å
d_{211}	3.81 Å	3.81 Å

3.2.2 Caracterización de la illita amónica

Un criterio para la identificar la presencia de amonio en la illita es el espaciado basal de la celda unitaria para muestras orientadas, que es de 10.0 Å para la illita potásica y de 10.36 Å para la tobelita (miembro de la serie con una totalidad de amonio en la intercapa; Higashi, 1982). En la Tabla 9 se presentan algunos valores de espaciados basales reportados para diversas tobelitas e illitas amónicas. La razón del ensanchamiento en el espaciado basal en la estructura de la illita es que el radio iónico del amonio es mayor que el del potasio. Ello se refleja en valores menores de 2θ y, por lo tanto, mayores para d_{00L} de acuerdo con la ley de Bragg (Drits, 1997). Las tres muestras estudiadas presentan valores superiores a otros reportados en la literatura (Tabla 9). Esto puede interpretarse no sólo como el ensanchamiento del espaciado basal causado por la presencia del ión amonio, sino también como la presencia de una fase expandible interestratificada (siendo en este caso esmectita).

Tabla 9. Espaciado basal de la capa d_{001} en diferentes muestras con amonio. Illita/esmectita: interestratificación de capas de esmectita en la estructura de la illita.

Muestra o Trabajo	d_{001} (Å)	Comentarios
EAC-260	10.76	Illita/esmectita
EAC-200	10.77	Illita/esmectita
EAC-150	10.82	Illita/esmectita
Higashi (1982)	10.25	Illita amónica (tobelita)
Wilson <i>et al.</i> (1992)	10.16	Illita amónica (tobelita)
Canet <i>et al.</i> (2010) EAC-1-N1 (102 m)	10.27	Illita amónica (tobelita)

Las relaciones de las intensidades basales del difractograma son también un indicador de la presencia de illita en una muestra con minerales arcillosos. La presencia de illita amónica se puede inferir a partir de las relaciones de las intensidades basales I_{001}/I_{003} e I_{002}/I_{005} , siendo estas aproximadamente igual a 2 (Sterne *et al.*, 1982). En la Tabla 10 se observa que los valores más cercanos a 2 corresponden con la muestra EAC-260 y EAC-1-N1 (102 m), lo que se interpreta como un mayor contenido de amonio en la illita de dichas muestras.

Tabla 10. Relaciones de intensidades en DRX para las muestras arcillosas estudiadas; en todos los casos los valores son superiores a la unidad, lo que se interpreta como un interestratificado illita-esmectita. El asterisco se refiere a valores que no se pudieron obtener por la interferencia de picos relacionados con el cuarzo, o bien eran muy difusos.

Muestra o Trabajo	I_{001}/I_{003}	I_{002}/I_{005}
EAC-260	2.92	2.17
EAC-200	1.05	*
EAC-150	1.2	*
EAC-1-N1 (102 m)	*	2.1

*valores no obtenidos por la interferencia con picos del cuarzo.

En el caso de las muestras cuyos valores no son cercanos a 2 (EAC-150 y EAC-200), se puede inferir la interferencia con otras fases.

El contenido de esmectita interestratificada en la illita se trató de cuantificar con diagramas propuestos por Sucha y Siranova (1991) (Fig. 12). Estos diagramas utilizan el ángulo en el que se producen los máximos de difracción más significativos para la illita con esmectita interestratificada, y permiten obtener su expansividad, la cual está directamente relacionada con el contenido de esmectita. Sin embargo, en muchos casos estos máximos pueden presentar interferencia con otros minerales como el cuarzo y la caolinita, por lo que no todas las muestras analizadas se pudieron representar en dichos diagramas.

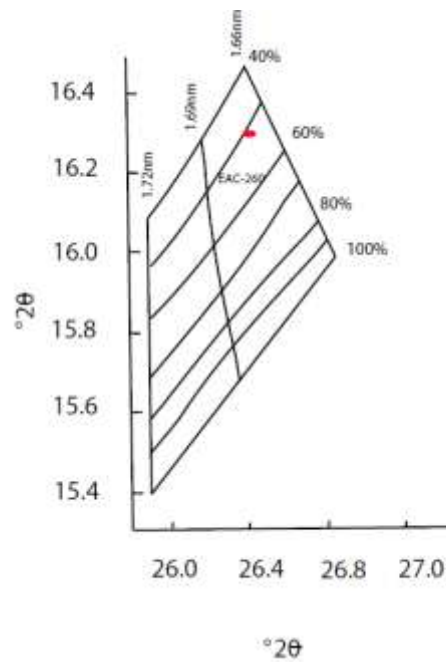


Fig.12. Diagrama propuesto por Sucha y Siranova (1991) donde se muestra la expansibilidad según dos intervalos para 2θ , en dichos intervalos se expresan picos de la illita interestratificada con esmectita. La muestra EAC-260 tiene una expansividad de $\sim 50\%$, por lo que debe tener un contenido considerable de esmectita.

Para resolver esta complicación se recurrió al diagrama de Tomita *et al.* (1988). El diagrama usa las diferencias de ángulos en una región donde se expresa el interestratificado; de aquí es posible observar el orden cristalino y el contenido aproximado de esmectita interestratificada en la illita. Los ejes representan $2\theta_1$ y $2\theta_2$ son la diferencia de máximos dentro de rangos en los que se puede presentar la illita, representados por los puntos p_1 , p_2 y p_3 (Fig. 13).

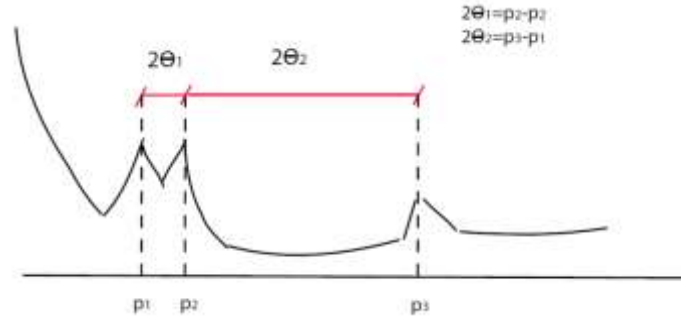


Fig. 13. Representación gráfica de los diferencias de ángulos $2\theta_1$ y $2\theta_2$ según máximos representativos en una illita con interestratificado de esmectita. La posición de los puntos p_1 , p_2 y p_3 varía según el porcentaje de esmectita y el orden cristalino (Tomita et al., 1988).

El orden cristalino se refiere a la continuidad de las capas de esmectita dentro de la illita; si hay más capas de esmectita, una pegada a la otra, el orden cristalino es menor, mientras que si la esmectita se encuentra aislada por capas de illita, la estructura presentará mayor orden (Drits et al., 1997). Esto se cuantifica con un número conocido como Reichweite, donde el mayor orden es 3 (100 % de capas de illita) y el menor 0 (únicamente capas de esmectita).

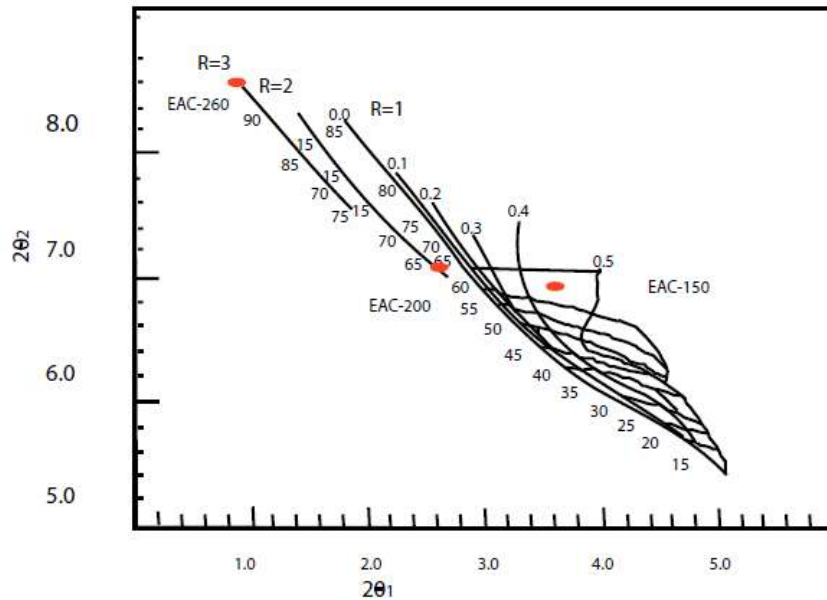


Fig. 14 Diagrama para cuantificar contenido de esmectita interestratificada en la estructura de la illita. El orden cristalino aumenta progresivamente de derecha a izquierda, mientras que el contenido de illita se puede cuantificar de las curvas sensiblemente horizontales, aumentando de abajo hacia arriba (Kawano et al., 1990).

Del diagrama (Fig.14) se observa que la muestra con mayor orden ($R=3$) y contenido de illita ($\sim 90\%$) es la EAC-260. La muestra EAC-200 tiene un contenido de illita de $\sim 65\%$ pero un orden de $R=2$. La muestra EAC-150 tiene un orden menor a las otras ($R=0.4$) pero un contenido de illita de $\sim 60\%$.

La cuantificación del amonio con base en picos específicos (001, 002, 003 y 005) se ha establecido con diagramas propuestos por Drits (1997) y Sucha (1994). La cuantificación según dichos diagramas queda expresada en diferentes unidades. El diagrama de Drits (1997) cuantifica el amonio en porcentaje de ocupación en la intercapa (Fig. 15), mientras que los diagramas de Sucha (1994) cuantifican el amonio en mol % de NH_4 en una solución sólida de illita potásica y amónica (NH_4 en NH_4/K -Illita; Fig. 16).

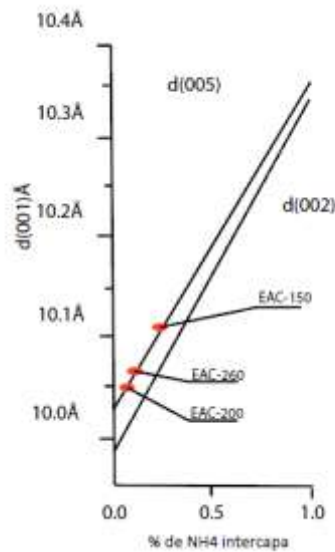


Fig. 15 Diagrama de Drits (1997) para estimar los contenidos aproximados de amonio (en % de ocupación dentro de la intercala). En la muestra EAC-200, el 37 % de los cationes corresponden con NH_4^+ , mientras que los valores de 46 % y 67 % corresponden con las muestras EAC-260 y EAC-150, respectivamente.

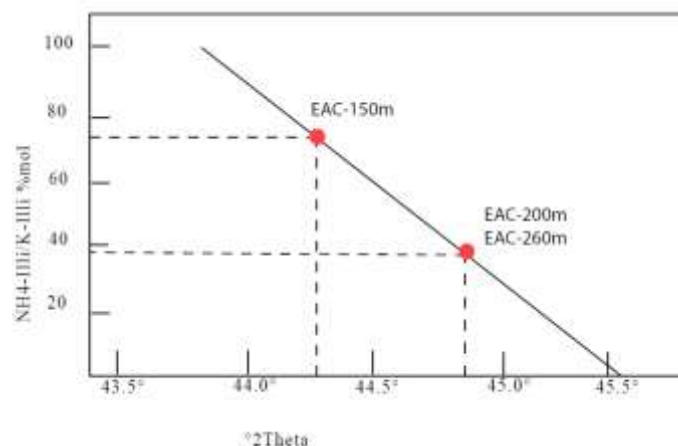


Fig. 16 Diagrama propuesto por Sucha (1994). El eje de abscisas representa la región de $^{\circ}2\theta$ que contiene la reflexión basal 005, mientras que el eje de las ordenadas simboliza la concentración de amonio. A menores ángulos (espaciados basales mayores) la muestra contiene más amonio. Las concentraciones de ~75 %, ~38 % y ~38 % para las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260, respectivamente.

3.2.4 Caracterización de la buddingtonita

La complejidad de las muestras o bien la proporción poco satisfactoria de buddingtonita en los concentrados (inciso 2.3.1), hizo que la caracterización por el método de Rietveld fuera numéricamente compleja y poco definitoria, sin embargo análisis hechos por Canet *et al.* (2010) confirman que para la muestra EAC-1-N2 (300 m) se tiene un contenido de buddingtonita total de ~4 % en solución sólida con otros feldespatos (principalmente albita); además, los parámetros de celda unitaria (a, b y c) y el volumen (V) son muy similares a los de fichas mineralógicas usadas como estándares de DRX para buddingtonita (Tabla 11).

Tabla 11. Comparación de valores reportados para buddingtonitas estándares comparados con los valores caracterizados con Rietveld por Canet *et al.* (2010) de la muestra EAC-1-N2 (300 m); las diferencia se encuentran dentro de décimas a centésimas de Å.

Muestra/ Ficha	a(Å)	b(Å)	c(Å)	v(Å ³)
PDF000-054-0671	8.8252	13.0554	7.1896	743.61
EAC-1-N2 300 m	8.8074	13.0230	7.1960	741.45
PDF000-045-1428	8.8042	13.0480	7.1972	742.59

3.3 Espectroscopia SWIR: Identificación de rasgos de absorción característicos y cuantificación por la ley de Beer y Lambert

Los espectros analizados (sección 2.4) mostraron caídas en la reflectividad alrededor de 1300-1350 nm, debido a las vibraciones del radical OH^- y las moléculas de H_2O , y en 1900-2200 nm debido a la presencia del NH_4^+ . Este último rasgo de absorción se atribuye a vibraciones del par atómico N-H, interpretado en el caso de los silicatos como amonio (Thompson, 1999). La diferencia en la forma del espectro de la muestra EAC-200 con respecto a los otros dos espectros (Fig. 17) se debe principalmente a cantidades subordinadas de caolinita y quizá a un cambio en la humedad de la muestra, ya que dicho rasgo queda dentro de la banda del H_2O (Velasco *et al.*, 2005) (Fig.17).

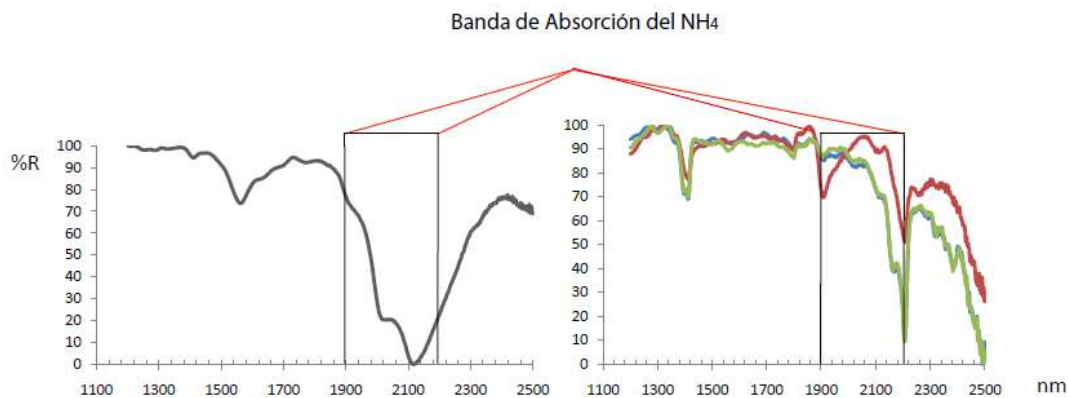


Fig.17 Espectros de reflexión SWIR de feldespato amónico (izquierda) e illita amónica (derecha). El espectro de color gris corresponde con la muestra EAC-1-N1 (300 m) (concentrada por densidad, sección 2.3.1; los espectros azul, rojo y verde corresponden a las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260, respectivamente, el espectro rojo EAC-200 difiere considerablemente debido a la humedad en la muestra.

La cuantificación del amonio por la ley de Beer y Lambert se logró hacer con el diagrama de Wilson *et al.* (1982) (Fig.18), el cual está basado en el principio explicado en inciso 2.4.2.

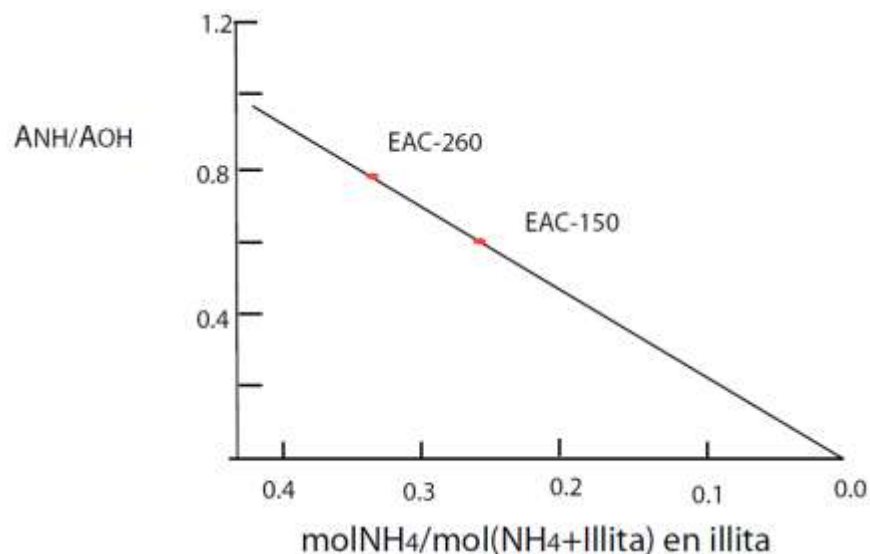


Fig. 18 Diagrama de relación de absorbancias (para una longitud de onda de 1430cm^{-1}) contra la concentración de NH_4 en la illita. La muestra con mayor contenido de amonio expuesto en el gráfico es la EAC-260 (~ 0.34), seguida de la muestra EAC-150 (~ 0.28), la muestra EAC-200 da un valor negativo en la concentración razón por la cual no se incluyó en el gráfico (Williams et al., 1987).

Como se observa en la Fig. 18, el contenido de amonio, en mol % de NH_4 respecto a $(\text{NH}_4^+ + \text{K})$ en la illita, es justamente contrario a lo que propone el gráfico de las Fig. 15 y 16. Lo anterior se explica a partir de que todas las muestras tienen contenidos de caolinita y esmectita que alteran la absorbancia para la banda de vibración de los radicales OH^- , de aquí se puede concluir que los resultados obtenidos a partir de los gráficos propuestos por Wilson *et al.* (1982) realmente actúan sobre la muestra como un todo y no más bien como una muestra con contenido total de illita amónica, y por lo tanto no son aplicables para muestras interestratificadas o con un cierto grado de impureza.

3.4 Análisis Termo-Analítico

De la curva térmica diferencial (DTG) se pueden leer pérdidas de peso asociadas a la volatilización de agua y radicales OH^- ($25\text{-}180^\circ\text{C}$). Sin embargo, la mayor pérdida de peso, ocurrida a los 544°C , se asocia a la volatilización del amonio contenido en la intercapa de la illita. Tal temperatura es necesaria para romper los enlaces y liberar el amonio de forma gaseosa. Los resultados obtenidos concuerdan con los rangos de temperaturas reportadas por Higashi (1982) y Tomita *et al.* (1990). El ATD mostró dos intervalos en donde ocurrieron reacciones endo- y exotérmicas. El primer intervalo

(25° a los 200° C) cuenta con tres máximos asociados a la pérdida de componentes volátiles de las fases arcillosas (H₂O y OH⁻), el segundo intervalo (396-659° C) está también asociado a la pérdida del amonio por volatilización, representado como un pico positivo (reacción endotérmica, Fig. 19).

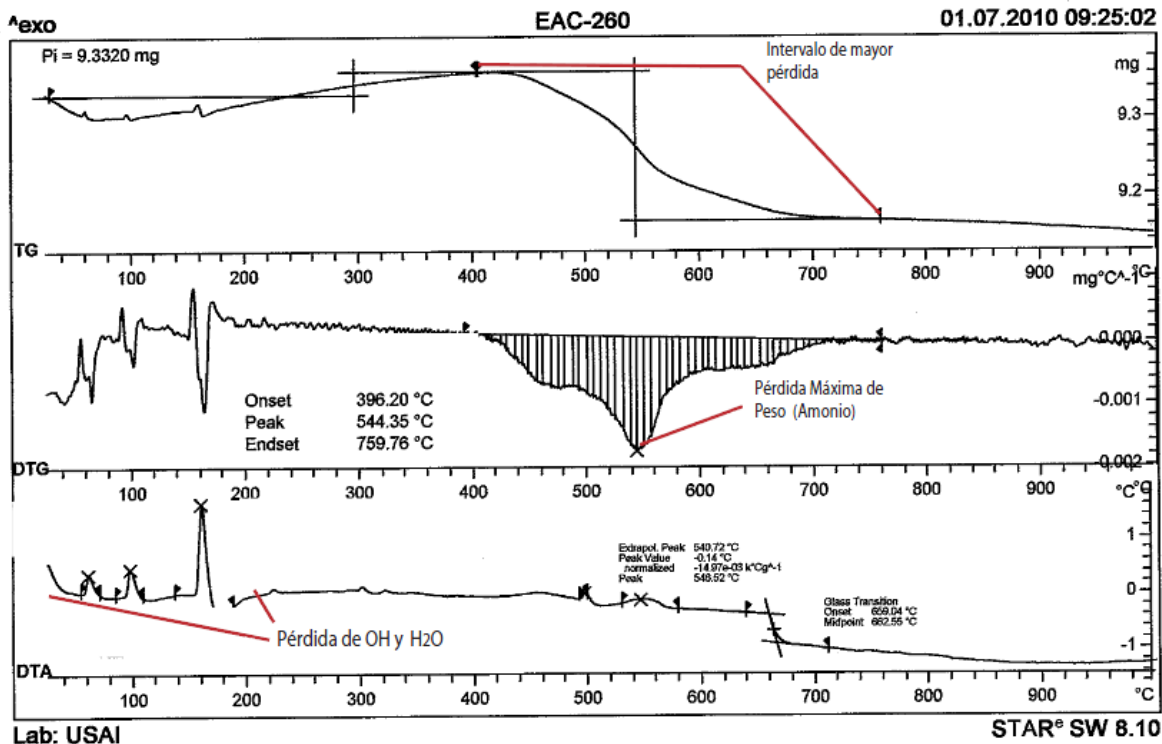


Fig. 19 Resultados del análisis termo analítico: Las curvas Termo-gravimétrica y Termo-gravimétrica diferencial (TG y DTG) contienen la pérdida de peso asociada al NH₄ y el intervalo donde empieza a perderse el mayor peso (asociado al amonio). La curva DTG es la derivada de la curva TG, mostrándose así los máximos y mínimos de la misma. La curva térmica diferencial (DTA), muestra la variación diferencial de la temperatura con el aumento de la misma.

3.5 Microscopía electrónica de barrido y análisis por microsonda electrónica

Los análisis semicuantitativos y mapeos composicionales fueron hechos en las muestras con respuesta en SWIR en el intervalo de 1900-2200 nm y con respuestas en los difractogramas asociadas al amonio (Sección 2.6.2). Los requerimientos de tener una muestra montada en una lámina delgada y pulida a 30 μm obligaron a hacer los análisis cuantitativos y los mapeos composicionales a las muestras EAC-1-N2 (300 m) y EAC-1-N1 (102 m) (sección 2.6.2).

El análisis semicuantitativo calculado por la interfaz de la microsonda como elementos en porcentaje de la muestra mostraron valores muy elevados respecto a algunos valores estequiométricos reportada para estos silicatos, ello se atribuye principalmente al hecho de que el patrón para el nitrógeno contiene un porcentaje muy elevado de este elemento. Así que no se pudo obtener ningún valor con un sentido concreto, comparado con valores reportados para estos silicatos.

Los mapeos composicionales se hicieron con el detector WDS para tratar de observar alguna distribución sistemática del NH_4^+ en la estructura de los feldespatos estudiados por difracción de rayos X y análisis de SWIR con anterioridad (Secc. 2.6.1). Como se observa en la Fig.20 (centro) parte del nitrógeno registrado por el mapeo composicional corresponde con el nitrógeno de la resina en los huecos de la muestra, vista en la imagen de electrones retrodispersados como tonos negro (Fig.20, izquierda); sin embargo, se observa una pequeña concentración en algunos feldespatos si se comparan los mapeos para nitrógeno y para potasio (Fig.20).



Fig. 20 Imagen SEM de electrones retrodispersados, los puntos con menor brillo tienen una composición con menor número atómico en promedio (Izquierda). Mapeo de nitrógeno (centro), la concentración de puntos coinciden con la resina de la lámina delgada sin embargo se observan algunos puntos de N dentro de los feldespatos denotados por el mapeo en potasio (derecha). La escala gráfica corresponde a 2 μm . Muestra EAC-1-N2 (300 m).

4. Discusión

4.1 Contexto Geológico-Geotérmico de la Buddingtonita y la Tobelita

Dos silicatos de amonio fueron caracterizados en el campo geotérmico activo de Acoculco, en el Estado de Puebla. La presencia de estas fases se asocia con la alteración hidrotermal causada por los diferentes pulsos magmáticos reportados por Lopez-Hernández *et al.* (2004) que van del Plioceno al Holoceno. La extensión de la alteración argílica asociada al amonio en silicatos, junto con los estudios de microtermometría de González-Partida (1998) en el pozo EAC-1 y la litología atravesada por el pozo EAC-1, permite hacer una división en dos sistemas hidrotermales (Fig. 9). La primera parte es un sistema hidrotermal somero y se encuentra albergada por las unidades Dacita Cruz Colorada, a la base, y la Ignimbrita Acoculco, en la cima. En ella se reconoce que la alteración, representada por la asociación tobelita-buddingtonita-caolinita-esmectita, aumenta progresivamente de la base a la cima, pasando de una alteración argílica selectiva a pervasiva. El segundo sistema hidrotermal corresponde con skarn que queda representado por un granito con hornblenda y un mármol parcialmente metasomatizado, la mineralogía de alteración está dada por la asociación de alteración epidota-calcita-clorita (Canet *et al.*, 2010) (Fig.9).

Estudios de microtermometría hechos por López-Hernández *et al* (2009) develan que las inclusiones fluidas se pueden separar en dos grupos. Un grupo puede corresponder con un fluido relacionado a un skarn por su rango de salinidades (16-19.3%wt NaCl) según criterios propuestos Einaudi *et al.* (1981) Roedder (1984) y Meinert (1992), mientras que el segundo grupo presenta salinidades menores que pueden corresponde con los de un sistema geotérmico (González-Partida *et al.* 1997, 2000, 2005, y referencias incluidas). Lo anterior también se puede inferir de la Fig.21 (Izquierda).

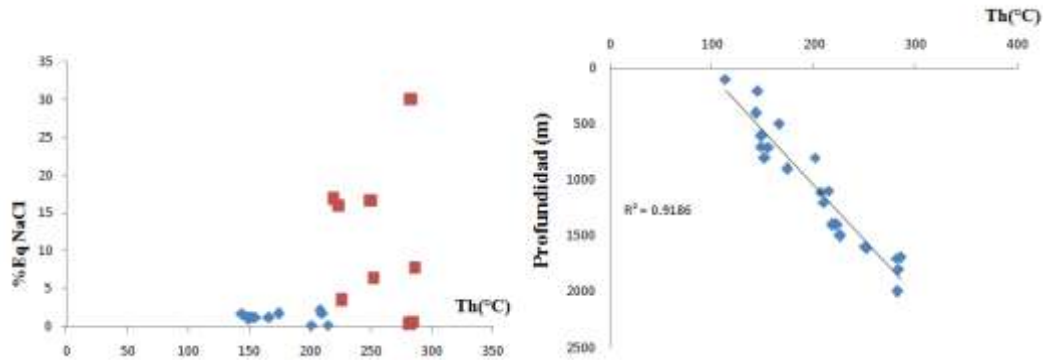


Fig.21 La primera gráfica muestra una comparación entre la temperatura de homogenización promedio y la salinidad, los puntos rojos representan un fluido salino de alta temperatura asociado al skarn mientras que los puntos azules representan al sistema hidrotermal somero, con temperaturas menores y una baja salinidad. La segunda gráfica refleja el gradiente geotérmico del pozo (tomado de González-Partida, 1998).

La tobelita y la buddingtonita se encuentran asociados al sistema hidrotermal somero (mencionado como geotérmico por López-Hernandez *et al.*, 2009), y en conjunto describen la acción de un fluido de baja salinidad y con un rango de temperaturas de 140-250° C que alteró a las rocas volcánicas más someras, dichas temperaturas son compatibles con otras reportadas por Sucha *et al.* (1998), Yang *et al.* (2001), Nieto (2002) y Compton *et al.* (1992). La introducción del amonio en la estructura de los silicatos de las secuencias volcánicas se debe a que éste fluido que utiliza como fuente de amonio a la materia orgánica de la Fm. Guzmantla-Maltrata, que consta de una unidad de calcarenitas con calizas arcillosas e intercalaciones de margas y lutitas arenosas (Morales y Garduño, 1984).

4.2 Técnicas para cuantificar el NH_4 en ambos silicatos de amonio

La presencia del amonio se ha comprobado fehacientemente en ambos silicatos, tanto por los análisis de DRX (Tabla 8 y 9) y los patrones calculados por Rietveld (Tabla 10), como por la respuesta del SWIR en la banda del amonio (Fig.17), y los análisis termoanalíticos (Fig. 19). Sin embargo, hallar una metodología propia para la cuantificación del amonio en este trabajo resultó complejo, debido a que no hay una metodología estándar para la extracción de NH_4^+ en materiales pétreos. La DRX se propuso como método para cuantificar el amonio (p. ej., Kawano *et al.*, 1990, Drits *et al.*, 1997 y Erd *et al.*, 1965). Por otro lado, la cuantificación por la ley de Beer y Lambert tomando la absorbancia o transmitancia SWIR de una muestra como un todo, ha presentado la dificultad de que, al haber distintos minerales en proporciones

variables, cada mineral contribuirá de manera distinta, lo que modificará al espectro resultante (Thompson, 1999).

Diferentes técnicas se han propuesto en diversos trabajos para cuantificar el amonio de forma directa o indirecta. La difracción de rayos X se ha propuesto no sólo como una herramienta de identificación sino también como una manera de cuantificar el contenido de amonio (Drits *et al.*, 1997, Sucha, 1994 y Erd, 1965). Otra manera de hacer una cuantificación indirecta por análisis de espectroscopia de infrarrojo han sido propuestas por Wilson *et al.* (1992) y Busigny *et al.* (2003). Sin embargo estas técnicas están pensadas para muestras que exhiban un grado de pureza considerable en la fase de interés, ya sea tobelita o buddingtonita. Por otra parte, análisis con microsonda para elementos ligeros (p.ej., O y N) han sido usados por Wilson *et al.* (1992) y Nieto (2002) con cierto éxito, sin embargo, es necesario el uso de estándares adecuados tales como cristales de NIB (Nieto, 2002) para poder hacer una cuantificación adecuada, o bien hacer correlaciones con elementos como son el Na⁺ y el K⁺ y con ello cuantificar indirectamente el amonio (Wilson *et al.*, 1992).

La manera de contrarrestar complicaciones de los análisis indirectos es contar con un método químico directo pensado para extraer amonio en materiales pétreos. Ridgeway *et al.* (1990) y Ridgeway *et al.* (1991) propusieron el método de Kjeldahl, en donde la muestra se prepara con una mezcla de HF y HCl para disolver en un ácido todos los cationes contenidos en la muestra, posterior a la digestión la solución se evapora donde se analizan los cationes más volátiles (en este caso NH₄). Otro método usado primordialmente en química para sustancias líquidas es la cromatografía líquida de iones, en esta técnica la muestra también tiene que pasar por una digestión en ácidos para después ponerse en una columna de medición, el análisis se basa en el principio de que un ión será más afín a la fase móvil o estacionaria así que con el tiempo de arribo al analizador sabremos que ion es en cuestión (para mayores referencias Skoog *et al.* (2000), HPLC, La cromatografía de iones fue utilizada por Krhon *et al.* (1993) con fines de comparación con otros métodos indirectos tales como la microsonda y la espectrometría de Infrarrojo, dichos resultados presentan congruencia entre sí.

La desventaja de los métodos directos, es el hecho de que no se tiene un control exacto de las cantidades de amonio que se disuelven en la muestra contra las que se mantienen en la muestra sólida. Paramasivam *et al.* (2000) proponen que el uso de oxidantes como el KBrO (bromato de potasio) puede transformar al NH₄ en NH₃ lo que lo volatiliza de la digestión, por lo que muestras con fases ricas en amonio deben ser tratadas exclusivamente con ácidos como son HF y HCl. En general un buen

análisis en un método directo depende de realizar una digestión adecuada con respecto a los elementos químicos que se desean analizar por cualquier técnica.

En el caso de las muestras para este estudio se recomienda usar una digestión en ácido 5 M HF: 1 M HCl, después de quitar el amonio adsorbido (intercambiable) con una solución de 2 M de KCl (Paramasivam *et al.*, 2000). Pudiéndose usar la técnica de cromatografía de líquidos después de la digestión con ácidos propuesta por Wilson *et al.* (1992).

4.3 Relación del amonio con la temperatura

Diagramas propuestos por Drits *et al.* (1997) y Sucha (1994) muestran que el amonio es más abundante en las partes más someras del sistema hidrotermal somero (en sus primeros 260m) mientras que las partes más profundas están relativamente empobrecidas en amonio, contrario a la tendencia de la abundancia del amonio la cristalinidad aumenta progresivamente conforme aumenta la profundidad (Fig. 22). De lo anterior es posible deducir que hay una relación inversa entre la concentración de amonio y la temperatura (Fig. 20), por otra parte hay una relación directa entre la temperatura y la cristalinidad (mostrada en la Fig.12 por el porcentaje de illita). En lo que se refiere a la distribución de estos silicatos dentro de la columna del pozo de la Fig.9, se observa que la tobelita es más abundante conforme la profundidad es menor mientras que la buddingtonita es mayor en las partes más profundas del sistema hidrotermal somero.

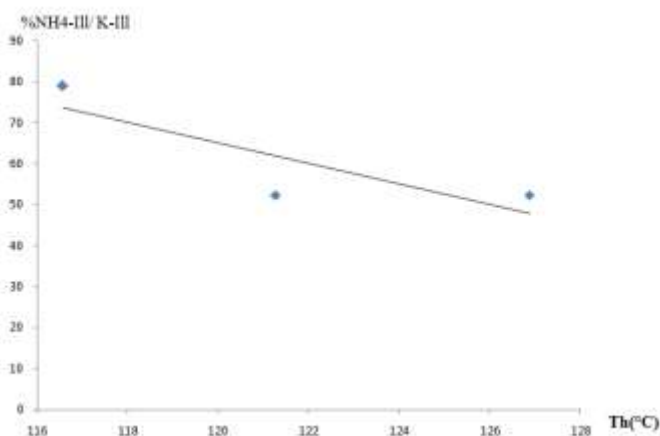


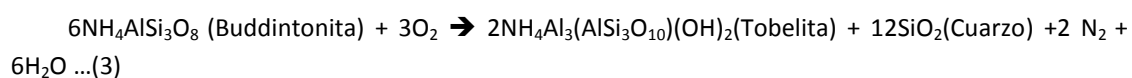
Fig. 22 Tendencia de la concentración de amonio contra la temperatura de homogenización, siendo la temperatura proporcional a la profundidad. La pendiente de la recta es negativa por lo que a mayor temperatura la concentración de amonio disminuye. El amonio se calculó a partir del diagrama propuesto por Sucha (1994) y el gradiente geotérmico del pozo.

La relación de los silicatos de amonio con respecto al gradiente geotérmico (cima del pozo) sugiere que el amonio es afín a temperaturas en este caso bajas (140-250°C). Por lo que se puede pensar que el amonio viajó en un líquido rico en gas con temperaturas cercanas a las de una sublimación, mismas que propiciaron el emplazamiento del amonio en la estructura de los feldespatos y las illitas de las rocas volcánicas de la cima de pozo (Ignimbrita Acoculco y Dacita Cruz Colorada).

4.4 Origen de la tobelita y la Buddingtonita

La tobelita y la buddingtonita son isomorfos ricos en amonio de la illita y feldespato potásico, respectivamente; sin embargo, su origen no se restringe a una simple sustitución como la que se propone en las ecuaciones (1) y (2) de Hovis *et al.* (1994). Las relaciones paragenéticas y texturales de ambas fases son clave para proponer a un precursor en el caso de ambos silicatos. En la illita amónica Bobos *et al.* (1999) propusieron un precursor de esmectita al encontrar pseudomorfos de esmectita con la composición de la illita amónica. Por otra parte, Compton *et al.* (1992) propusieron que la introducción del amonio en la estructura de la illita se relaciona directamente con la temperatura y el tiempo geológico, por lo que a temperaturas bajas se tendrán illitas con un contenido de esmectita interestratificado considerable y poco amonio, mientras que a temperaturas altas se tendrá un illita sin ningún contenido de esmectita y con un contenido de amonio superior con respecto a una temperatura baja.

El contenido de amonio en ambas fases se encuentra controlado por la temperatura y la disponibilidad del nitrógeno, según diagramas y ecuaciones de Hovis *et al.* (2004):



La ecuación (3) está pensada para un sistema cerrado con una presión constante de 200MPa y un rango de temperatura de 0 a 1000°C (Fig. 23), sin embargo se puede extrapolar las condiciones al pozo EAC-1, con una presión aproximada de 7.5Ma y con una temperatura máxima de 400°C y así inferir un comportamiento similar.

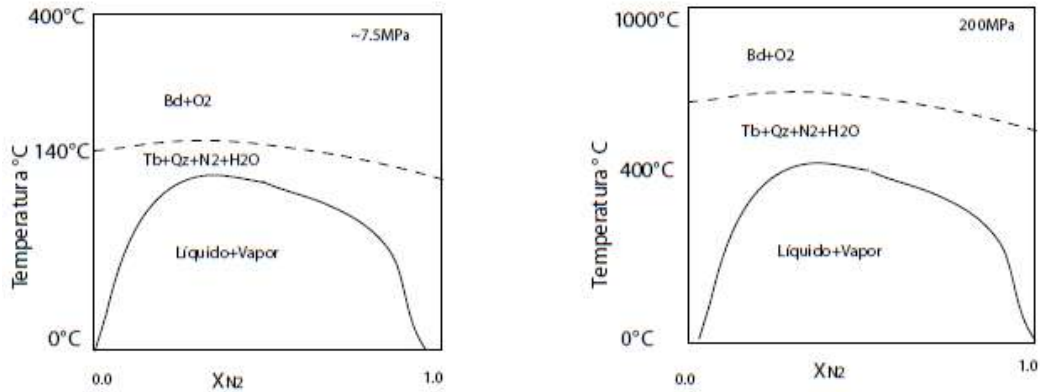


Fig. 23 Diagrama de fases de Hovis *et al.* (2004), El diagrama de la izquierda ($P=7.5\text{MPa}$ y $T=400^\circ\text{C}$) es producto de una extrapolación del diagrama original de Hovis *et al.* (2004), diagrama de la derecha con condiciones de ($P=200\text{MPa}$ y $T=0$ a 1000°C). El eje de abscisas simboliza la disponibilidad del nitrógeno en porcentaje. La curva en cóncava señala el límite entre una fase sólida y una fase líquido+vapor.

Lo anterior se puede aplicar a este trabajo de la siguiente manera:

- a) Introducción del amonio en feldespatos alcalinos de las rocas de la secuencia volcánica de Acozulco.
- b) Alteración de algunos de los feldespatos amónicos a esmectita.
- c) Transformación de la illita a partir de la esmectita con amonio.

Las evidencias que proponen estas relaciones son la solución sólida de la buddingtonita con la albita (Tabla 11) y la interestratificación de la esmectita en la illita (Fig.14). Además, aplicando los diagramas de Hovis *et al.* (2004), es posible observar una relación de buddingtonita en la base del pozo ($T \sim 200\text{-}250^\circ\text{C}$) y una mayor abundancia de tobelita en la cima ($T \sim 140\text{-}200^\circ\text{C}$) relacionadas a un fluido de líquido+vapor a temperatura ambiente, reportado por González-Partida (2008). Esto evidencia que la ecuación (3) propone un mecanismo de mineralización para ambas fases, pasando de un régimen de temperaturas altas (para la buddingtonita) a un régimen de temperaturas bajas (para la tobelita). La presión en este caso es menor a 200 MPa, pero el comportamiento en el pozo EAC-1 puede ser similar.

5. Conclusiones

El objeto general de este trabajo fue el de encontrar si la presencia de los referidos silicatos de amonio estaba estrechamente relacionada con la actividad geotérmica en la caldera de Acozulco, Puebla. A partir de este objetivo se desarrolló investigación para evaluar el uso de dichos silicatos en el área de la exploración geotérmica y su relación inherente con la temperatura. Así pues, la presencia de estos silicatos no sólo podría confirmar actividad geotérmica en un área sino que también permitiría hacer una estimación de la temperatura a la que estas fases minerales se formaron, teniendo de esta manera una doble función. Para poder hacer esto fue necesario entender el contexto geológico y geotérmico de ambos silicatos y además inferir, según resultados obtenidos su origen.

Las conclusiones al término de esta investigación son las siguientes:

- I. La presencia de la tobelita y la buddingtonita señalan la actividad hidrotermal en la caldera de Acozulco, Puebla.
- II. La fuente del amonio para estos silicatos la constituye el basamento cretácico sedimentario (La Fm. Guzmantla-Maltrata, específicamente) rico en materia orgánica de la caldera de Acozulco, Puebla
- III. Existen dos sistemas hidrotermales en la caldera de Acozulco. Un sistema somero con temperaturas de 140-250°C, bajas salinidades y con una asociación de tobelita-buddingtonita-caolinita-esmectita y otro sistema asociado a un skarn con una temperatura de 250-300°C, altas salinidades y una asociación de epidota-calcita-clorita.
- IV. El precursor de la buddingtonita son los feldespatos alcalinos de la secuencia volcánica de Acozulco que pasaron a enriquecerse en el ión amonio (NH_4^+) por acción de un fluido hidrotermal. La buddingtonita pudo haberse alterado de dos maneras, ya sea que la tobelita sea un producto directo de la alteración de la buddingtonita o bien la tobelita cristalice a partir de esmectita con una cantidad apreciable de amonio adsorbido.
- V. De lo visto en el Pozo EAC-1, la buddingtonita está restringida a zonas más profundas que la tobelita, esto se debe a que la buddingtonita necesita de un ambiente de mayor temperatura con respecto a la tobelita.

- VI. Los análisis de difracción en conjunto con los análisis de microtermometría revelan que puede existir una relación inversa de temperatura contra la concentración de amonio en una muestra mineral.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todos los involucrados en la elaboración de este trabajo de tesis. A mi asesor el Doctor Carles Canet, por su apoyo, confianza, paciencia y ejemplo, a la Doctora Teresa Pi Puig por su ayuda en la elaboración e interpretación de los difractogramas y sus observaciones detalladas y a Jaime Días por su ayuda en la preparación de la muestras.

A la gente que creyó en mí en la facultad, tanto amigos como profesores que han dejado huella y ejemplo de que ser un geólogo excepcional tiene como requisito ser un ser humano de igual categoría.

A mis amigos que han estado conmigo en diversos momentos de mi vida, ellos han sido apoyo en momentos difíciles y buena compañía en momentos de dicha.

A mi familia que ha estado conmigo toda mi vida. A mis padres que han sido ejemplo y consejo de toda acción en mi vida y espero lo sean por muchos años, han sido además fuente de amor inagotable, gracias. A mi hermano que ha sido ejemplo y apoyo de mi confianza en varios momentos de mi vida, gracias. Finalmente a quién no está en este mundo pero siempre vivirá en mi recuerdo para ayudarme a hacer lo correcto, gracias Abuela.

Bibliografía

- Altaner, S.P., Fitzpatrick, J.J., Kronh, M. D., Bethke ,P.M., Hayba, D. O., Goss, J. A., and Brown, Z. A. ,1988, Ammonium in Alunites, American Mineralogist, Vol. 73., p.145-152
- Badeshia, H. K. D. H., 2009, Thermal Analysis Techniques, Classes, University of Cambridge, Material Science & Metallurgy
- Barker, D. S., 1964, Ammonium in alkali feldspars, The American Mineralogist, Vol. 49 p. 852-858
- Beate, O., Gallien, J. P., Pinti, D. L., Fialin, M., Daudin, L., Grocke, D. R., Pasava, J., 2005, Nitrogen and Carbon Partitioning in diagenetic and hydrothermal minerals from Paleozoic black shells (Selwyn Basin, Yukon Territories, Canda), Chemical Geology Vol. 218, p. 249-264
- Bigham, J.M., Bartels, J.M., 1996, Methods of Soil Analysis, Ed. Soil Science Society of America and Society of Agronomy, USA, p. 1123-1163
- Busigny, V., Cartigny, P., Philoppot, P., Javoy, M., 2003, Ammonium quantification in muscovite by infrared spectroscopy, Chemical Geology, Vol. 198, p.21-31
- Canet, C., Camprubí, A., 2010, Fundamentos del microanálisis mediante sonda electrónica (EPMA), Presentación, Universidad Nacional Autónoma de México
- Canet, C., Arana, L., González-Partida, E., Pi-Puig, T., Prol-Ledesma, R. M., Franco, I. S., Villanueva-Estrada, R. E., Camprubí, A., Ramírez-Silva, G and Lopez-Hernandez, A., 2010, A statistics-based method for the short-wave infrared spectral analysis of altered rocks: An example from the Acoculco Caldera, Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt, Journal of Geochemical Exploration, Vol.105, p.1-10
- Compton, J.S. ,Williams, L.B. and Ferrel ,R. E., 1992, Mineralization of organic ammonium in the Monterey Formation, Santa Maria and San Joaquin basins, California, USA, Geochimica et Cosmochimica acta, Vol. 56 p. 1979-1991
- Drits, V. A., Lindgreen, H. and Salyn, A. L., 1997, Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by X-ray diffraction: Application to north sea illite smectite, American Mineralogist, Vol. 82, p. 79-87
- Einaudi. M.T., Meinert, L.D., Newberry, J.R., 1981, Skarn deposits, Economic Geology, 75th Anniversary Volume, p.317-391
- Erd., C.R., White, D.E., Fahey, J.J., Lee, D.E., 1965, Buddingtonite, An ammonium Feldspar with zeolitic water, American Mineralogist, Vol. 49, Nos. 7 and 8, p. 831-850

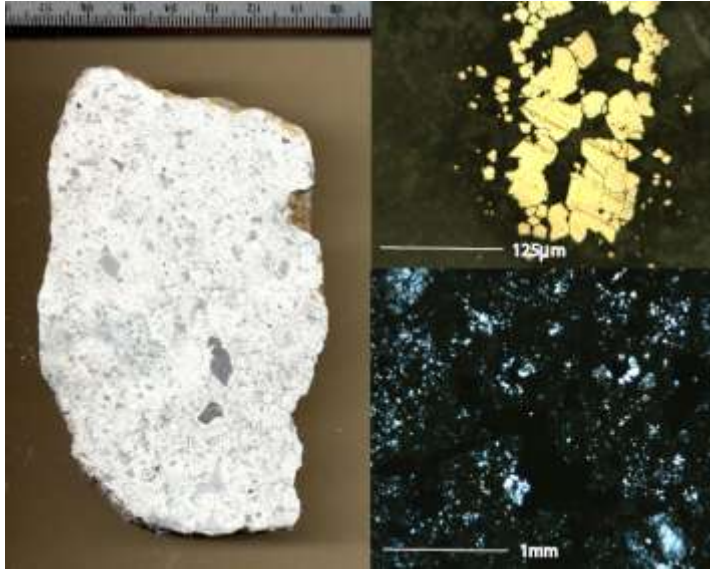
- Ferrari L., López-Martínez M., Aguirre Díaz G., Carrasco Núñez G., Space-time patterns of Cenozoic arc volcanism in central Mexico: From the Sierra Madre Occidental to the Mexican Volcanic Belt, *Geology*, Vol. 27, p. 303-306
- Galí, S. 2006, El método Rietveld y sus aplicaciones en mineralogía, *Boletín de mineralogía*, Vol. 17, p. 87-89
- Godeas, M. and Litvak, V. D., 2006, Identificación de anomalías de amonio por espectrometría de reflectancia: Implicancias para la exploración minera, *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, Vol. 61, p. 438-433
- González-Partida, E., 2008, Estudio Microtermométrico de inclusiones fluidas del pozo EAC-1 de Aocolco, Puebla, Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México
- Higashi, S., 1982, Tobelite a new ammonium dioctahedral mica, *Mineralogical Journal*, Vol.11 p. 138-146
- Hovis, G.L., Harlov D., Gottchalk, M., 2004, Solution calorimetric determination of the enthalpies of formation of NH₄-bearing minerals buddingtonite and tobelite, *American Mineralogist*, Vol. 89, p. 85-93.
- Kawano, M. and Tomita, K.,1990, Mineralogical properties of interstratified ammonium-bearing mica/smectite from Aira, Kogoshima Prefecture, Japan, *Mineralogical Journal*, Vol. 15, p. 19-31
- Klein, C., Hurlbut, C., S., 1994, *Manual de Mineralogía*, Ed. Reverté, México, Cd. de México, Vol. 1, p. 306
- Kronh, M.D., Kendall, C., Evans, J. R. and Fries, T. L.,1993, Relations of ammonium minerals at several hydrothermal systems at western USA, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* ,Vol. 56 p. 401-413
- Lopez-Hernandez, A., 2006, Hydrothermal Activity in the Tulancingo-Aocolco caldera complex, central Mexico: Exploratory Studies, *Geothermics*, Vol. 38, p. 279-293
- Lugo-Hubp J., 1990, El relieve de la república mexicana, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, Vol. 9, p. 82-111
- Moore, D. M., Reynolds, R. C., 1997, *X ray Difracción and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, Oxford, UK, pp.332
- Morales, G. J., Garduño M.V.H., 1984, Estudio Tectónico-estructural en el proceso Huachinango, Pue., Internal Report, Instituto Mexicano del Petróleo, México
- Nieto, F., 2002, Characterization of coexisting NH₄- and K-micas in very low-grade metapelites, *American Mineralogist*, Vol. 87, p. 205-216
- Ostrooumov, M., 2007 *Espectrometría Infrarroja de Reflexión en Mineralogía Avanzada, Gemología y Arqueometría*, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Ed. Instituto de Geofísica, México, p. 6-16

- Ostrooumov, M., 2009, Mineralogía Analítica Avanzada, México: Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ed. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México p. 33
- Paramasivam, S., Breitenbeck, G.A., 2000, Quantitive Determination of fixed ammonium in soils, Soil Science Society of America Journal, Vol. 64, p.1859-1866
- Potter, R.W., 1979, Freezing point depression of aqueous sodium chloride solution, Economic Geology, Vol. 73, p.284-285
- Reed, S. J. B., 2005, Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology, Cambridge University Press, Cambridge, UK p.7
- Reynolds, R. C. and Moore, D.M., 1997, X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals: Illinois, USA, Oxford University Press, p. 207, 211-215
- Ridgeway, J. and Appleton, J.D., 1990, Ammonium Geochemistry in mineral exploration, a comparison of from the American cordilleras and the south west pacific, Applied Geochemistry, Vol. 5, p.475-479
- Ridgeway, J., Martiny, B., Gomez-Caballero, A., Macias-Romo, C. and Villaseñor-Cabral, M.G., 1991, Ammonium geochemistry of some silver Mexican deposits, Journal of Geochemical Exploration, Vol. 40, p. 311-327
- Roy, P.D., 2007, Thermal Characteristics of the near-surface Playa Sediments from the Thar Desert, Rajasthan, Journal Geological Society of India, Vol. 69, p. 781-787
- Skoog D., Holler, J., Nieman, T., 2000, Principios de Análisis Instrumental, Ed. McGraw-Hill, España, p. 279
- Stern, E. J., Reynolds, R., C., 1982, Zantop, H., Natural Ammonium illites from black shales hosting stratiform base metal deposit, Delong Mountains, Northern Alaska, Clays and Clay Minerals, Vol. 30, No. 3, p. 161-166
- Sucha, I and Siranova, 1991, Ammonium and Potassium Fixation in Smectite by Wetting and drying, Clays and clay minerals, Vol. 39, No. 5, p.556-559
- Sucha, I. and Madejová, J., 1994, Ammonium Illite from anchimetamorphic shales associated with anthracite in the Zemplinicum of the western Carpathians, Clay Minerals, Vol. 20, p. 369-377
- Sucha, V., Elsass, F., Eberl, Kuchta, L., Medejová, J., Gates, W.P., Komadel, P., 1998, Hydrothermal synthesis of ammonium illite, American Mineralogist, Vol. 83, p.58-67

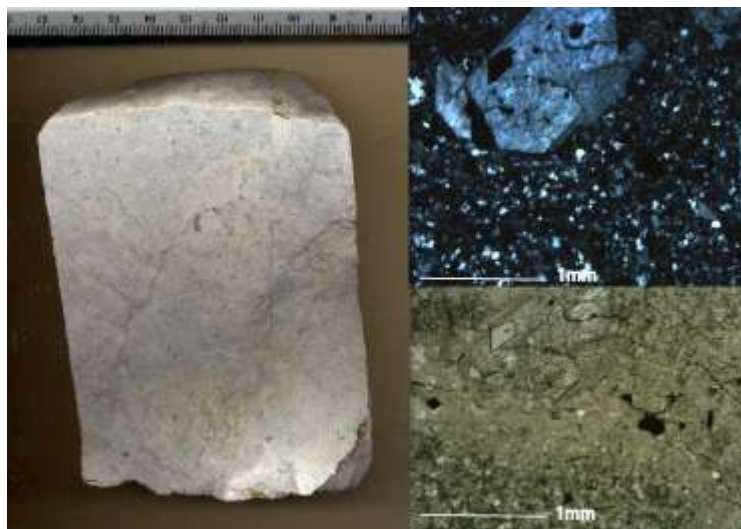
- Thompson, A. J. B., Hauff, P.L. and Robitaille, A.J., 1999, Alteration mapping in exploration: Application of Short Wave Infra Red Spectroscopy, SEG Newsletter, Number 39, p.16-27
- Potter, R.W., 1979, Freezing point depression of aqueous sodium chloride solution, Economic Geology, Vol. 73, p.284-285
- Velasco, F., Alvaro, A. , Suarez, S. , Herrero, J., M., Yusta I., 2005, Mapping Fe-bearing hydrated sulphate minerals with short wave infrared (SWIR) spectral analysis at San Miguel mine environment, Iberian Pyrite Belt (SW Spain), Journal of Geochemical Exploration, Vol. 87, p. 45-72
- Williams, L.B., Zampton, H., and Reynolds, R.C., 1987, Ammonium Silicates associated with exhalative ore deposits: A geochemical exploration tool, Journal of geochemical exploration, Vol. 27, p.125-141
- Wilson, P. N., Parry W. T., Nash, W.P., 1992, Characterization of hydrothermal tobelitic veins from black shale, Oquirrh Mountains, UTAH, Clays and Clay Minerals, Vol. 40, no.2, p. 405-420
- Yang, K., Browne P. R. L., Huntington J. L. and Walshe J. L. 2001, characterizing the hydrothermal alteration of the Broadlands Ohaaki geothermal system, New Zealand, short wave infrared spectroscopy, Vol. 106, p. 53-65

Anexo

Muestra EAC-1-N1 (102m), Toba Riolítica argilizada



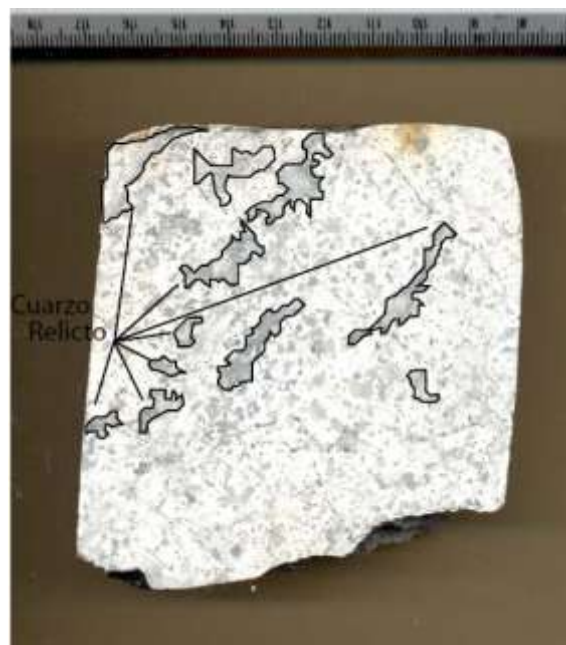
Muestra EAC-1-N2 (300m), Dacíta Porfídica



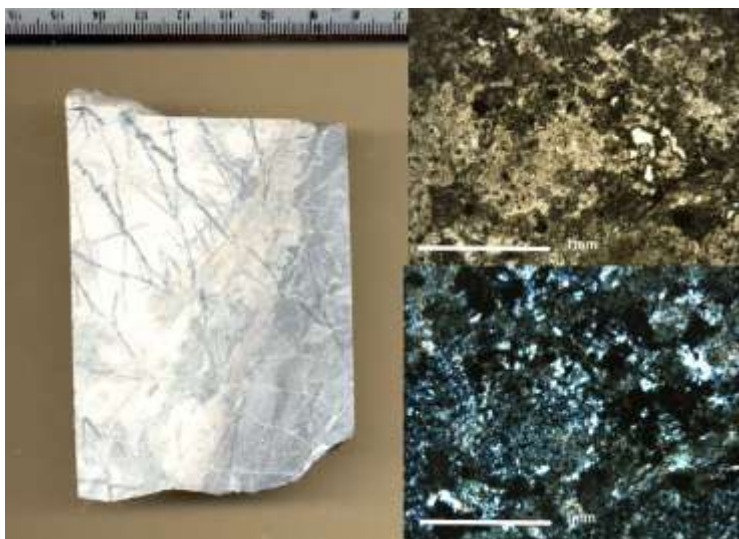
Muestra EAC-1N2 (325m), Toba Lítica



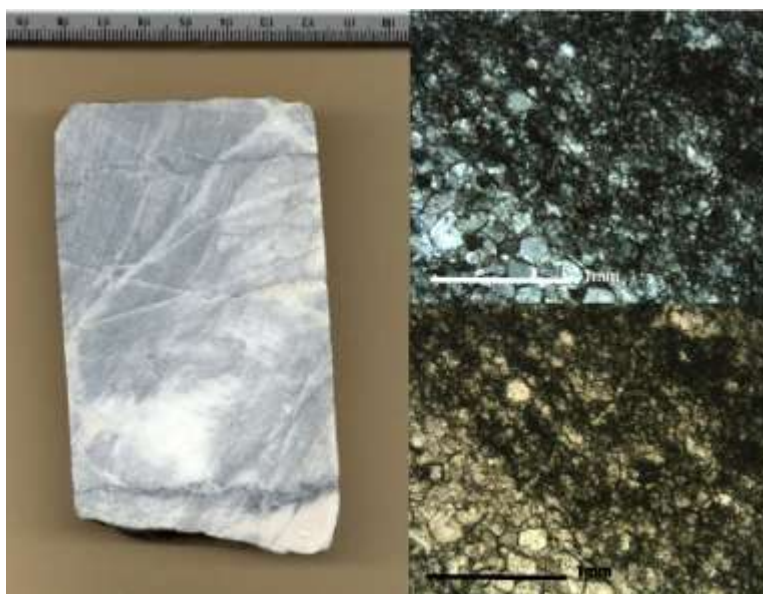
Muestra EAC-1-N3 (602m), Riolita



Muestra EAC-1-N4 (825m), Dacita



Muestra EAC-1-N5 (1500m), Marmol



Muestra EAC-1-N6 (1815m), Granito de Hornblenda

