



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARACTERIZACIÓN GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS DE
TIERRAS RARAS (ETR) EN SUELOS DEL SISTEMA
GEOTÉRMICO ARARÓ SIMIRAO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

P R E S E N T A :

NOMBRE DEL ALUMNO: TENOCH GALEANA CORNEJO

TUTORA: DRA. ISABEL PÉREZ MARTÍNEZ





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Institucionales

- Laboratorio de Espectrometría de Masas del Instituto de Geofísica.
- Laboratorio de Química Analítica del Instituto de Geofísica.
- Laboratorio-Unidad de Microanálisis del Instituto de Geofísica, Unidad Michoacán.
- Dra. Teresa Pi Puig, Laboratorio de DRX, Instituto de Geología
- Ing. Carlos Linares, Laboratorio Universitario de Petrología
- Qfb. Fabiola Vega, Instituto de Geología.

Personales

Antes que nada, me gustaría agradecer a mis papás y a mi abuelita, que siempre me han ayudado a perseguir mis sueños y que sin su apoyo incondicional no hubiera podido llegar hasta donde este aquí.

También quiero agradecer a mi familia que de alguno u otra manera me han apoyado con su amor, afecto, consejo y tiempo, para mejorar cada día y que me ayudó a salir de las adversidades que enfrenté.

También quiero agradecer a mi tutora, la Dra. Isabel Pérez, que me dio la oportunidad de trabajar con ella, así como por tener la paciencia para guiarme durante este proceso.

Quiero también agradecer a mis amigos Héctor Raggi y Pablo Sánchez por acompañarme durante todos estos años, y que sin sus consejos y compañía no hubiera podido ser la persona que soy ahora.

Me gustaría agradecer a la Dra. Beatriz Ortega, Dra. Vanessa Colás, Dra. Teresa Pi y Dr. Roberto Mladonado, por brindarme su apoyo y guía, para ser un mejor científico y decidir qué camino tomar.

Por último, quiero darle gracias a la UNAM que me ha brindado muchas oportunidades, amigos y felicidad, y que sin ella tampoco estaría aquí.

Índice

Resumen.....	1
1. Introducción.....	2
1.1. Generalidades.....	2
1.2. Antecedentes	3
1.3. Objetivos.....	4
1.4. Localización de la zona de estudio.....	4
2. Marco geológico.....	5
2.1. Ubicación.....	5
2.2. Clima.....	6
2.3. Edafología.....	7
2.4. Contexto geológico regional.....	9
2.4.1. Arreglo tectónico regional.....	9
2.4.2. Geología estructural regional.....	10
2.4.3. Litología regional.....	10
2.5. Contexto geológico local.....	11
2.5.1. Geología y tectónica local.....	11
2.5.2. Litología local.....	12
2.5.3. Estratigrafía local.....	13
2.6. Hidrología.....	14
2.6.1. Hidrotermalismo.....	15
3. Marco teórico.....	15
3.1. Elementos de Tierras Raras introducción, mineralogía y geoquímica.....	15
3.1.1. Propiedades químicas.....	15
3.1.2. Ocurrencia de las ETR.....	16
3.1.3. Abundancia en la corteza.....	17
3.1.4. Comportamiento geoquímico.....	17
3.1.4.1. Sistemas magmáticos.....	18
3.1.4.2. Sistemas acuosos.....	19
3.1.5. Minerales de tierras raras de origen hidrotermal.....	20
3.1.5.1. Formación de minerales de tierras raras en sistemas hidrotermales.....	22
3.1.6. Movilidad y retención de Elementos de Tierras Raras en sistemas hidrotermales	22
3.1.6.1. Cambios en la temperatura y presión.....	22
3.1.6.2. Mezcla de fluidos.....	23
3.1.6.3. Interacción de fluidos con las rocas.....	23
3.1.6.4. Cristalización de minerales ganga.....	23
3.1.6.5. ETR en fluidos hidrotermales.....	24
3.1.6.6. Alteración de minerales hidrotermales de tierras raras.....	24
3.2. Sistemas epitermales hidrotermales.....	25
3.2.1. Modelo de deposición.....	26

3.3. Minerales arcillosos.....	27
3.3.1. Nomenclatura básica.....	27
3.3.2. Propiedades de las arcillas.....	28
4. Metodología.....	28
4.1. Muestreo.....	28
4.2. Análisis Químicos.....	29
4.2.1. Tratamiento previo de las muestras de suelo.....	29
4.2.2. Determinación de la química general de suelos por fluorescencia de RX ambiental.....	29
4.2.3. Digestión ácida.....	31
4.2.4. Determinación de la concentración de ETR por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	31
4.3. Análisis Mineralógicos.....	33
4.3.1. Metodología para separación de arcilla para análisis por difractómetro de polvos.....	33
4.3.1.1. Técnica A.....	33
4.3.1.2. Técnica B.....	33
4.3.2. Difracción de rayos X.....	34
4.3.2.1. Medición A e identificación A.....	34
4.3.2.2. Medición B e identificación B.....	35
4.3.3. Microscopio electrónico de barrido ambiental (MEBA)	35
4.3.4. Microsonda electrónica (EPMA)	36
4.4. Tratamiento de resultados.....	37
4.4.1.1. Normalización de abundancia de ETR.....	37
4.5. Creación de mapas.....	39
4.5.1.1. Mapa de composición de bandas (Alteración hidrotermal)	40
4.5.1.2. Mapas de isoconcentraciones de ETR.....	41
4.6. Análisis estadístico.....	42
4.7. Cálculo de fórmulas cristal químicas	43
5. Resultados.....	44
5.1. Química de muestras.....	44
5.1.1. Química de rocas.....	44
5.1.2. Química de suelos.....	45
5.1.3. Concentraciones de ETR en rocas.....	46
5.1.4. Concentraciones de ETR en suelos.....	47
5.1.5. Correlación entre los suelos y la roca del sitio.....	48
5.1.6. Mapas de isoconcentraciones.....	50
5.2. Normalización de ETR.....	54
5.2.1. Anomalías de Eu y Ce y enriquecimiento y empobrecimiento de ETR.....	59
5.3. Mineralogía de suelos y rocas.....	60
5.3.1. Mineralogía de suelos	60
5.3.1.1. Mineralogía de arcillas de las muestras de suelos por DRX.....	60
5.3.1.2. Mineralogía de suelos por microscopio electrónico de barrido.....	64
5.3.2. Mineralogía de rocas con microsonda.....	67

5.4. Mapa de alteración hidrotermal.....	70
6. Discusión.....	72
6.1. Sistema hidrotermal epitermal.....	72
6.2. Enriquecimiento y empobrecimiento de ETR.....	75
6.3. ETR en sistemas hidrotermales.....	75
6.4. ETR en arcillas.....	77
7. Conclusiones.....	78
8. Recomendaciones.....	80
Referencias.....	80

RESUMEN

El estudio de elementos de tierras raras en sistemas hidrotermales es muy importante por dos principales motivos. El primer motivo, es la importancia que tienen estos elementos en el desarrollo de nuevas tecnologías para la industria militar y para la transición verde, lo que los convierte en elementos estratégicos. El segundo motivo, es que su comportamiento es muy útil para identificar diversos procesos que ocurren en los sistemas geológicos como alteración hidrotermal, mezcla de fluidos o cambios de temperatura y presión. En el presente trabajo se estudió el comportamiento geoquímico de los Elementos de Tierras Raras (ETR) en suelos y roca del sistema geotérmico Araró-Simirao, ubicado en el estado de Michoacán; para determinar su relación con los minerales de alteración, a través de la caracterización geoquímica de los suelos del sitio de la zona de estudio por medio de diferentes técnicas químicas y mineralógicas, como son: ICP-MS (Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente), DRX (Difracción de rayos X), microsonda y microscopio electrónico de barrido ambiental. Se analizaron dieciocho muestras de suelo, una de sínter y una de riolita. Las concentraciones de ETR fueron obtenidas a través del método de ICP-MS y se analizó la relación del contenido de ETR entre suelos y rocas del sistema hidrotermal, a través de la normalización.

Los principales resultados obtenidos fueron que se encontró una anomalía negativa de Eu para todas las muestras, así como una ligera anomalía negativa de Ce para todas las muestras a excepción de la muestra LS-S-18, la cual tiene una ligera anomalía positiva. La anomalía negativa de Eu se relaciona con condiciones reductoras indicando que en el material parental las condiciones eran reductoras, lo que permitió reducir el Eu^{3+} a Eu^{2+} ; por otro lado, la anomalía de Ce se relaciona con condiciones oxidantes. Se definieron cuatro grupos a partir de las anomalías de Eu, grupo donde la anomalía de Eu es mayor a la de la riolita pero menor al logaritmo 10, grupo donde la anomalía de Eu es menor a aquella de la riolita, grupo donde la anomalía de Eu es mayor a logaritmo 10 y grupo donde la anomalía de Eu es ligeramente mayor a aquella de la riolita. También se encontró un mayor contenido de ETR pesados en las muestras cercanas a lineamientos que pueden indicar un mayor enriquecimiento de ETR a mayores profundidades, además en algunas muestras existe un cambio de condiciones reductoras a oxidantes debido a que hay un aumento en la concentración de Eu a comparación de la roca fuente (riolita).

Se observó que algunas muestras presentan mayor alteración hidrotermal que otras con ciertas características geoquímicas que coinciden con el tipo de alteración argílica. Además, en los suelos con ETR, también se observaron granos de Au y Ag, y que, debido a la presencia de estos elementos, se puede hacer una similitud de este sistema hidrotermal con un yacimiento mineral hidrotermal epitermal de tipo "Hot Springs".

1. Introducción

1.1. Generalidades

El primer elemento de tierras raras que fue descubierto fue el itrio, por el químico finlandés Johan Gadolin en 1794, en un mineral llamado gadolinita. Gadolin obtuvo un óxido impuro de itrio, llamado "ytter-earth"; de aquí se originó el nombre de elementos de tierras raras, por la mezcla de "tierras" desconocidas que venían en el óxido de itrio. La separación de elementos de tierras raras fue tan difícil que la historia de su descubrimiento duró más de un siglo, algunos siendo únicamente descubiertos por líneas espectrales antes de poder ser aislados como elementos. El segundo elemento que fue descubierto fue el cerio (Ce), en el mineral cerita ((Ce, La, Ca)₉(Mg, Fe)(SiO₄)₆(SiO₃OH)) en una localidad donde se explotaba un yacimiento hidrotermal con skarn. Cuarenta años después, el químico Carl Gustav Mosander descubrió el lantano (La) en otra muestra de cerita. En 1879 el suizo Jean Charles Galissard de Marignac descubrió el erbio al separarlo de iterbio impuro. Al año siguiente Per Teodor Cleve encontró tulio y holmio en la gadolinita, y unos pocos años después Marignac descubrió el gadolinio junto con algo que llamó "didimio", el cual resultó ser una mezcla de samario, praseodimio, neodimio y gadolinio. El praseodimio y neodimio fueron descubiertos por Von Welsbach, el europio (Eu) también estaba contenido en el "didimio" pero no se descubrió hasta 1901. El último ETR estable descubierto fue el Lutecio (Lu) pero en 1945 fue descubierto el prometio (Pm), como producto de la fisión del uranio (Neukirchen y Ries, 2020).

La relevancia geológica de los elementos de tierras raras (ETR) surgió cuando se observó que el grado de fraccionamiento de estos elementos en los minerales o rocas podía ser un marcador de la génesis de las rocas o minerales que los contenían. Así mismo la aplicación de la abundancia de ETR en problemas petrogenéticos se ha centrado en la evolución de rocas ígneas donde hubo procesos tales como fusión parcial cortical o mantélica, cristalización fraccionada, y/o mezcla de magmas evolucionados. Estos elementos son litófilos, por esta razón se concentran predominantemente en silicatos en lugar de fases metal o sulfuro, cuando estas llegan a coexistir (Henderson, 1984). Su acomplejación en medio acuoso puede ser utilizado para obtener información en las proporciones de los componentes aniónicos, y su comportamiento reductor puede ayudar a delimitar la actividad del oxígeno en un sistema. También su relativa inmovilidad durante ciertos tipos de alteración ha sido utilizada para establecer la procedencia o naturaleza de la roca primaria (Jones et al., 1995).

A partir de 1964, la demanda de los ETR ha aumentado rápidamente, cuando se encontró que el europio podía ser utilizado para generar el color rojo en las televisiones. Sin embargo, uno de los problemas que se tiene con estos elementos es que, debido a su similitud, la extracción por elemento individual es extremadamente costosa y muy tardada, aunque en años recientes se han utilizado diversos procesos como el intercambio iónico o extracción por solventes, para poderlos extraerlos con mayor facilidad (Neukirchen y Ries, 2020). En consecuencia, por la dificultad que le han presentado a la ciencia para su comprensión han sido poco estudiados, aunque tienen

un gran potencial para las nuevas tecnologías. El gran incremento en el desarrollo tecnológico ha determinado un incremento en el consumo de estos elementos y de esta manera una enorme fluctuación en su precio (Neukirchen y Ries, 2020).

Actualmente los ETR tienen diversos usos (tabla 1.1), alrededor de una quinta parte de la producción es usada en la industria del vidrio (en el dopaje y pulido); el resto es utilizada como catalizadores, para imanes, aleaciones (que incluye baterías), y otros propósitos, como lámparas, pantallas y cerámicas (Neukirchen y Ries, 2020). Históricamente las fuentes económicas más importantes de minerales de tierras raras son de origen ígneo o sedimentario (Jones et al., 1995). Sin embargo, se especula que para el futuro los depósitos de ETR ligeros enriquecidos a través de procesos de adsorción son los que mejor cumplirán la demanda (Goodenough et al., 2017).

Tabla 1.1 Vista general de las aplicaciones más importantes de ETR ordenadas por número atómico. Las aplicaciones comerciales de los ETR pesados están limitadas debido a su rareza (Neukirchen y Ries, 2020).

Z	Elemento	Aplicaciones
57	Lantano (La)	Catalizador, vidrios con alta refracción de luz, agente pulidor, baterías de NiMH, dopaje de acero, termistores PTC
58	Cerio (Ce)	Colorante de vidrio, agente pulidor, catalizador, agente oxidante, aleaciones, baterías de NiMH
59	Praseodimio (Pr)	Imanes, baterías de NiMH, aleaciones, cerámicas, vidrio
60	Neodimio (Nd)	Imanes, baterías de NiMH, aleaciones, cerámicas, vidrio
61	Prometio (Pm)	Isotopo inestable
62	Samario (Sm)	Baterías recargables de NiMH,
63	Europio (Eu)	Fósforos azul y rojo (televisiones, monitores, lámparas)
64	Gadolinio (Gd)	Imanes, fósforos (radar)
65	Terbio (Tb)	Fósforos verdes, imanes
66	Disproseo (Dy)	Imanes
67	Holmio (Ho)	Vidrio, dopaje de láseres de microondas
68	Erbio (Er)	Dopaje de láseres, fibras ópticas
69	Tulio (Th)	Equipos de rayos X portátiles
70	Iterbio (Yb)	Dopaje de láseres, fibras ópticas
71	Lutecio (Lu)	Dopaje

1.2. Antecedentes

Con respecto al sistema hidrotermal de la zona de estudio, los datos más importantes son aportados por Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín (2005), y el Departamento de Exploración de la CFE (1989), los cuales describen la mineralogía, geoquímica, flujos geotérmicos, alteración hidrotermal, hidrogeoquímica de fluidos termales, entre otros estudios. Sin embargo, se carece de estudios sobre la geoquímica de ETR en el sistema hidrotermal.

Las investigaciones previas a este trabajo, dan un buen acercamiento sobre el comportamiento geoquímico en sistemas hidrotermales, sin embargo, también abre nuevas preguntas y áreas de investigación, como por ejemplo la posibilidad de que en estos sistemas sea posible identificar yacimientos de elementos estratégicos.

Diversos autores han tocado el tema de ETR en sistemas hidrotermales, los estudios más conocidos y que recopilan mayor número de información son aquellos desarrollados por Jones et al. (1995) y Henderson (1984), los cuales citan a diversos autores y a sus experimentos para dar una explicación simplificada del comportamiento de los ETR en sistemas acuosos, magmáticos e hidrotermales. El contexto general de los ETR sirve para entender su génesis y sus procesos de movilidad y especiación.

Más recientemente han surgido otros autores que tocan el tema de ETR adsorbidos en arcillas como es el caso de Borst et. al (2020), quienes realizaron un modelo de sorción en caolinita y recalcaron la importancia de las arcillas como fuentes de ETR, para yacimientos de China y Madagascar. Por otro lado, autores como Gros et al. (2020) mencionan como los minerales de elementos de tierras raras, son indicadores de alteración en sistemas alcalinos. Por último, autores como Wang et al. (2020) y Perry et al. 2018 hablan de especiación de ETR en carbonatitas y su importancia económica.

En los últimos años, se ha estimado que los yacimientos de arcillas enriquecidas en ETR por adsorción son los más atractivos para la industria, el balance natural en las concentraciones de ETR específicos que tienen mayor demanda en la industria es mayor, aparte que son de los yacimientos donde la ruta de extracción es más sencilla (Goodenough et al., 2017).

1.3. Objetivos

General:

- Estudiar el comportamiento geoquímico de los ETR en suelos y roca del sistema geotérmico Araró-Simirao y determinar su relación con los minerales de alteración

Objetivos Particulares:

- Analizar geoquímicamente los suelos del sitio de estudio por medio de técnicas químicas y mineralógicas.
- Analizar la relación del contenido de ETR entre suelos y rocas del sistema a través de la normalización.
- Definir si los minerales arcillosos son fuente de los ETR en los suelos del sistema geotérmico.

1.4. Localización de la zona de estudio

La zona de estudio se encuentra entre los poblados de Araró y San Nicolás Simirao, a 5.8 km en dirección Sur del poblado de Zinapécuaro de Figueroa en el estado de Michoacán. El área se encuentra a los costados de la carretera Guadalajara-Atzacomulco (15D) en el kilómetro 51.

2. Marco geológico (Contexto geológico, Marco físico)

2.1. Ubicación

La localidad de Araró se encuentra en la porción noreste del estado de Michoacán, ubicado en la parte central de México (Figura 1), dentro de la provincia fisiográfica de la Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM). Cercano a esta localidad existe un sistema geotermal ubicado a unos 40 km al noreste de la ciudad de Morelia y aproximadamente a unos 20 km al oeste del campo geotermal de Los Azufres. Los manantiales principales del sistema son conocidos como los de Simirao y se ubican en 19°53'54" Latitud Norte y 100°49'50' Longitud Oeste. Estos manantiales se encuentran a un costado del pueblo de San Nicolás Simirao (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005).



Figura 1: Ubicación de la zona de Araró y del campo geotérmico de Los Azufres (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005)

2.2 Clima

La actividad volcánica jugó un papel clave en la región ya que dio lugar a la formación de cuencas con valles altos, como Cuitzeo a 1,900 m.s.n.m. Es debido a su altitud que las temperaturas medias anuales están comprendidas entre los 18 y 22°C, consideradas semicálidas. Cuando la altitud aumenta, entre los 2,000 y 2,8000 m.s.n.m, el clima cambia a templado con temperaturas de entre 12 y 18°C. Por último, en las zonas de mayor altitud, entre 2,8000 y 4,000 msnm, en la zona de montañas, las temperaturas anuales disminuyen a valores menores de 12°C y se clasifican como semifrías (Cram et al., 2010).

Las estaciones se agrupan en dos temporadas, la primera es la calurosa, donde los meses más calurosos son los de mayo y junio, posteriormente hay una disminución en los meses lluviosos de julio, agosto y septiembre. La segunda es la temporada fría que comienza en octubre y termina en abril (Cram et al., 2010).

En la cuenca del lago de Cuitzeo predominan precipitaciones de 600 a 800 mm anuales. La lluvia aumenta en las zonas de sierra, por lo que en las zonas más bajas de las mismas la precipitación es de unos 800 a 1,000 mm y en las zonas más altas existe una precipitación superior a 1,200 mm (Cram et al., 2010). En la región de Cuitzeo el clima predominante es el templado subhúmedo con lluvias en verano Cwo y Cw1 (figura 2). Cw: Clima templado subhúmedo con lluvias en verano. Con temperatura media para el mes más frío ente -3 y 18°C; precipitación del mes más húmedo de la mitad del año que se encuentre en verano y sea 10 veces mayor al mes seco (García,1964).

Esto se refiere a un clima templado subhúmedo, con lluvias en verano; pero también se refiere que el tipo Cwo es menos húmedo a comparación del Cw1 (Cram et al., 2010).

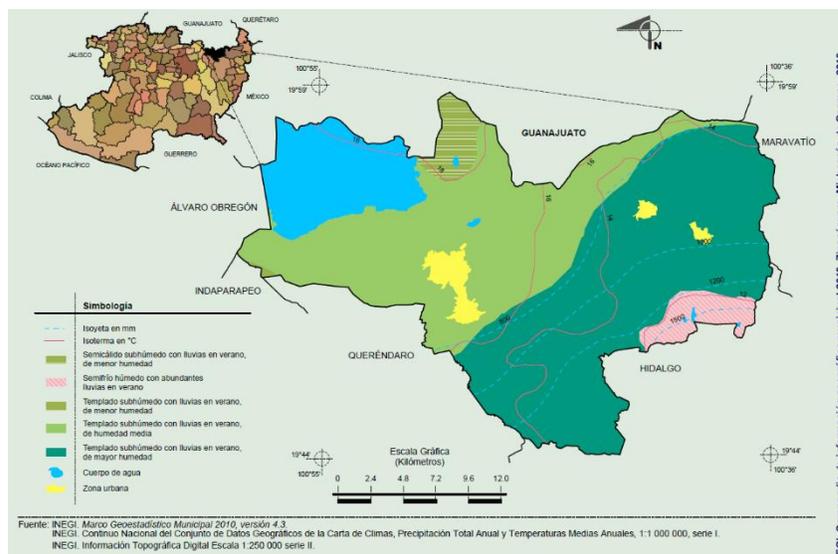


Figura 2. Climas en el municipio de Zinapécuaro, Michoacán de Ocampo (Tomado de INEGI, 2010)

2.3 Edafología

En el área de estudio, el tipo de suelo predominante es el Gleysol (Figura 3). Este tipo de suelos se encuentran en zonas de inundación, en las partes bajas cercanas a la ribera del lago. Muestran evidencias de procesos reductores por la saturación con agua freática durante largos periodos de tiempo. No tiene potencial agrícola y frecuentemente se utilizan para pastoreo (Cram et al., 2010).



Figura 3. Perfil de suelo de tipo Gleysol (Kolleger M.,2017)

Además, también se encuentran otros tipos de suelos en la localidad de Araro (figura 4) como los Luvisoles, los Feozems y los Vertisoles. Los suelos de tipo Luvisol se localizan en altitudes de 1,900 a 2,700 m, se caracterizan por ser ácidos y estar fuertemente meteorizados. Su contenido de arcilla en la capa superficial es menor a comparación del contenido de arcilla en el horizonte Bt (es un horizonte que tiene acumulación de arcillas aluviales mayor a 40% (FAO,2009). Los luvisoles tienen una saturación de bases mayor al 50% y son más comunes en pendientes suaves.

Los Feozems, son suelos de color oscuro y ricos en materia orgánica, con saturación de bases mayor a 50% en los primeros 100 cm. Estos suelos se encuentran en zonas llanas a onduladas de pendientes suaves.

Otro tipo de suelo son los Vertisoles, estos se localizan en depresiones y zonas planas en altitudes de 1,900 y 2,300 m. Tienen un contenido de arcillas expandibles mayor al 30%. Estas arcillas se ensanchan y contraen dependiendo del contenido de agua (Cram et al., 2010).

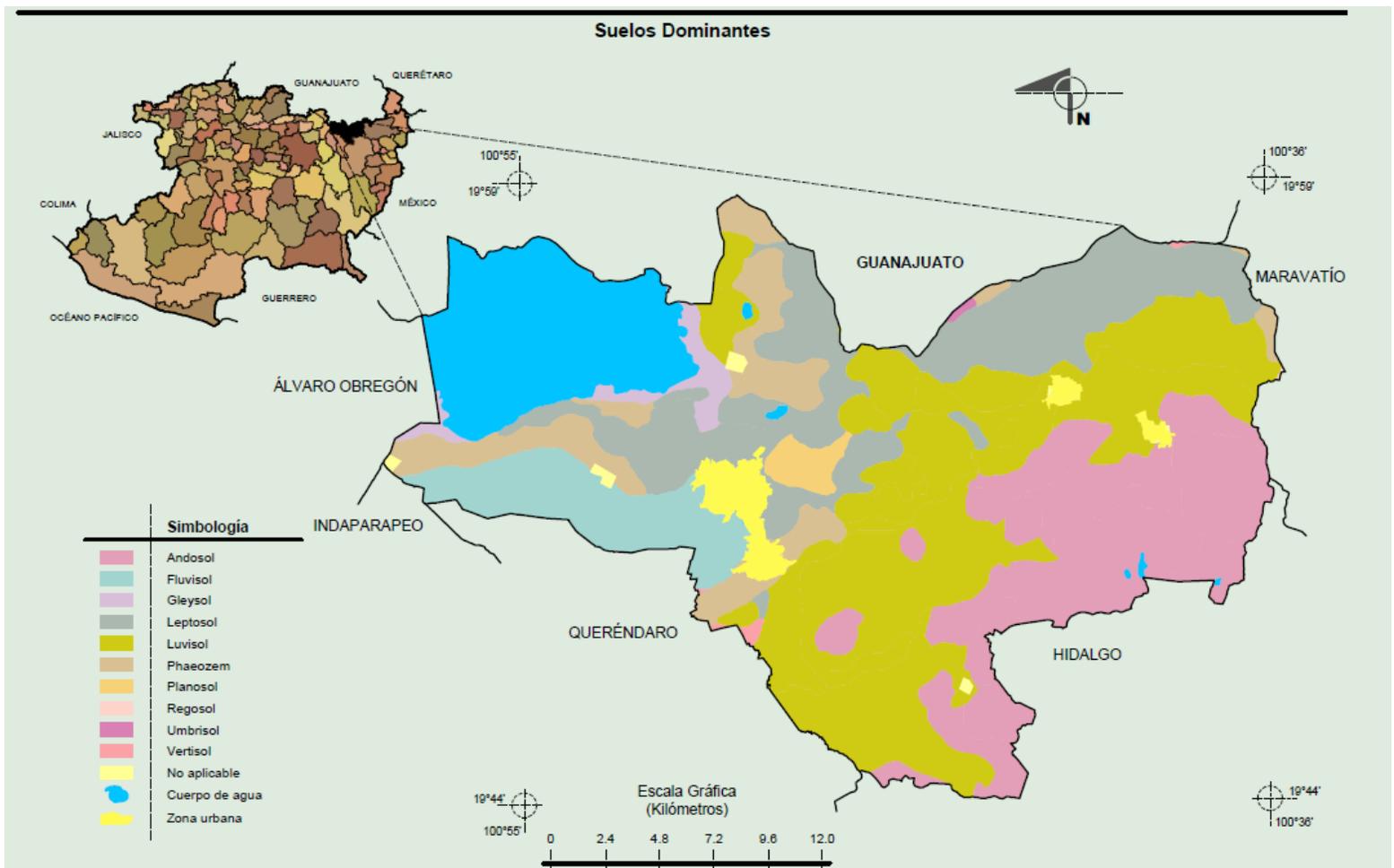


Figura 4. Suelos dominantes en el municipio de Zinapécuaro, Michoacán de Ocampo y tipos de suelos en el área de estudio (recuadro negro). (Tomado de: INEGI, 2010).

2.4 Contexto Geológico Regional

2.4.1 Arreglo regional tectónico

El sistema lacustre de Cuitzeo está localizado en el sector central de la Faja Volcánica Trans-Mexicana (FVTM)(Fig.5), el cual está a su vez incluido en la rama este del arco circular del Pacífico. En la parte central-oeste del territorio mexicano, el volcanismo del Terciario al Cuaternario y la deformación tectónica están relacionadas con mecanismos de subducción y transtensión de la placa del Pacífico por debajo de la placa norteamericana. Aunque procesos de extensión del Mioceno medio a tardío han sido reportados en el norte de México, los procesos relacionados a fallas de rumbo fueron prevalentes en la parte sur de la FVTM (Israde-Alcántara y Garduño-Monroy, 1999). Los procesos de deformación y de tectónica de la región se formaron por el mismo régimen convergente de placa. Consecuentemente desde el Mioceno medio, una serie de cuencas aluviales se han desarrollado en las zonas de horst y graben, en el régimen convergente de las placas Rivera-Norteamericana. Estas cuencas cuentan con un control estructural bien definido y marcadas influencias volcánicas (Fig.6) (Israde, 1995).



Figura 5. Contexto geodinámico y principales provincias magmáticas de México (Tomada de: Ferrari et al. 2007 y 2012).

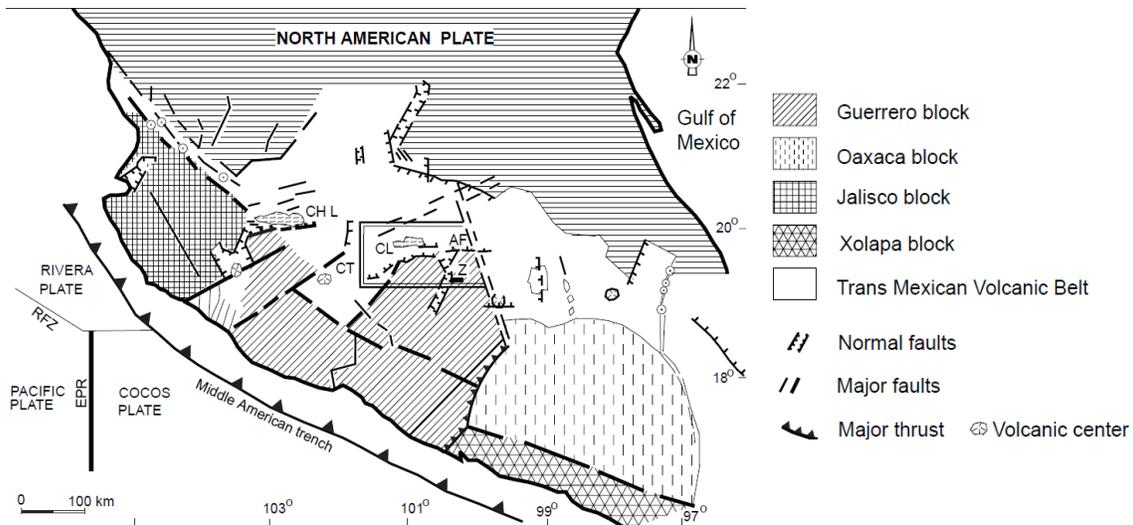


Figura 6. Ubicación de las características principales de la Faja Volcánica Trans-Mexicana en el centro de México. Tomar en cuenta las ubicaciones de las cuencas lacustres de Cuitzeo y Chapala (CL y CH). AF=Falla Acambay-Morelia; CT=Corredor Tarascan; EPR= Ascenso del Pacífico Oriental; JP=Bloque Jalisco; RFZ=Zona de la falla de Rivera (Israde-Alcántara y Garduño-Monroy, 1999).

2.4.2 Geología estructural regional

El sistema se encuentra asociado a la parte occidental de la FVTM, ubicado entre la Ciudad de Morelia y Los Azufres; se caracteriza por fallas normales con orientación general E-W pertenecientes al sistema de fallas Morelia-Maravatío-Acambay. Algunas fallas tienen una longitud mayor a 25 km y una altura promedio en los escarpes menor a 100 m. Las fallas definen: 1) como una depresión central correspondiente al Graben de Cuitzeo, esta puede ser trazada desde la región oriental de la laguna de la laguna de Cuitzeo hasta la región situada al sur de la presa de Solís; 2) una elevación estructural localizada hacia norte del lago de Cuitzeo y que corresponde al horst de Santa Ana Maya, el cual tiene un relieve de más de 850 m sobre el lago de Cuitzeo; 3) un pequeño graben al interior de la zona volcánica de Los Azufres (Quintero-Legorreta, 2002)

La falla geológica meridional de la cuenca está representada por la falla La Paloma, es una estructura que va desde el sur del lago de Pátzcuaro hasta Acambay en el Estado de México. La Palma, es una falla de tipo normal que presenta un hundimiento hacia el norte de hasta 200 m. Este proceso de hundimiento generó las depresiones lacustres en Maravatío y Cuitzeo, junto con el vulcanismo tipo Parícutín de la zona sur de Cuitzeo (Queréndaro) (Cram et al., 2010).

2.4.3 Litología regional

Dentro de la cuenca se encuentran una serie de lomeríos alargados, los cuales son limitados por fallas en dirección este-oeste que corresponden a bloques de rocas volcánicas bastante fracturadas que limitan la porción norte y sur del lago de Cuitzeo y flujos piroclásticos de color rosa, estas unidades fueron cubiertas por depósitos de material terrígeno de origen lacustre o fluvio-lacustre durante el periodo Mio-Pleistoceno.

En el sector del lago de Cuitzeo se observan productos volcánicos provenientes de la Caldera de los Azufres, la cual está conformada por las unidades:

1. La región donde se desarrolló inicialmente el lago de Cuitzeo se encuentra al sur del actual lago y tiene un basamento conformado por lavas de composición intermedia que surgieron hace 8 ± 0.2 millones de años.
2. Una secuencia andesítica muy fracturada y alterada que a veces forma parte de la sierra de Mil cumbres originada en el Mioceno. Su espesor es desconocido pero los pozos geotérmicos han perforado hasta 2,000 m de profundidad sin encontrar su base. Este aparato forma la base de la caldera y el yacimiento geotérmico (Cram et al., 2010).
3. Productos piroclásticos e ignimbritas en la sierra de Santa Inés con varios pulsos. Su edad es de 3.4 ± 0.10 millones de años por método K/Ar (Pradal y Robin, 1994).
4. Domos riolíticos de un millón de años se encuentran en la zona de Ucareo y Zinapécuaro, los productos más característicos de estos domos son depósitos de obsidiana y flujos piroclásticos. Dentro del campo geotérmico se encuentran domos de Agua Fría (Cram et al., 2010).
5. Domos monogenéticos dacíticos y vulcanismo monogenético de 700 mil años que integra los volcanes de El Mozo y San Andrés (Pradal y Robin, 1994).
6. Domos riolíticos de la Hierbabuena de 300 mil años (Cram et al., 2010).
7. Por último, hubo una reactivación de la caldera durante el Pleistoceno-Holoceno, emitiendo productos piroclásticos con eventuales inyecciones de obsidiana que se observan en el sector oeste de la caldera. Los productos piroclásticos y epiclásticos (materiales volcánicos retrabajados) están intercalados con las secuencias terrígenas de la cuenca de Cuitzeo del Pleistoceno-Holoceno (Cram et al., 2010).

2.5 Contexto geológico local

2.5.1 Geología y tectónica regional

La depresión de Cuitzeo presenta cuatro etapas de desarrollo bien definidas: 1) Al oriente se encuentra un graben casi simétrico. 2) Al poniente hay un semigraben con bloques basculados al sur, en Morelia tienen una inclinación de 5° y 10° , mientras en Cuitzeo tienen una inclinación de hasta 30° . 3) El graben y semigraben están separados por una falla de dirección noroeste-sureste llamada como falla Tzitzio-Valle de Santiago, que en la cuenca produce un alargamiento en el lago de Cuitzeo. 4) Finalmente, los atributos más evidentes son aquellos este-oeste y que forman parte del sistema de fallas Morelia-Acambay. Esto último produce un desfase en los niveles de rocas del Mio-Pliocuaternario como del Holoceno (Figura 7) (Cram et al., 2010).

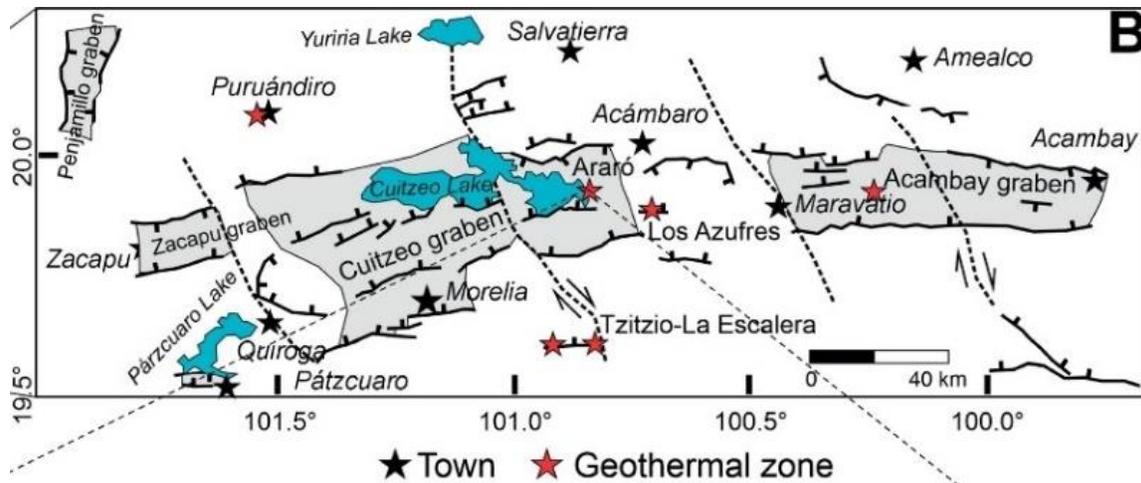


Figura 7. Mapa con la ubicación del sistema termal Araró-Simirao B. Ubicación del área Araró-Simirao en la parte central de la FVTM. (Modificado de Garduño-Monroy et al., 2009 y Gómez-Tuena et al., 2005 a partir del mapa del Instituto de Geografía, 1978)

En el sistema geotermal de Araró, que está localizado dentro de la cuenca tectónica de Cuitzeo, existen dos fallas normales principales las cuales van en una tendencia E-W: la falla Huingo al norte y la falla Araró-Simirao y sur (CFE,1989).

2.5.2 Litología local

Los afloramientos rocosos se pueden agrupar en tres unidades litológicas: andesitas basálticas (Qpab) del pleistoceno temprano, tobas riolíticas (Qtr)s de entre 1.2 a 0.9 Ma, riolitas vidriosas (Qrv) con una edad de entre 1.54 y 1.19 Ma, y algunos depósitos aluviales (Figura 8) (Qal) (CFE,1989).

En la zona de Simirao donde se reportaron hasta 50 manantiales termales, se encuentra una capa de sedimentos lacustres, debajo de la zona de alteración hidrotermal. La capa de sedimentos sirve como capa impermeable (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005).

Los minerales de alteración corresponden a sistemas donde el cloruro de sodio de fluidos geotérmicos calientes de pH casi neutral ha interactuado con la roca huésped (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005). Los minerales incluyen arcillas como interestratificación esmectitas-ilitas e ilitas, así como calcita, cuarzo y en menores cantidades se encuentran las cloritas, epidota y pirita. Aún en cantidades más escasas se encontraron zeolitas, anfíboles y talco (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005).

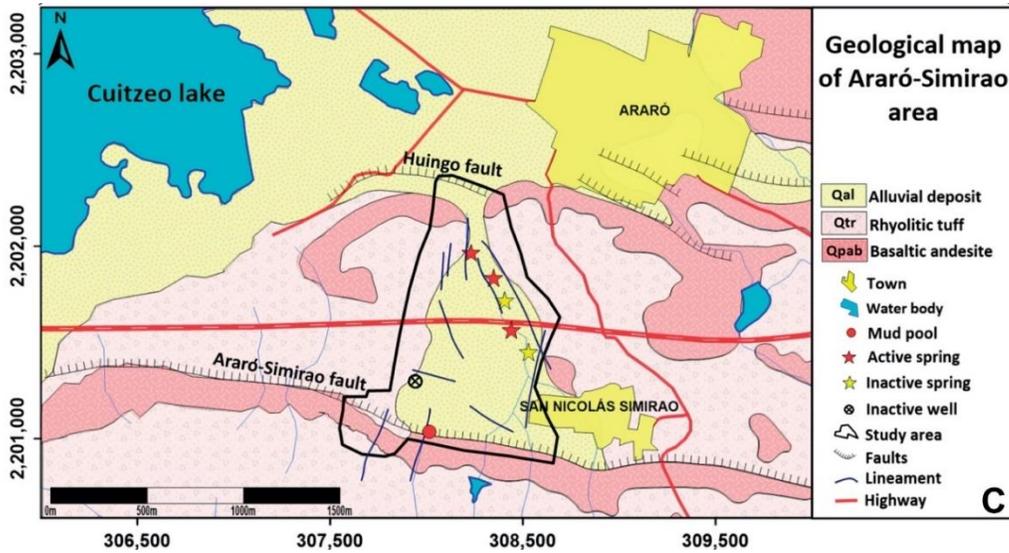


Figura 8. Mapa geológico del área de Araró-Simiraó y el campo geotermal (Pérez-Martínez et al., 2021).

2.5.3 Estratigrafía local

A través del pozo Z-3 (con profundidad de 1344 m) perforado por CFE en 1989, se identificaron las unidades litológicas por debajo de la superficie del sistema geotérmico (Figura 9). En los primeros 3 metros se encuentra una delgada capa de sinter, que incluye sedimentos lacustres con diatomeas y algunos clastos andesíticos que probablemente vienen de una explosión hidrotermal. Lo que indica una superficie de descarga del sistema (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005).

Por debajo de la capa de sinter, se encuentran 33 metros de tobas de caída libre depositadas en un ambiente lacustre, las cuales pertenecen a la unidad litológica de depósito aluvial del Plioceno-Pleistoceno, Las tobas son constituidas por ceniza, lapilli y clastos de plagioclasa, biotita y pómez (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2005).

A partir de los 36 metros de profundidad se encuentra rocas intermedias y básicas, las cuales están representadas por andesitas y basaltos, y un intervalo que presenta rocas piroclásticas (tobas vítreas y líticas). Dentro de la secuencia se encontraron varios intervalos con brechas hidrotermales (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2003).

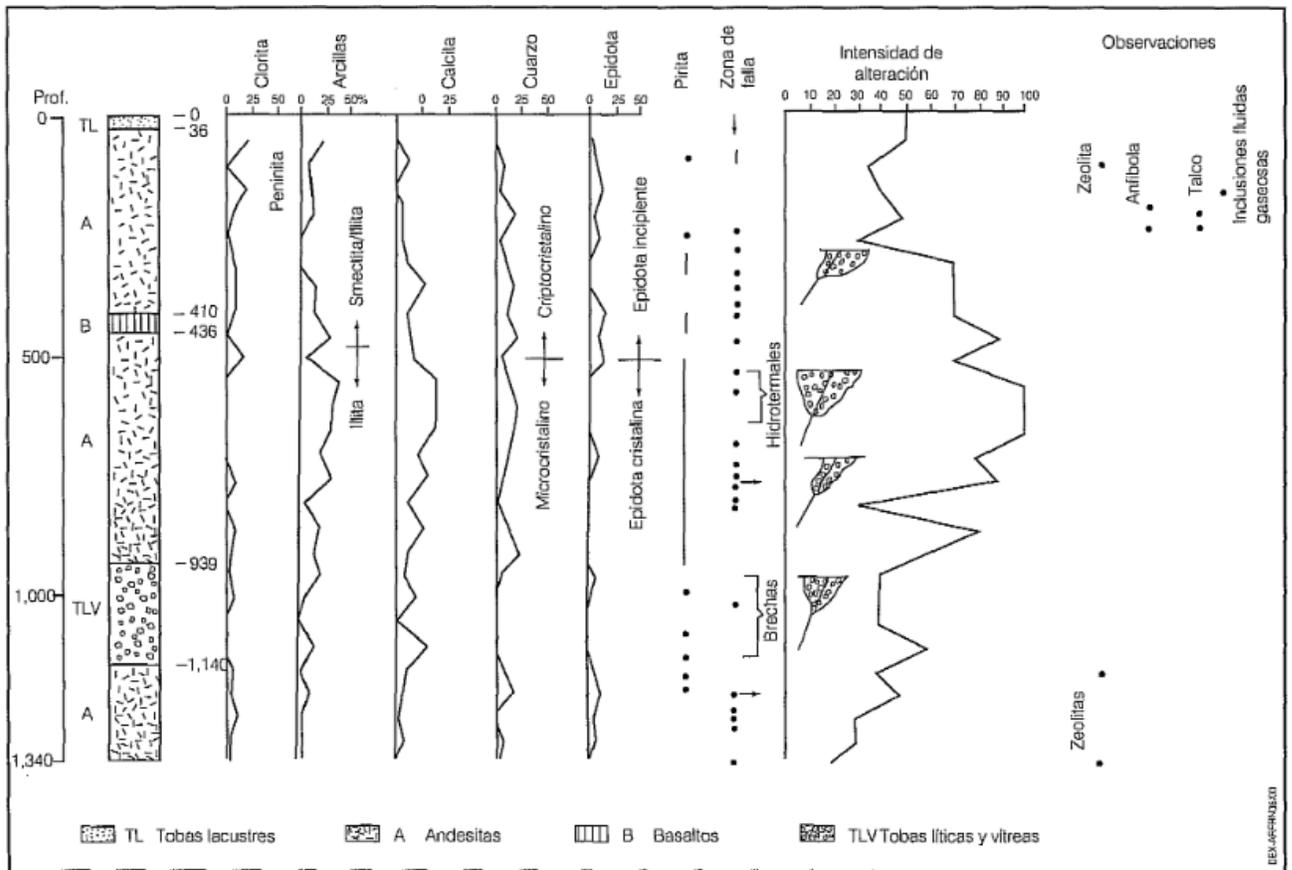


Figura 9. Columna estratigráfica del área de estudio (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2003).

2.6 Hidrología

El sistema geotérmico de Araró-Simirao, se ubica dentro de la cuenca hidrológica del Lago de Cuitzeo, en la que se encuentra un acuífero somero y ancho, denominado Morelia-Queréndaro. La zona de estudio corresponde a la parte poniente de este acuífero, el cual es heterogéneo y anisótropo. Se considera de tipo libre, con presencia de condiciones locales de semiconfinamiento debido a la presencia de sedimentos arcillosos en las secciones aledañas del lago de Cuitzeo. El acuífero está alojado principalmente en sedimentos arcillosos, brechas andesíticas, basaltos, así como brechas y cenizas basálticas (CONAGUA,2020).

En cuanto a los cuerpos de agua superficial, existen en la zona algunos ríos y el Lago de Cuitzeo. El río Zinapécuaro nace en la sierra de Oztumatlán, fluye hasta el poblado de Queréndaro y entra a la pera de Malpaís, en donde también desemboca el río Queréndaro, otra de las corrientes que se mantiene en la cuenca (Cram et al., 2010).

El lago de Cuitzeo se localiza a una altitud aproximada de 1830 m.s.n.m, El volumen medio anual en el lago alcanza los 255 millones de m³, el volumen de agua promedio por

escurrimiento que recibe en un año es de 456 millones de m³ y la evaporación es de 766 millones de m³m con lo que el déficit lluvia/evaporación es de 310 millones de m³. La profundidad en un tercio del lago es de unos cuantos centímetros, mientras las zonas más profundas llegan a medir unos metros (Cram et al., 2010).

2.6.1 Hidrotermalismo

Dentro de la zona de estudio se han reportado alrededor de 50 manantiales termales con una temperatura en superficie de 48 a 99°C (promedio de 71°C). La composición química de las aguas es sódica clorurada y tienen en promedio 2340 ppm de sólidos disueltos, de las cuales 825 ppm en promedio son de cloruros, también hay boro el cual tiene una concentración de 55.5 ppm en promedio (CFE,1989).

Dentro de los gases que se encuentran en los manantiales, el CO₂ es el más abundante, aunque también se encuentran H₂S, H₂, gases nobles (He, Ne, Ar) e hidrocarburos (metano, etano, benceno) en menores proporciones. La composición salina y los gases que se encuentran en los manantiales termales de Simirao indican un proceso de mezcla entre los fluidos geotermales profundos con el acuífero somero. De acuerdo con el cálculo de geotermómetros de los fluidos termales, la temperatura del reservorio excede los 200°C (CFE,1989; Tovar, 1991).

Por debajo de la zona hidrotermal en el área de Simirao, parece que se encuentra un lecho de sedimentos lacustres el cual actúa como capa impermeable. En los lugares donde las fallas y fracturas interceptan con el lecho, este se rompe lo que permite la mezcla de fluidos hidrotermales con agua de los acuíferos, esto da lugar a la acumulación de geiserita, calcita y NaCl (CFE,1989).

3. Marco teórico

3.1 Elementos de Tierras Raras introducción, mineralogía y geoquímica.

Los elementos de tierras incluyen los lantánidos, desde el lantano hasta el lutecio, también se considera incluir los elementos químicamente similares como Ytrio(Y) y escandio (Sc), aunque para este caso solo se considerará la parte de los lantánidos en este sentido estricto. Estos elementos usualmente se dividen en dos grupos, los elementos de tierras raras ligeros (ETRL) y los elementos de tierras raras pesadas (ETRP) (Goodenough et al., 2017). Los ETR son ampliamente vistos como metales estratégicos, debido a su extensivo uso en tecnología moderna, aunque todos los aspectos de su suministro están dominados por China (Massari and Ruberti 2013; EC 2014; Wall 2014)

3.1.1 Propiedades químicas

Los Elementos de Tierras Raras (ETR), son los elementos que se encuentran del lantano al lutecio (con números atómicos del 57-71). Estos elementos forman parte del Grupo IIIA en la tabla periódica y todos tienen propiedades químicas similares (Henderson, 1984).

Entre las propiedades químicas de los ETR se encuentran que son muy electropositivos por lo que sus compuestos suelen ser iónicos. Su radio iónico en general es relativamente largo a comparación de otros elementos, por lo que sus reacciones de sustitución usualmente

involucran cationes con radio iónico de gran tamaño como el calcio o el estroncio. Es un hecho que el cambio en la configuración electrónica de las diferentes ETR está confinada en las capas interiores de los electrones, en vez de las capas exteriores. Por lo tanto, la variación del radio iónico en los ETR muestra un suave incremento mientras aumenta el número atómico, para cualquier estado de oxidación. En adición, el radio atómico también estará en función de la carga iónica (Jones et al., 1995).

El estado de oxidación más común de estos elementos es 3+ (llamado contracción lantánida), aunque el europio también puede reducirse a 2+ y el cerio puede oxidarse a 4+. Los estados de oxidación del europio y del cerio dependerán de la temperatura, presión, composición y condiciones redox (Jones et al., 1995).

Los ETR se dividen en dos grupos: aquellos llamados ETR ligeros, los cuales incluyen del La al Eu, y aquellos que son referidos como ETR pesados, los cuales incluyen del Gd al Lu. En algunas ocasiones se utiliza el término ETRM, el cual es aplicado a aquellos elementos del Pm al Ho (Henderson, 1984).

3.1.2 Ocurrencia de las ETR

Aunque poseen similitudes entre ellos, estos pueden ser fraccionados y divididos a través de diversos procesos geoquímicos. La amplia variedad en los tipos y tamaños de los poliedros catiónicos de coordinación en los minerales formadores de rocas provee los medios para el fraccionamiento químico. Es por esta razón que los ETR tienden a encontrarse en su ocurrencia natural como un grupo y no individualmente o como una combinación de pocos de ellos (Henderson, 1984).

Estos elementos son litófilos, por lo que tienden a concentrarse en silicatos en vez de metales o fases sulfuradas cuando estos llegan a coexistir. Los ETR también tienden a ser elementos dispersos debido a que estos se encuentran en cantidades traza en muchos minerales, su ocurrencia en altas concentraciones es rara (Henderson, 1984).

En sistemas hidrotermales, la mayoría de los minerales de sulfuro y óxidos no son buenos anfitriones para ETR, de esta manera los análisis de ETR están restringidos a minerales no sulfurados. Los contenidos de ETR y su distribución variarán ampliamente dependiendo del mineral analizado, el contexto geológico del yacimiento, y la posición de la muestra en la paragénesis (Henderson, 1984).

En general los ETR ligeros (ETRL) son fácilmente enriquecidos en las rocas, debido a su mayor abundancia (hasta 60 veces mayor que los ETR pesados), mientras que los ETR pesados (ETRP) son difícilmente enriquecidos. La barrera entre los ETRL y ETRP se encuentra entre el gadolinio y el terbio. En sistemas hidrotermales los ETRL son más móviles porque la estabilidad de los fluorocompuestos y clorocompuestos de ETR es mayor (Neukirchen y Ries, 2020).

Dependiendo del tamaño de la celda unidad, muchos minerales de ETR prefieren ETRL como la monacita, bastnasita, alanita, loparita y parisita y otros prefieren ETRP como la xenotima, gadolinita, samarskita y fergusonita (Neukirchen y Ries, 2020).

Los yacimientos más importantes de ETR fueron formados directa o indirectamente por magmatismo alcalino como carbonatitas y rocas agpaíticas o asociado a formación hidrotermal como venas, skarns, reemplazamiento metasomático (Neukirchen y Ries, 2020).

3.1.3 Abundancia en la corteza

La abundancia de algunos de los ETR en la corteza continental es baja, pero no es tan baja como la abundancia de elementos como el oro, mercurio e indio. Siete de los ETR tienen una abundancia de entre 1 a 10 µg/g, esta abundancia coincide con la de otros elementos económicamente importantes como el tungsteno, estaño, arsénico y bromo. Cuatro de los ETR tienen una abundancia de entre 15 a 100 µg/g, que coinciden con la abundancia del cobre, cobalto, rubidio y zinc. De todos los ETR, el Ce es el que se estima con la mayor concentración en la corteza continental (tabla 2.2) (Jones et al., 1995).

Tabla 2.2 Abundancia cortical de ETR en ppm según diferentes autores (Jones et al., 1995).

Elemento	Weaver and Tarney (1984)	Taylor and Malennan (1985)		Shwa et al. (1986)	Condie (1993)	
		Corteza superior	Corteza continental total		Mapa modelo	Modelo de restauración
Y	13	22	20	21	29	30
La	27	30	16	32.30	25.60	27.30
Ce	55	64	33	65.60	55.70	59.3
Pr		7.10	3.90			
Nd	23	26	16	25.90	24.60	26.6
Sm	3.9	4.50	3.50	4.51	5.04	5.43
Eu	1.07	0.88	1.10	0.93	1.02	1.01
Gd		3.80	3.30	2.79	4.81	5.11
Tb	0.50	0.64	0.60	0.48	0.76	0.80
Dy		3.50	3.70			
Ho		0.80	0.78	0.623		
Er		2.30	2.20			
Tm	0.23	0.33	0.32			
Yb	1.46	2.20	2.20	1.47	2.33	2.36
Lu		0.32	0.30	0.23	0.43	0.43

3.1.4 Comportamiento Geoquímico

El comportamiento geoquímico de los ETR, depende significativamente del radio iónico, tal como la partición entre diferentes minerales coexistentes, tenderá a reflejar la variación entre los radios iónicos de los diferentes ETR. La partición es usualmente suave en función del número atómico. Para conocer el coeficiente de partición de los ETR es necesario conocer los valores de los elementos de números atómicos adyacentes y proporcionar sus estados de oxidación. (Jones et al., 1995). El decremento en el radio iónico causa que los

ETR más pesado sean progresivamente menos compatibles, así que existe fraccionamiento dentro de estos elementos. Debido a los efectos en el campo de cristal, el fraccionamiento de algunos minerales es más pronunciado que en otros. Debido a su ligero fraccionamiento, comúnmente para cada mineral específico dentro de una serie, hace que los ETR sean una herramienta valiosa para los petrólogos (Winter, 2010).

En sistemas naturales solo existe el Eu^{2+} en condiciones relativamente reductoras (puede ser encontrado en los sistemas magmáticos) y Ce^{4+} en condiciones relativamente oxidantes (se encontrará en sistemas acuosos). En baja fugacidad de oxígeno, para el Eu se favorecerá la especie Eu^{2+} , y será más abundante que la especie Eu^{3+} en un cierto rango de fugacidad de oxígeno en sistemas ígneos (Winter, 2010). La diferencia de tamaño de los elementos antes mencionados con su contra partes con estado de oxidación 3+ marcan una diferencia con su comportamiento geoquímico. Como consecuencia el Eu^{2+} y el Ce^{3+} pueden ayudar a valorar el comportamiento redox en algunos minerales o sistemas geológicos (Jones et al., 1995).

3.1.4.1 Sistemas Magmáticos

En los sistemas de magmas silicatados los iones de ETR son excluidos significativamente dentro de la mayoría de los minerales más comunes, por su gran tamaño. Por otro lado, los iones de ETR muestran pequeños coeficientes de partición de fusión mineral (donde el coeficiente, K, es la concentración del elemento en el mineral dividido por aquel coexistente en el fundido). De esta manera en un sistema básico de enfriamiento magmático, donde minerales con pequeños sitios de cationes de coordinación como los olivinos, piroxenos, magnetitas y feldespatos son comunes, los ETR tienden a residir en el fundido; su concentración aumenta significativamente durante fracciones de fundido sucesivo a medida que la cristalización fraccionada ocurre. Debido a este comportamiento se refiere a los ETR como elementos incompatibles en estos sistemas (Jones et al., 1995).

En cambio, minerales con sitios grandes para cationes, como los son el zircón, granate y apatito, aceptan fácilmente la mayoría de los iones de ETR. Esto puede ocurrir de tal manera que los ETR se pueden convertir en componentes menores en la composición del mineral (Jones et al., 1995).

La partición de los ETR dentro de un mineral y un fluido coexistente no solo depende de radio iónico sino también de la carga iónica, temperatura, presión y la composición del sistema (Henderson, 1984). Un ejemplo, es el caso del Eu^{2+} tiene un radio iónico mayor a aquel del Eu^{3+} debido a esto su coeficiente de partición en algunos minerales será considerablemente mayor para el Eu^{2+} , especialmente cuando el intercambio involucra cationes 2+ evitando así intercambio de cargas y balances adicionales. En un sistema cerrado de cristalización, la existencia de Eu^{2+} producirá una anomalía de europio en el mineral, mientras que en el fundido se producirá una anomalía de equilibrio de signo opuesto, el tamaño de la reacción dependerá de la relación de masa sólido-líquido (Jones et al., 1995).

Las rocas ígneas que tienen interacción con sistemas acuosos podrían tener anomalías secundarias de Ce^{4+} . La presencia de Ce^{4+} en rocas ígneas y metamórficas inalteradas es

un indicador de que la fuente del material incluía al componente supracortical (Jones et al., 1995).

En los sistemas magmáticos, donde no se considera la existencia de minerales de tierras raras, el lantano es muy incompatible, mientras que el lutecio que es más pequeño es ligeramente incompatible, la distribución de compatibilidad del resto de ETR yacen en una curva entre los dos miembros finales. Los sistemas basálticos están algo reducidos y el Eu^{2+} puede ser integrado en las plagioclasas. El europio se agota en relación con otros REE en la masa fundida (por lo que se vería en una anomalía negativa en el fundido). Bajo condiciones oxidantes hay una anomalía de cerio, por ejemplo, el Ce^{4+} se absorbe mucho más por las arcillas que los ETR^{3+} (Neukirchen y Ries, 2020).

3.1.4.2 Sistemas Acuosa

Los ETR son móviles en ciertos sistemas geoquímicos que incluyen medios acuosa a pesar de la relativa baja solubilidad de sus compuestos. Las evidencias directas de lo anterior son los datos analíticos correspondiente a concentraciones de ETR de diversas aguas como el agua marina, fluidos hidrotermales, inclusiones fluidas y aguas subterráneas. Una evidencia indirecta es la concentración aumentada de ETR en rocas metasomatizadas, el cambio de distribución de ETR durante el intemperismo y la formación de minerales secundarios. Sin embargo, la movilidad es limitada y ha llevado a diversos autores a tratar a los ETR como “inmóviles” para fines prácticos de modelación (Jones et al., 1995).

El grado de movilidad de los ETR en cualquier medio acuoso es dependiente de diversos factores que incluyen el pH, Eh, la disponibilidad de ligandos potenciales y la temperatura. El efecto de un fluido transportador de ETR en una roca preexistente a su vez dependerá de la relación fluido-roca, los minerales constituyentes y las reacciones cinéticas (Jones et al., 1995).

En condiciones acuosa, los ETR existen en bajas concentraciones como una variedad de complejos, con metales (ETR^{3+}), especies carbonatadas ($(\text{ETR})\text{CO}_3^+$), y especies bicarbonatas ($(\text{ETR})(\text{CO}_3)_2^-$) (predominantes en aguas marinas). Para una serie de complejos de tierras raras que en la naturaleza pueden existir en sistemas fluidos magmáticos, hidrotermales y otros sistemas de fluidos, como fluoruros, cloruros, sulfatos, hidróxidos y carbonatos, las constantes de estabilidad tienden a aumentar a medida que la temperatura aumenta y la presión disminuye (Atwood, 2012).

El acomplejamiento e hidrólisis de ETR en soluciones acuosa están controladas por la composición de la solución, su pH y el ETR en específico. El acomplejamiento de los ETR es importante en muchos sistemas naturales acuosa con pH neutros y alcalinos, pero mucho menos importantes en pH bajos donde los iones libres donde tienden a ser especies más estables. Otro factor importante es la temperatura, para la mayoría de ETR (exceptuando los iones de Eu^{3+}) la estabilidad aumenta con la temperatura a algunos cientos de grados Celsius (Jones et al., 1995).

Los contenidos de ETR en la mayoría de aguas tienden a ser muy bajos, consistiendo en concentraciones de partes por billón o partes por trillón. Solo en ambientes hidrotermales de altas temperaturas y bajos pH las concentraciones se pueden elevar a partes por millón. Los patrones de fluidos acuosos también son altamente variables, reflejando la fuente cortical o mantélica de donde provienen los ETR disueltos, las condiciones redox y su historia, y la historia de temperatura-presión de los fluidos. Los ETR también son reactivos a las partículas bajo condiciones marinas y respectivamente fácilmente adsorbidas en diversas partículas sedimentarias marinas, como arcillas u óxidos de hierro (Atwood, 2012).

3.1.5 Minerales de Elementos de Tierras Raras de origen hidrotermal

Los minerales de elementos de tierras raras se encuentran en diversos ambientes geológicos los cuales incluyen desde fisuras rellenas y brechas a venas, stockworks, skarns, y cuerpos remplazados metasomatizados de gran escala (Jones et al., 1995).

En diversas ubicaciones los minerales producto de la alteración hidrotermales con contenidos de elementos de tierras raras están asociados con el apatito o fluorita los cuales usualmente están enriquecidos con ETR. Aparte de estos minerales, existen otros minerales formadores de roca que contienen una pequeña, pero significativa cantidad de ETR en sus estructuras; por ejemplo, la anhidrita, barita, calcita, granate, laumontita, prehnita, vesuvianita, scheelita, tourmalina y wolframita (Jones et al., 1995).

Algunos minerales de tierras raras que han sido descritos por primera vez en sistemas hidrotermales son: bastnasita, cerita, lantanita, törnebohmita, burbankita, gasparita, huanghoita, peraniita, sahamalaita y stillwellita. Los óxidos de cerio fueron descubiertos en rocas metasomáticas (Crook y Oswald, 1979; Möller et al., 1979; Alderston, Pearce y Potts, 1980; Morgan y Wandless, 1980; Raimbault, 1985; Cresey, 1987; Barrett, Jarvis y Jarvis, 1990; Bau y Möller et al., 1992; Chen et al., 1992; Collins y Strong, 1992; Jamtveit y Hervig, 1994). En la tabla 2.3 se muestran los minerales con contenidos de ETR asociados a hidrotermalismo.

Tabla 2.3 Minerales de tierras raras, su fórmula simplificada y ocurrencia hidrotermal (Jones et al., 1995).

Mineral	Formula simplificada	Ocurrencia hidrotermal
Esquinita	$(\text{ETR, Ca, Fe, Th})(\text{Ti, Nb})_2(\text{O, OH})_6$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras de tipo alpino • Venas • Cuerpos de reemplazamiento
Alanita	$(\text{Ca, ETR})_2(\text{Al, Fe})_3(\text{SiO}_4)_3\text{OH}$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras de tipo cavidades • Venas • Skarns • Cuerpos de reemplazamiento

Apatito	$(Ca, ETR)_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$	<ul style="list-style-type: none"> • Diversos ambientes de formación
Bastnasita	$ETR(CO_3)F$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras de tipo alpino • Rellenos de fisura • Venas • Skarns • Cuerpos de reemplazamiento
Britolita	$(ETR, Ca)_5(SiO, PO_4)_3(OH, F)$	<ul style="list-style-type: none"> • Venas • Cuerpos de reemplazamiento
Brockita	$(Ca, Th, ETR) PO_4 H_2O$	<ul style="list-style-type: none"> • Venas
Cerita	$(ETR, Ca)_9(Mg, Fe) Si_7(O, OH, F)_{28}$	<ul style="list-style-type: none"> • Skarns
Fluocerita	$ETR F_3$	<ul style="list-style-type: none"> • Rellenos de brecha • Venas • Skarns
Fluorita	$(Ca, ETR) F_2$	<ul style="list-style-type: none"> • Diversos ambientes de formación
Gadolinita	$ETR_2 Fe Be_2 Si_2 O_{10}$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras de tipo alpino
Monacita	$ETR PO_4$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras de tipo alpino • Rellenos de brecha • Venas • Skarns • Cuerpos de reemplazamiento
Parasita	$ETR_2 Fe Be_2 Si_2 O_{10}$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras de tipo alpino
Stillwellita	$(ETR, Ca) B SiO_5$	<ul style="list-style-type: none"> • Skarns
Sinquisita	$ERT Ca (CO_3)_2 F$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras tipo alpino • Relleno de fracturas • Venas
Tinatita	$(Ca, ETR) Ti SiO_4 (O, OH, F)$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras tipo alpino • Venas • Skarns • Cuerpos de reemplazamiento
Xenotima	$Y PO_4$	<ul style="list-style-type: none"> • Fisuras tipo alpino • Relleno de brecha • Venas

Circón	(Zr, ETR) SiO ₄	<ul style="list-style-type: none"> • Venas • Skarns • Cuerpos de reemplazamiento
Zirconolita	(Ca, ETR) Zr Ti ₂ O ₇	<ul style="list-style-type: none"> • Relleno de fracturas • Venas • Skarns

3.1.5.1 Formación de minerales de ETR en sistemas hidrotermales

Se considera como sistema hidrotermal a cualquier sistema en el cual soluciones acuosas calientes interactúan con roca o fundido. De acuerdo con esta definición general, los fluidos hidrotermales no están restringidos a la intervención directa o indirecta de rocas ígneas o fundidos (Jones et al., 1995).

Para entender los ETR en sistemas hidrotermales es necesario tener el conocimiento sobre el comportamiento de partición de los ETR entre la solución hidrotermal y mineral, ambos durante la precipitación o durante la interacción con el anfitrión o la roca fuente (Henderson, 1984).

Experimentos sobre fundido/vapor han mostrado que los ETR no se particionan favorablemente en fases de vapor acuoso en presiones bajas, pero se vuelven móviles en presiones alrededor de 20 kbar. Por otro lado, los vapores de CO₂ tienden a concentrar ETR (especialmente ETR ligeros) en presiones bajas pero los valores de vapor/fundido (concentración a/concentración b) decrecen a medida que la fusión decrece. La partición se ve más favorable dentro de fases que contiene vapor de cloruros a comparación de aquellas que tienen agua pura (Henderson, 1984).

Los minerales de tierras raras pueden precipitar a partir de soluciones hidrotermales a través de diversos mecanismos, los más importantes son: cambios en la temperatura o presión de la solución, mezcla de las soluciones portadoras de ETR con fluidos de diferente composición, interacción de la solución con la roca, y cristalización en minerales ganga. Determinar las principales causas de la precipitación de ETR es difícil porque los fluidos hidrotermales usualmente poseen una composición química compleja y porque diversos procesos, de los anteriormente mencionados, suceden simultáneamente (Jones et al., 1995).

3.1.6 Movilidad y retención de Elementos de Tierras Raras en sistemas hidrotermales

3.1.6.1 Cambios en la temperatura y presión

El simple enfriamiento de los fluidos hidrotermales puede conllevar a la supersaturación de algunos minerales de tierras raras, si su solubilidad disminuye a medida que la temperatura aumenta. Un deceso en la presión puede ser relativamente súbito y rápido, cuando las soluciones hidrotermales se encuentran en espacios de poro abierto como en fracturas,

fisuras, cavidades o rocas brechadas. Es posible que la solubilidad de algunos minerales de tierras raras disminuya a medida que la presión confinante disminuye (Jones et al., 1995).

3.1.6.2 Mezcla de fluidos

La mezcla de fluidos de diferentes composiciones químicas puede ocurrir en diferentes maneras e involucrar más de dos soluciones. Para una mezcla de fluidos binarios existen cuatro principales posibilidades: dilución isothermal de una salmuera, dilución y enfriamiento de una salmuera, mezcla isothermal de dos salmueras, y mezcla de dos salmueras y enfriamiento (Jones et al., 1995).

3.1.6.3 Interacción de fluidos con las rocas

Los minerales de tierras raras también pueden cristalizar como resultado de interacciones entre las soluciones hidrotermales transportadoras de ETR y las paredes de roca. Los posibles efectos fluido/roca incluyen: cambios en el pH o condiciones reductoras, y/o cambios en la composición de la solución (Jones et al., 1995).

Un cambio en el pH de ácido a neutral o un cambio en las condiciones redox de oxidantes a reductoras, puede desestabilizar complejos de ETR o disminuir la solubilidad de algunos minerales de tierras raras (Jones et al., 1995). Un ejemplo es la monacita la cual aumenta su solubilidad a medida que disminuye su pH, por lo que su precipitación es resultado de la neutralización de fluidos inicialmente ácidos (Ayers y Watson, 1991).

En algunos casos el cambio en condiciones redox ha sido inferido como posible causa para deposición de U (Caruso y Simmons, 1985). De la misma manera la oxidación de Ce trivalente puede conllevar a la precipitación de cerianita (CeO_2), sin embargo, esto no ha sido reportado en sistemas hidrotermales. La oxidación del cerio es un proceso relativamente importante en procesos de alteración e intemperismo de minerales de tierras raras, y en particular durante el desarrollo de mineralización supergénica (Mariano, 1989a, 1989b; Braun et al., 1990, 1993; Waber, 1992).

Un cambio en la composición del fluido puede resultar de la interacción con la roca, si cantidades sustanciales de una sal muy soluble como el CaCl_2 son añadidas a una solución saturada que contiene sales menos solubles como NaCl y KCl. En este caso la salinidad total se incrementa y, si un exceso de CaCl_2 es añadido y no hay dilución por agua meteórica, las sales menos solubles precipitarán en súper saturación (Kwak y Abesinghe, 1987). Este mecanismo puede ser considerado de importancia para la formación de minerales de tierras raras en skarns y carbonatos hospedadores de vetas, debido a las grandes cantidades de CaCl_2 que se producen durante la disolución de minerales carbonatados (Kwak y Tan, 1981). Las rocas carbonatadas son hospedadores muy comunes de ETR durante su mineralización (Jones et al., 1995).

3.1.6.4 Cristalización de minerales ganga

Es importante estudiar la paragénesis asociada a minerales de ETR, ya que, en algunos de los depósitos hidrotermales importantes, los minerales de tierras raras están cercanamente

asociados a una gran abundancia de fluorita, llegando a ser un importante producto minero. Más aún, el apatito y la fluorita pueden llegar a ser muy ricos en ETR y de esta manera son usualmente considerados como minerales de ETR. Por ejemplo, el conjunto de bastnäsita + fluorita, es muy común y está relacionado con actividad hidrotermal post-magmática.

Una disminución en las concentraciones de F^- y PO_4^{3-} puede llevar al rompimiento de complejos neutrales de ETR a iones de ETR^{3+} . El resultado de iones trivalentes ETR después puede conllevar a minerales de tierras raras.

3.1.6.5 ETR en fluidos hidrotermales

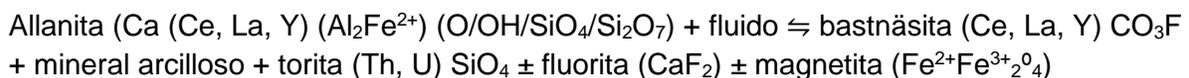
La mejor evidencia para determinar la presencia de ETR en fluidos hidrotermales es proveída por una medición directa de soluciones acuosas calientes naturales (Jones et al., 1995).

Los datos de diversos estudios han mostrado que las concentraciones de ETR son muy bajas en comparación de otros componentes. Sin embargo, las aguas con pH ácido presentan mayores concentraciones de ETR que aquellas soluciones que son neutras o alcalinas en condiciones similares. Las mayores concentraciones en sistemas hidrotermales activos se han reportado para pH bajos, en fluidos ricos en sulfatos de la caldera Valles (Σ 339 ppb) (Michard, 1989). Las concentraciones aumentan a medida que se incrementan las concentraciones de sulfato y disminuye el pH. En sistemas hidrotermales antiguos, las mayores concentraciones de ETR (Σ 1290 ppm) se han encontrado en soluciones magmáticas de alta salinidad (Banks et al., 1994), lo que demuestra que las soluciones salinas a altas temperaturas son muy efectivas para transportar ETR y son los principales candidatos para transportar ETR en grandes cantidades (Jones et al., 1995).

3.1.6 .6 Alteración de minerales de tierras raras por fluidos hidrotermales

La alteración de minerales de tierras raras por fluidos hidrotermales se puede dar por varios medios, por ejemplo: corrosión, disolución o transformación. Esto puede ser esperado porque los fluidos de composición y temperatura variable pueden pasar por varias etapas de la historia geológica del sistema. En algunos casos la alteración causa movilización de ETR y eventualmente llevar a la precipitación de minerales de tierras raras secundarios en otras ubicaciones. Los minerales de fluoro-carbonatos de ETR primarios pueden ser transformados en arseniatos tomando en cuenta que los fluidos hidrotermales contengan arsénico (Jones et al., 1995).

Por ejemplo, la allanita puede ser alterada a bastnäsita a través de la siguiente ecuación.



Donde la arcilla mineral está representada por caolinita ($Al_2Si_2O_5(OH)$), montmorillonita ($(\text{Na, Ca}) (\text{Al, Mg})_2\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) o illita ($(\text{K, H}_3\text{O}) (\text{Al, Mg, Fe})_2(\text{Si, Al})_4^0_{10}[(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). La formación de torita viene como producto de elevadas concentraciones de Th, los cuales son usualmente observados en la allanita.

La bastnäsita también puede ser formada por otros minerales de tierras raras, los cuales incluyen britolita $((Y,Ca)_5(SiO_4)_3OH)$ (Lira y Ripley, 1990), cerita $(Ce,La,Ca)_9(Mg,Fe^{3+})(SiO_4)_3(SiO_3OH)_4(OH)_3$ (Geijer, 1921), titanita $CaTi(SiO_4)O$ (Pan et al., 1993) y fluorita (CaF_2) (Haack et al., 1987).

La naturaleza corrosiva de los fluidos hidrotermales de altas temperaturas es probablemente debido a una alta concentración de fósforo y flúor en la solución. En adición, muchos minerales de tierras raras pueden tener un daño mayor en su estructura cristalina causado por la radiación de partículas alfa debido al decaimiento de actínidos emisores. La radiación daña y eventualmente transforma una estructura cristalina en una red cristalina aperiódica, esto sucede en minerales tales como la allanita, monacita, torita, zircón y zirconolita $(CaZrTi_2O_7)$, este proceso se dará en especímenes extremadamente antiguos ricos en U y Th.

3.2 Sistemas epitermales hidrotermales

Los sistemas hidrotermales ocurren en áreas que tienen altos flujos de calor, por ejemplo, cerca de los límites de convergentes o cerca de dorsales oceánicas. Para su formación se necesitan tres componentes: fluidos, calor, y permeabilidad en las rocas que permita la circulación de los fluidos (Cardarelli y De Donno, 2019). El ambiente epitermal, como su etimología lo indica, se halla a escasa profundidad en con respecto a la superficie terrestre y, en concreto, define la parte superior de los sistemas hidrotermales naturales (Camprubí y Albison, 2006).

Su importancia está relacionada con depósitos minerales, estos son de tanto interés económico como científico. Dicha relevancia se asocia con que estos yacimientos son los principales aportadores de oro, plata, además de otros elementos, como Zn, Pb, Cu, Cd, As, Sb, Bi, Se, Te, Ga, Ge, In, Tl, Mo y Sn. La importancia de los yacimientos hidrotermales aumenta a medida que se ahonda en su conocimiento y que nuevos sistemas son descubiertos (Camprubí y Albison, 2006).

En México los yacimientos de tipo epitermal-hidrotermal son principalmente de edad terciaria y se encuentran relacionados a vulcanismo de tipo alcalino o bimodal basáltico-andesítico. Los depósitos hidrotermales se pueden dividir en dos tipos principales dependiendo del pH y condiciones redox. El primer tipo de depósito es alcalino o intermedio (Fig 10, lado izquierdo), el cual consiste en fluidos profundos reducidos y con pH cercanos a la neutralidad, En este caso los fluidos están en equilibrio con las rocas encajonantes alteradas, lo que da como resultado un sistema con rocas de alteración abundantes (Giggenbach, 1992a). Este tipo de sistemas se encuentran alejados de edificios volcánicos o en zonas sin actividad volcánica contemporánea (Camprubí y Albison, 2006).

Por el caso contrario se encuentran los sistemas volcánicos hidrotermales ácidos (Fig10, lado derecho), por donde se descargan vapores a la superficie. La principal característica de estos sistemas son las fumarolas de alta temperatura, y sus condensados constituidos por aguas extremadamente ácidas. Los fluidos procedentes de las fumarolas son de carácter eminentemente ácido y oxidado, lo que causa un desequilibrio con las rocas encajonantes (Giggenbach, 1992b).

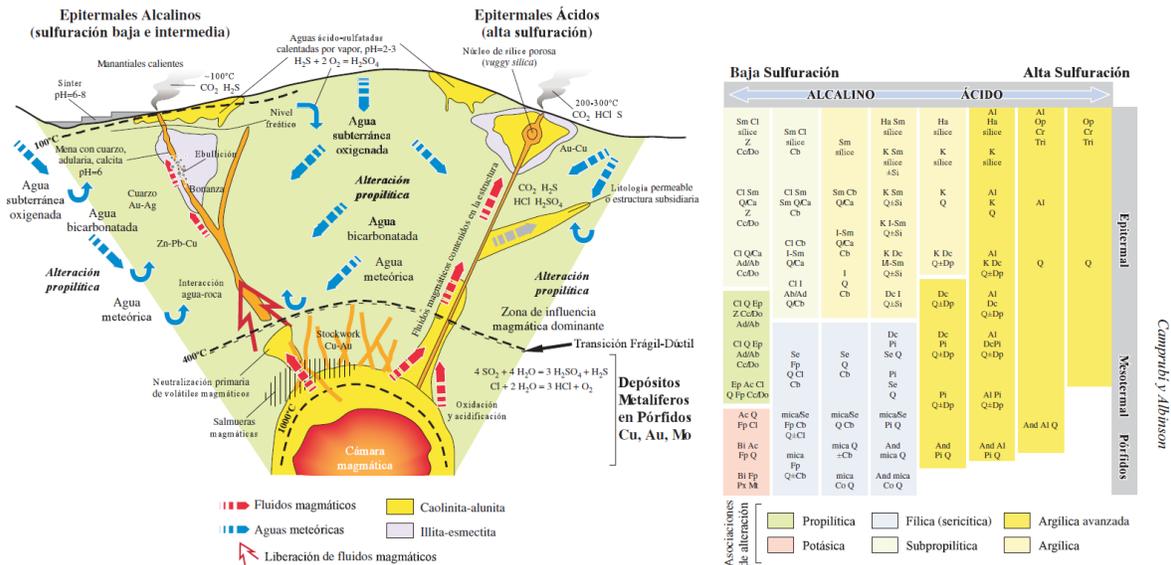


Figura 10. En la figura de la izquierda se encuentra un esquema comparativo de tipos de alteración, con volátiles liberados, temperaturas, pH, tipos de fluidos y reacciones involucradas en la formación de depósitos epitermales ácidos (alta sulfuración) y alcalinos (baja e intermedia sulfuración) y su relación con las rocas magmáticas como fuente de calor, fluidos y componentes químicos para estos depósitos, desde una cámara magmática en proceso de enfriamiento. A la derecha se muestra un esquema de la composición mineralógica de las alteraciones hidrotermales asociadas a la formación de depósitos epitermales, mesotermales y porfídicos, según el pH de las soluciones presentes en el sistema. Abreviaciones: Ab = albita, Ac = actinolita, Ad = adularia, Al = alunita, And = andalucita, Bi = biotita, Ca = calcedonia, Cb = carbonatos (de Ca, Mg, Mn y/o Fe), Cc = calcita, Cl = clorita, Co = corindón, Cr = cristobalita, Dc = dickita, Di = diápora, Do = dolomita, Ep = epidota, Fp = feldespatos potásicos, Ha = halloysita, I = illita o illita-esmectita, K = caolinita, Mt = magnetita, Op = ópalo o sílice opalina, Pi = piroillita, Px = clinopiroxenos, Q = cuarzo, Se = sericita, Si = siderita, Sm = esmectita o esmectita-illita, Tri = tridimita, Z = zeolitas (de menor a mayor temperatura: natrolita, chabazita, mordenita, heulandita; laumontita; wairakita) (Camprubí et al, 2003).

3.2.1 Modelo de deposición

Los modelos de deposición hablan de la profundidad del sistema hidrotermal y se relacionan con los modelos de alta sulfuración, baja sulfuración y sulfuración intermedia. La profundidad del sistema puede indicar la precipitación mineral, más en concreto la existencia o no de ebullición. Para este caso se describirán brevemente los tres tipos de sistema epitermal de baja sulfuración.

1. Depósito de ebullición profunda, que son los más comunes dentro de los sistemas epitermales mexicano, como Fresnillo, Guanajuato y Pachuca-Real del Monte. Suelen ser cuerpos minerales ciegos, es decir, que no afloran en superficie. Se relacionan con fluidos hidrotermales que inician su ebullición a $\geq 300^\circ$ Ca profundidades de ≥ 1000 m bajo la paleosuperficie, y se dispersan lateralmente en el sistema hidrológico (Albinson et al., 2001).

2. Depósitos de “ebullición somera” o hot spring type, como McLaughlin en E.U.A o San Martín México. Se presenta a unos 300-400 m bajo la superficie, relacionado con el retraso de ebullición en los fluidos hidrotermales ascendentes en el sistema hidrotermales (Saunders, 1996).
3. Depósitos “profundos sin ebullición”, como Sombrete en México. Estos se caracterizan por hallarse dispuestos en zonas verticalmente extensas, relacionados con fluidos sobrepresionados, sin experimentar ebullición que ascienden principalmente como líquidos (Albinson, 1988).

4.3 Minerales arcillosos

Los minerales arcillosos son la porción más fina de tamaño de partícula en la geología. Las arcillas fueron inicialmente definidas como aquellos granos que median menos de 2 μm en diámetro, más allá del límite de resolución microscópica. Esta era una definición del siglo XIX, donde sólo se aplicaba para fines de investigación microscópica (Velde, 1992).

Por otro lado, de los tipos o familias de minerales designados en virtud de su tamaño de arcilla, muchos también tienen una estructura mineral en común. La mayoría de arcillas en ambientes naturales tienen una estructura de lámina o de filosilicato. Otros minerales de diferentes formas de grano pueden presentarse en la fracción arcillosa incluyendo zeolitas, cuarzo y óxidos minerales, al igual que pequeñas porciones de todos los otros minerales. Sin embargo, la mayoría de geólogos se refieren a silicatos laminados cuando hablan de minerales arcillosos (Velde, 1992).

Estadísticamente es correcto decir que los minerales arcillosos comparten una estructura en común pero usualmente estos son el resultado de cambios en las condiciones químicas o termales en las condiciones cercanas a la superficie (Velde, 1992).

4.3.1 Nomenclatura básica

Diversas propiedades básicas de los minerales arcillosos guían el estudio dedicado a ellos. La más importante es la capacidad de algunos minerales para cambiar de volumen al absorber moléculas de agua u otros iones polares dentro de su estructura. Esta propiedad es llamada propiedad de hinchamiento. De esta manera las arcillas se dividen en dos, minerales de tipo hinchable y no hinchable. Las arcillas hinchables son llamadas esmectitas. Pequeñas partículas de otros materiales silicatados no laminados pueden tener propiedades similares a las de las arcillas, formando geles o estados tixotrópicos, pero las propiedades de hinchamiento son únicas para el mundo de las arcillas (Velde, 1992).

La siguiente propiedad importante es la composición básica y estructura de las arcillas la cual es utilizada para clasificar el resto de arcillas minerales. Dos grupos de minerales arcillosos son similares a los minerales metamórficos y son usualmente comparados a estas fases de mayor temperatura. Uno de los grupos son las micas potásicas, denominadas como illitas. El otro son las cloritas, las cuales son composicionalmente y estructuralmente contiguas con las fases de alta temperatura de las cloritas (Velde, 1992).

De aquellos tipos de arcillas que quedan, existen la familia de las caolinitas, las cuales no tienen una equivalencia en grupos de minerales metamórficos y las sepiolitas-paligorskitas en forma de aguja, las cuales se encuentran únicamente en ambientes de baja temperatura. Los grupos minerales de esmectitas, illitas, cloritas, caolinitas, sepiolitas-paligorskitas engloban la mayor parte de los minerales arcillosos en la naturaleza (Velde, 1992).

4.3.2 Propiedades de las arcillas

La clave en las propiedades de las arcillas es su pequeño diámetro en sus granos, menor a $2\ \mu\text{m}$, y su hábito cristalino, el cual como una hoja. Estos dos factores le dan a las arcillas un área de superficie muy alta en relación con la masa en los granos de cristal de mineral de arcilla. Esta gran área de superficie les brinda las propiedades de adsorción de agua comunes a todos los materiales de grano fino (Velde, 1992).

Las cargas residuales superficiales en la estructura mineral atraen y adsorben agua en capas. Sin embargo, a medida que la temperatura y presión aumentan, la capacidad para almacenar agua disminuye (Velde, 1992).

Todas las arcillas atraen agua a su superficie (adsorción), pero algunas la llevan a su estructura (absorción). La absorción es la incorporación de moléculas en el grano de un cristal, mientras que la adsorción es la adición de moléculas a la superficie de los granos. Las sepiolitas-paligorskitas contienen agua en canales en su estructura que se libera fácilmente al calentarse. Las esmectitas atraen agua entre las capas laminares de la estructural. Al hacerlo, cambian mucho su volumen. Esta propiedad de expansión es muy notable en su entorno natural (Velde, 1992).

4. Metodología

4.1 Muestreo

Se recolectaron 18 muestras de suelo en el sistema geotérmico Araró-Simirao (fig.11). El procedimiento para la recolección de las muestras fue el de ubicar con GPS las coordenadas de cada sitio, se retiró la cobertura superficial del suelo (aprox. 5 cm) y se recolectó en un perfil de aproximadamente 10 cm de profundidad, recolectando muestras de 1 kg aprox., se tamizaron por malla 10 para quitar basura y tamaños de grano de gravas. Las muestras fueron guardadas en bolsas de plástico, lavadas previamente con HNO_3 al 10%, y etiquetadas.

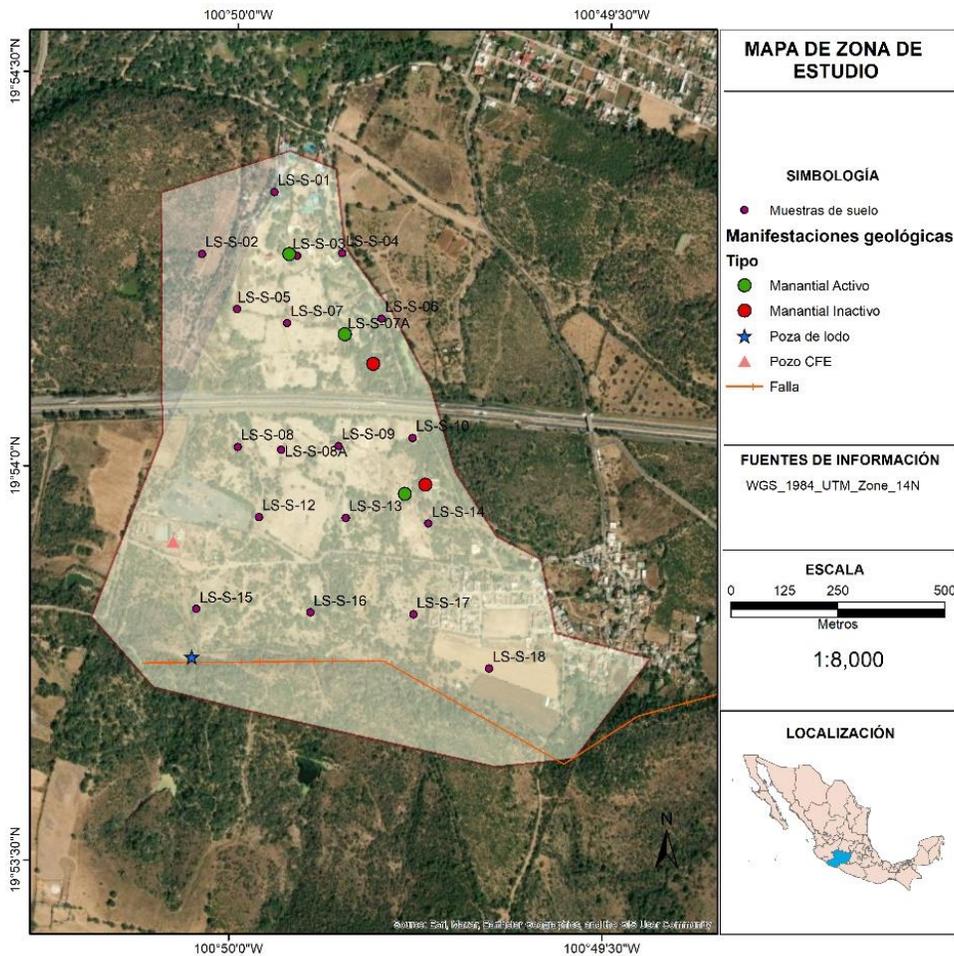


Figura 11. Mapa con los puntos de muestreo.

4.2 Análisis Químicos

4.2.1 Tratamiento previo de las muestras de suelo

Las muestras de suelo fueron previamente molidas en un mortero de ágata y después tamizadas con una malla número 200, posteriormente se almacenaron en bolsas de plástico con su correspondiente etiqueta y se resguardaron en un lugar seguro seco y fresco. Las muestras de roca de sínter y riolita se trituraron y molieron en un molino de bolas, para su posterior análisis.

4.2.2 Determinación de la química general de suelos por fluorescencia de RX ambiental.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescencia de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X

fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento de la muestra (Figura 12). (<https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>, 2022b)

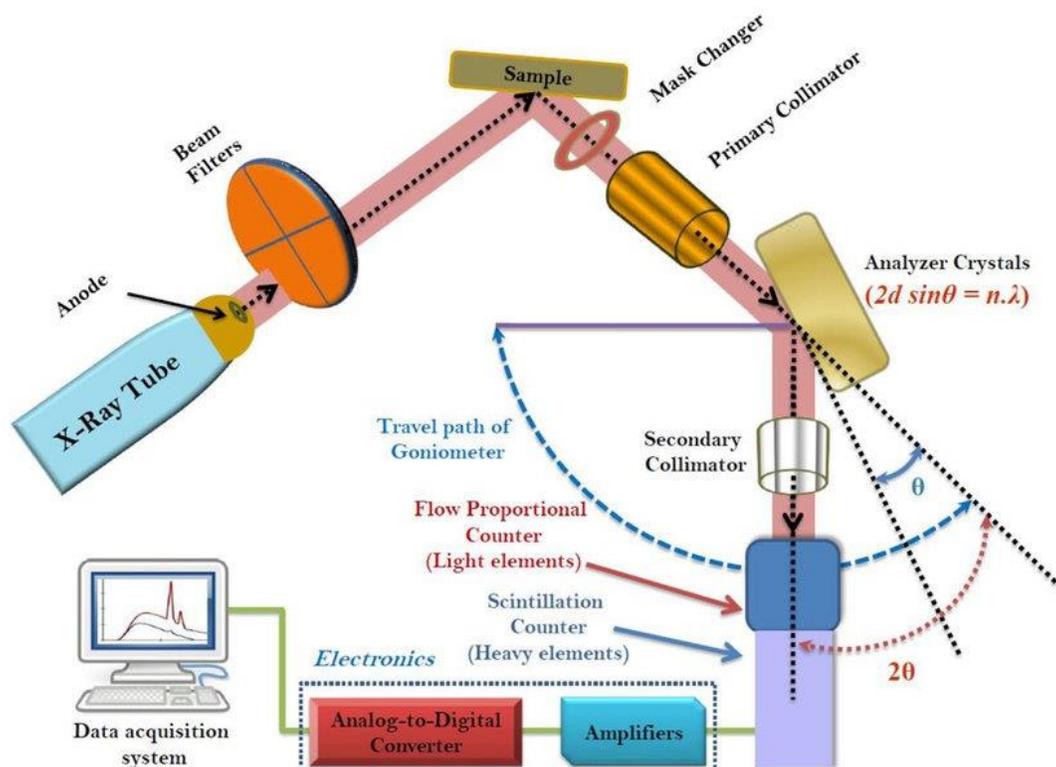


Figura 12. Esquema del método de fluorescencia de rayos X (Singh et al., 2020).

Las 18 muestras de suelo fueron analizadas para determinar la concentración química de algunos elementos por medio de la fluorescencia de RX con un equipo marca NITON, el cual es un equipo portátil, con valores de límite de detección tabla 4.1. Para valorar la exactitud de los análisis de FRX, se determinó la concentración de los elementos estudiados en muestras internacionales certificadas: 2710 y 2711 Montana Soil. Los cálculos indican una exactitud de la técnica de análisis que varía entre 84 y 126%.

Tabla 4.1 Límites de detección, exactitud y blanco para el equipo NITON

SAMPLE		LD	blanco	Montana 2711	% exactitud	Montana 2710	% exactitud
Zr	ppm	7	2.40285714	283.87	NA	215.38	84.86
Sr		7	< LOD	205.04	106.83	235.77	104.72
Rb		5	< LOD	110.29	97.46	112.72	101.88
Pb		8	< LOD	1373.34	86.77	5682.35	93.96
As		7	< LOD	111.74	NA	1693.12	84.52
Zn		12	< LOD	348.30	100.86	4066.39	97.90
Cu		15	< LOD	96.95	107.66	3205.84	101.46
Mn		65	< LOD	407.75	112.93	1881.66	105.11
Fe		%	0.0025	< LOD	20410.16	126.46	40248.61
Ti	0.0006		< LOD	0.28	107.00	0.29	103.79
Ca	0.011		< LOD	2.20	108.20	0.77	119.23
K	0.01		< LOD	2.36	100.63	2.07	97.76

4.2.3 Digestión ácida

Se llama digestión ácida al proceso en el que se disuelve una roca o suelo con un ácido, para poder poner los analitos en solución, este proceso es necesario porque el ICP-MS analiza iones metálicos y metaloides en solución, por lo que es necesario que la muestra este en disolución (<https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/otras-tecnicas/digestion-de-muestras-d>, 2020).

Se pesó 0.2g de muestra en vasos de teflón de 100 ml, a estos se les añadió una mezcla ácida (10ml HF y 4 ml HClO₄) grado ultrapuro. Las muestras se dejaron en pre-digestión toda la noche bajo la campana de extracción. Posteriormente se calentó a una temperatura aproximada de 120°C en una parrilla de calentamiento, las muestras se evaporaron hasta formar una pasta gelatinosa y se adicionó nuevamente una mezcla de 5 ml HF y 2 ml de HClO₄ hasta que se secó totalmente. Finalmente se aforó a 50 ml con HNO₃ al 2%, se filtró con membrana de nitrocelulosa de 0.45 µm de diámetro y se refrigeró a 4°C para su posterior análisis.

Control de calidad

Por cada 10 muestras se dirigió un Material de Referencia BCU-3 (Basalto de Ciudad Universitaria, material "in house") y una Riolita (JR-1), dos duplicados de muestras elegidas al azar y un blanco reactivo para monitorear posible aportación de contaminantes.

4.2.4 Determinación de la concentración de ETR por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La muestra en forma líquida es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Este aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por

una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de 8000K. A estas temperaturas los átomos se ionizan. (<https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectrometria-de-masas-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html> 2022c).

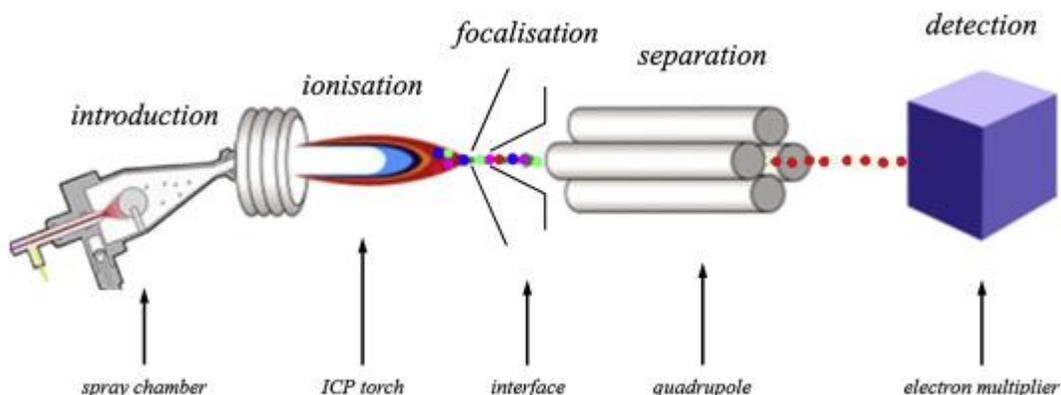


Figura13. Esquema simplificado del ICP-MS (Aceto,2016).

Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra (Figura 13) (Universidad de Alicante, 2022c). Las mediciones de la concentración de ETR's, se realizaron por el método Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (por sus siglas en inglés ICP-MS), con un equipo modelo iCAP Qc de la marca Thermp Scientific, en el laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM. El instrumento fue optimizado previamente al análisis de las muestras, con una solución certificada acuosa de la marca High Purity Standards la cual contiene un amplio intervalo de masas (Li, Co, In, Ba, Bi, Ce y U de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente).

Para el caso de lantánidos (Elementos de Tierras Raras), se realizó una curva de calibración con 16 puntos (0, 0.1, 0.25, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5, 10, 25, 50, 75, 100 y $250 \mu\text{g L}^{-1}$), a partir de una solución stock multielemental (ICP-MS-B). El drift instrumental se corrigió con el estándar interno de Indio (In de $10 \mu\text{g L}^{-1}$). Los límites de detección se calcularon mediante la siguiente ecuación.

$$L. D. = \frac{3(SD \text{ int } BCO)(conc \text{ STD})}{(int \text{ STD} - prom \text{ int } BCO)}$$

Donde:

SD int BCO – Desviación estándar de la intensidad del blanco

conc STD – Concentración de la solución estándar

int STD – Intensidad de la solución estándar

prom int BCO – Promedio de la intensidad del blanco

4.3 Análisis mineralógicos

4.3.1 Metodología de separación de arcilla para análisis por difractómetro de

4.3.1.1 Metodología de separación de arcilla para análisis por difractómetro de polvos (técnica A)

- Se tamizó la muestra por medio de un tamiz malla No.230 y 450.
- En un vaso de precipitado se vació la muestra y se adicionó agua destilada. Es necesario agua destilada para que los aniones del agua normal no se mezclen con los de la muestra.
- Se agitó la muestra manualmente por unos cuantos segundos hasta que la mayor cantidad de suelo quedara suspendida y se metió en el ultrasonido (baño ultrasónico).
- Se dejó la muestra agitando por 5 minutos, hasta que la muestra se separe por densidades y que se observe una nata en la parte superior del vaso de precipitado
- Con la pipeta Pasteur, se succiona la parte que quedó como nata de la muestra después del baño ultrasónico.
- De la pipeta se pone la muestra en un portaobjetos, cubriendo toda la superficie del portaobjetos.
- La muestra en el portaobjetos se pone en un horno de secado a una temperatura de 80°C y se deja hasta que se seque.
- Se hacen varias repeticiones del procedimiento, hasta que se haga una capa homogénea en el portaobjetos.
- Una vez que la solución comience a precipitar las arcillas, se tiene que hacer otra solución acuosa

4.3.1.1 Metodología de separación de arcilla para análisis por difractómetro de polvos (técnica B)

- La muestra se dispersó en agua destilada durante 24 h.
- Se decantó la fracción fina.
- Se centrifugó la fracción fina a 6000rpm.
- Se recuperó la fracción fina.
- Se pesó 1.0 g por cada una de las muestras de arcilla previamente separadas.
- Se colocó en un vaso de precipitado con 50 ml de agua destilada
- Se agitó la mezcla manualmente y mediante ultrasonido de baja potencia.
- Se pipeteó la solución en un vidrio redondo etiquetado con el código de la muestra en la parte trasera, mediante una pipeta automática.
- Para cada muestra se prepararon tres alícuotas que se dejaron secar a temperatura ambiente por 24 horas.

4.3.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se basa en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen una longitud de onda de Angstroms, el mismo orden que hay en las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al irradiar los rayos X sobre las muestras, los rayos se difractan con diferentes ángulos, estos ángulos dependen de las distancias interatómicas (Figura 14) (Universidad de Alicante, 2022a).

Para poder aplicar este método es necesario usar el método analítico del polvo al azar o de Debye-Scherrer, el cual consiste en irradiar con Rayos X una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Aplicando la Ley de Bragg:

$$N \lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta$$

donde “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción. La ley de Bragg nos dice que los rayos X se reflejarán en superficies como espejos formados por planos atómicos en la red cristalina. Debido a la repetitividad natural que hay en los cristales, los planos estarán separados por una “d” constante. Cada mineral tiene una “d” diferente, por lo que esta diferencia entre distancias nos indicará el tipo de mineral que tenemos. Los haces de rayos X de longitud de onda λ , llegan a los planos imaginarios con un ángulo θ (De la Cruz et al., 2014).

En los difractogramas, los patrones de XRD brindan información sobre el tamaño de las partículas y los defectos, mientras que las intensidades relativas máximas brindan información sobre la distribución atómica en la celda unitaria. (Sorokhaibam y Ahmaruzzaman, 2014).

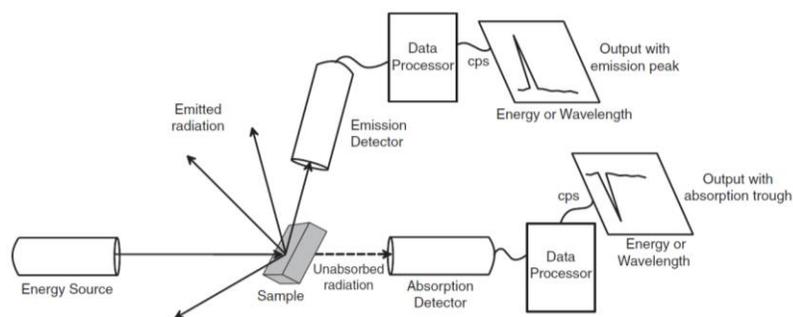


Figura.14 Esquema simplificado de la difracción de rayos X (Winter,2010).

4.3.2.1 Mediación A

Se utilizó un difractómetro D2 Phaser equipado con filtro de níquel. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 0° a 70° . Estos análisis se realizaron en el laboratorio de la Unidad de Microanálisis del Instituto de Geofísica Unidad Morelia

Identificación A

La identificación de las fases mineralógicas se realizó con el software DIFFRAC.EVA v 4.5.

4.3.2.2 Mediación B

Se utilizó un difractómetro EMPYREN equipado con filtro de níquel, tubo de cobre de foco fino y detector PIXcel3D. Las muestras se midieron utilizando un portamuestras de vidrio en fracción orientada, glicolada y calentada. La medición se realizó en el intervalo angular 2θ de 5° a 70° en escaneo por pasos con un "step scan" 0.003° (2θ) y un tiempo de integración de 40s por paso. Estos análisis se realizaron en el laboratorio de Laboratorio Nacional de Geoquímica y Mineralogía del Instituto de Geología.

Identificación B

La identificación de las fases mineralógicas se realizó con el software GIGHScore v 4.5 y las bases de datos del ICDD (International Center for Diffraction DATA) y ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

4.3.3 Microscopio electrónico de barrido ambiental (MEBA)

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen (Figura 15). Para lograr formar la imagen, el equipo cuenta con un filamento que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con ayuda de diferentes detectores se identifican, después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma herramienta, para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra. De esta manera es posible proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes (http://www.linan-icipcyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html, 2022).

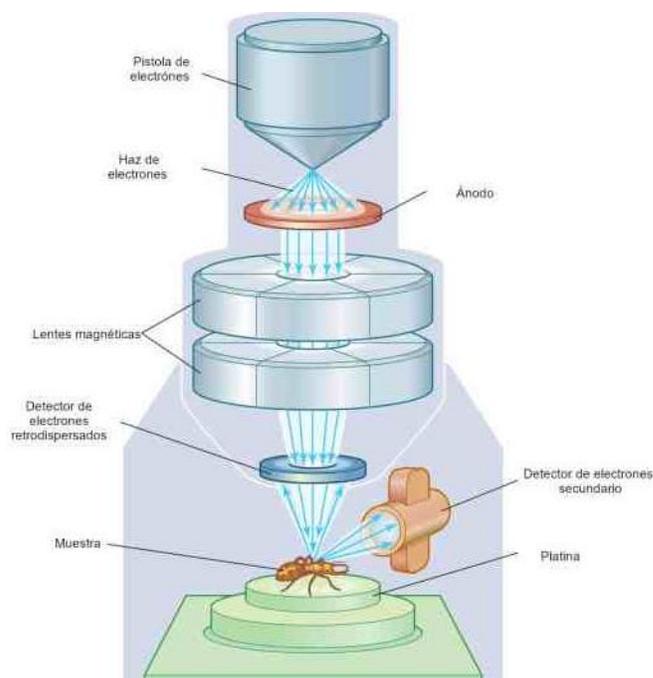


Figura.15 Esquema simplificado del microscopio electrónico de barrido (http://www.linan-icipcyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html, 2022).

Cada una de las muestras de suelo se colocaron en una lámina delgada con un pegamento especial, en donde la muestra queda impregnada. Posteriormente se le agregó un aerosol el cual funciona como sellador para fijar la muestra en la lámina delgada. Cada muestra se colocó en un portamuestra para después ser introducida en el microscopio y hacer el análisis mineralógico. El microscopio electrónico utilizado fue un equipo "Tables stop Hitachi TM: 1000" con analizador de energía EDS (Energy Dispersive Spectrometer, por sus siglas en inglés) para la química semicuantitativa mineral. Los análisis se realizaron en el laboratorio de Petrografía y Microtermometría de Inclusiones Fluidas del Instituto de Geofísica.

4.3.4 Microsonda electrónica (EPMA)

La microsonda tiene su fundamento en las interacciones que se crean cuando un haz electrónico incide en la superficie de un sólido, lo cual genera una serie de ondas electromagnéticas, entre las que se incluyen la catadoluminiscencia y los rayos X, y se produce una emisión electrónica, integrada por electrones secundarios, Auger, retrodispersados, transmitidos y absorbidos (López-Ruiz, 1974).

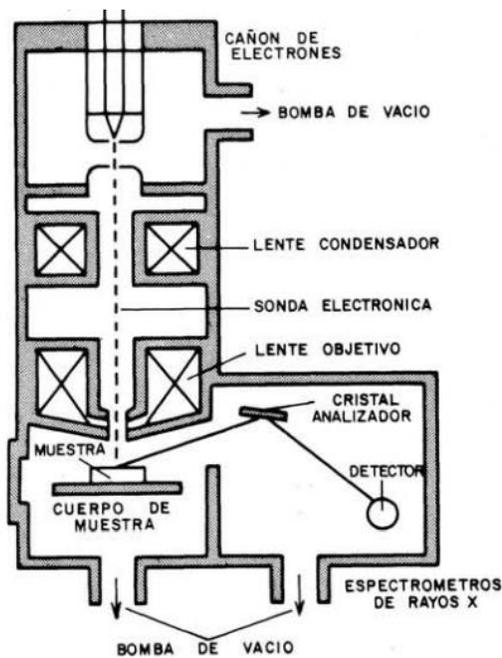


Figura.16 Esquema de una microsonda electrónica convencional (López-Ruiz, 1974).

La microsonda utilizará los rayos X principalmente, con el objetivo de obtener la fluorescencia de rayos X. Los rayos X se originan como consecuencia de la ionización que sufren los átomos al ser bombardeados por electrones con suficiente energía (figura 16), como pasa en la fluorescencia de rayos X. Si la ionización del átomo se da en cierta capa,

se produce la expulsión de un electrón lo que resulta en la emisión de rayos X y es lo que mide el equipo. Ya que dependiendo de la capa de donde se movilice el átomo será el espectro que se genera. Con la microsonda es posible hacer análisis cualitativos (fluorescencia de rayos X), análisis cuantitativos (cantidad de cada uno de los elementos en la muestra) y análisis semicuantitativos (zoneamiento en los minerales) (López-Ruiz, 1974).

Sólo la muestra de sínter fue analizada por microsonda electrónica (EPMA), con un equipo Jeol JXA – 8900R del laboratorio de Universitario de Petrología, Instituto de Geofísica. El tratamiento previo de la muestra consiste en realizar laminas delgadas pulidas de las rocas para poder posteriormente analizarlas en la microsonda.

Hay dos tipos de análisis en la microsonda, el primero es la espectrometría de dispersión de energía (EDS) y el segundo es la espectrometría de rayos X de dispersión de longitud de onda (WDS), a continuación, se hablará de ambos. Por un lado, la técnica de EDS se usa como detector para separar los rayos X característicos de diferentes elementos en un espectro de energía, y el software del sistema EDS se usa para analizar el espectro de energía a fin de determinar la abundancia de elementos específicos. El EDS se puede usar para encontrar la composición química de los materiales hasta un tamaño de punto de unas pocas micras y para crear mapas de composición de elementos en un área de trama mucho más amplia (https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html, 2022).

Por otro lado, el WDS funciona con longitudes de onda, cuando un haz de un electrón de suficiente energía interactúa con una muestra genera un rayo X, así como electrones derivados. De esta forma un espectrómetro de longitudes de onda dispersas usa los característicos rayos X generados por elementos individuales para permitir análisis cuantitativos (hasta niveles de oligoelementos) para ser medidos en tamaño de punto tan pequeños como unos pocos micrómetros (https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html, 2022).

La limitación más importante de ambos métodos es que debido a que las muestras tienen que exponerse en condiciones de vacío, los gases no pueden ser analizados y los líquidos están limitados a aquellos muy pocos volátiles y que no contaminen el sistema (Wolfgong, 2016). Aunque ambos métodos son diferentes, cuando se usan en conjunto, se complementan el uno a otro complementando las limitaciones del otro (Wolfgong, 2016).

4.4 Tratamiento de resultados

4.4.1. Normalización de abundancia de ETR

Para el estudio de los ETR, su concentración se puede representar en gráficos, para obtenerlos es necesario normalizar los datos. La normalización es dividir la concentración de cada ETR entre la misma concentración del ETR, pero de una muestra estandarizada de un material de referencia (Henderson, 1984). La gráfica usualmente está en escala logarítmica e indicada la abundancia normalizada de los ETR contra su número atómico (o radio iónico) (figura 17) (Henderson, 1984). Existen dos principales métodos de normalización:

Método 1: Normalización con respecto a una muestra externa al sistema que se está investigando

Para este caso las concentraciones de referencia (Figura 17), son aquellas determinadas en condritas, rocas sedimentarias (roca promedio), o aquellas estimadas para la corteza terrestre (Henderson, 1984). Las ventajas de este método son que se elimina la variación de la abundancia entre los ETR de número atómico par e impar y se puede identificar el fraccionamiento entre los diferentes ETR, porque está considerado que la muestra de referencia no tenga fraccionamiento entre los elementos ligeros y elementos pesados (Henderson, 1984).

Método 2: Normalización con respecto a una referencia que es parte del sistema que se está investigando

Para este método el material de referencia podría ser una roca o mineral en específico. Por ejemplo, concentraciones en un mineral pueden ser normalizadas a aquellas de las concentraciones de ETR en la roca que constituyen. Este procedimiento puede mostrar claramente la cantidad por la cual los diferentes minerales fraccionan los ETR de uno a otro (Henderson, 1984).

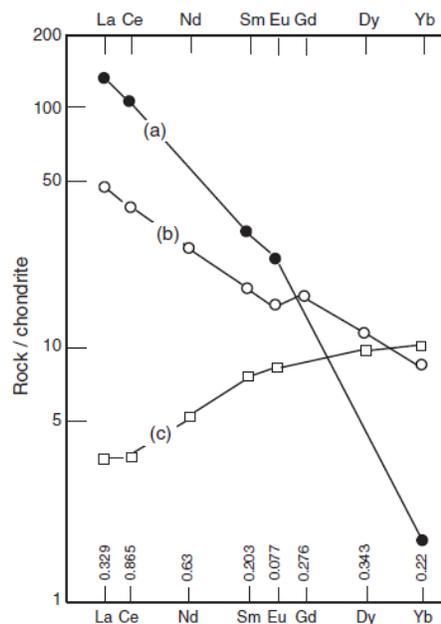


Figura.17. Esquema normalizado de ETR a partir de una condrita, que muestra patrones para rocas ígneas basálticas formadas por fusión parcial de rocas del manto superior. (a) Basalto altamente enriquecido por ETR ligeros y una baja concentración de ETR pesados. (b) Basaltos con alta concentración de ETR pesados, y una ligera anomalía negativa de Eu (c) Basaltos que muestran una gran reducción de ETR ligeros. Los valores proporcionados de la condrita son de Nakamura, 1974. (Misra,2012).

La normalización de las muestras de suelo se realizó a partir del estándar PAAS (Esquisto australiano post-arcaico) de acuerdo con Taylor y McLennan (1985), el cual se compone por datos de 20 esquistos que datan del Proterozoico hasta el Holoceno (Valdés-Vilchis et al., 2021).

4.5 Creación de mapas

Los mapas de composición de bandas tienen diversas utilidades, una de ellas es la observación de zonas de alteración con mayor facilidad, aunque también pueden ser utilizados para la observación de cuerpos de agua, vegetación y suelos. Para este estudio se utilizaron imágenes del satélite Landsat 8, el cual tiene dos sensores de nombre Operational Land Imager (OLI) y Thermal Infrared Sensor (TIRS) (tabla 4.2). OLI registra las imágenes en nueve bandas espectrales, mientras que TIRS recolecta información termal en dos bandas. En este caso se utilizó la metodología de matemáticas de banda, en específico la de relación de banda (BR), la cual consiste en dividir una banda entre otra con la finalidad de resaltar información espectral que no puede ser distinguible por información sin procesar. La operación explota las áreas de diferente reflectancia y absorción con firma espectral bien definidas (Figura 18). Además, la técnica BR presenta la ventaja de reducir o eliminar el potencial impacto de la topografía, a través de la normalización de valores de reflectancia anómalos (reportados en regiones de alta topografía) a aquellos valores normales en la imagen. Esta técnica es especialmente poderosa para distinguir absorción relacionada con hierro, Al-OH, Mg-OH y el grupo de los carbonatos.

4.2 Tabla con resolución espacial y espectral del Landsat 8 ([https://landsat.gsfc.nasa.gov/satellites/landsat-8/#:~:text=The%20Landsat%20satellite%20payload,and%2015%20meters%20\(panchromatic.\).](https://landsat.gsfc.nasa.gov/satellites/landsat-8/#:~:text=The%20Landsat%20satellite%20payload,and%2015%20meters%20(panchromatic.).))

Satélite	Sensor	Resolución espectral (µm)	Resolución espacial (m)
Landsat 8	Operational Land Imager	(1)0.43-0.45	30
		(2)0.53-0.59	30
		(3)0.53-0.59	30
		(4)0.64-0.67	30
		(5)0.85-0.88	30
		(6)1.57-1.65	30
		(7)2.11-2.29	30
		(8)PAN 0.5-0.68	15
		(9)CIRRO 1.36-1.38	30
	Thermal Infrared Sensor	TRIS1 10.6-11.19	100
		TRIS2 11.5-12.51	100

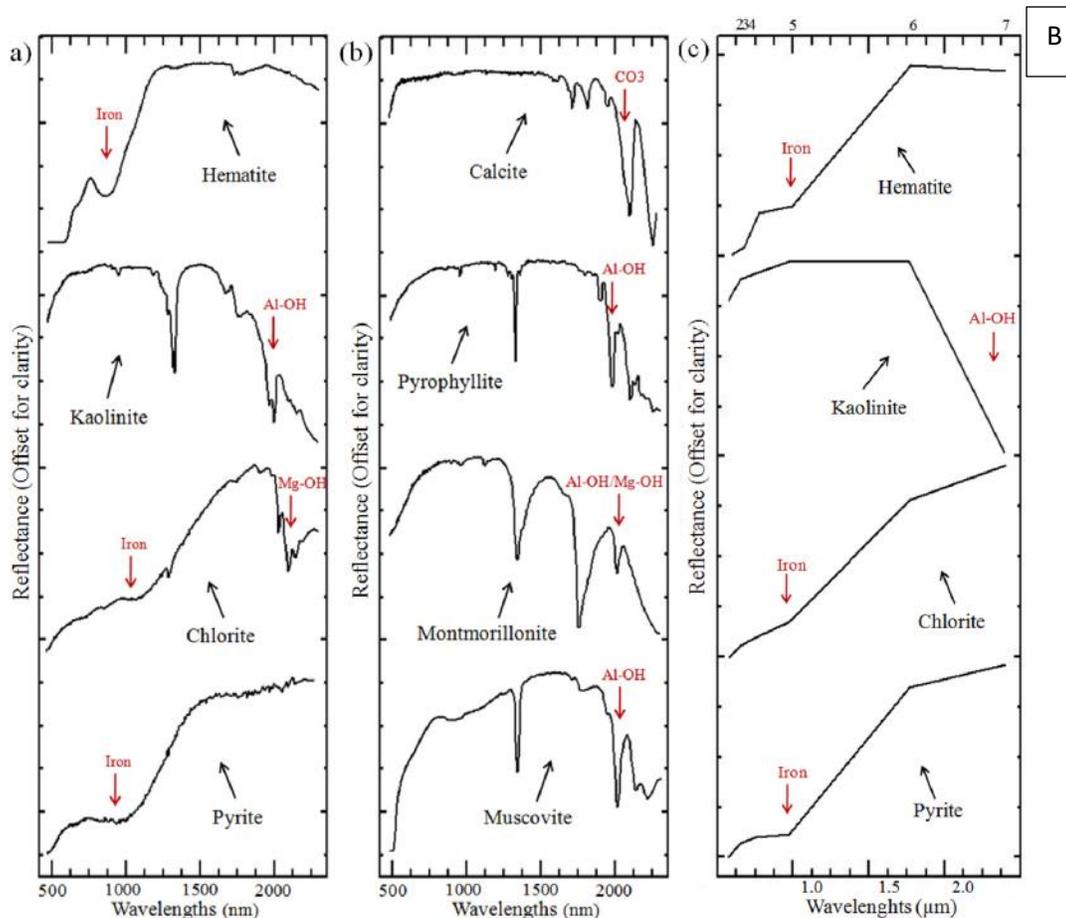


Figura. 18. Ejemplo de espectros de minerales de la biblioteca espectral del USGS (a, b) y remuestreado por el sensor OLI del Landsat-8 © (Adiri et al., 2020).

Se realizaron mapas de: 1) composición de bandas para observar la alteración hidrotermal en la superficie de la zona de estudio, y 2) mapas de isoconcentraciones para observar el comportamiento espacial de los ETR's. Para la creación de todos los mapas se utilizó el Software ArcMap 10.6.1.

Primero se realizó el manejo de los datos geospaciales, posteriormente se colocaron las coordenadas de las muestras en el mapa. Para esto se pasó de un archivo Excel que contenía las coordenadas en UTM a un archivo de texto separado por comas. Posteriormente se abrió el archivo en ArcGis (versión 10.6.1) y se seleccionó la opción "Display X Y data". Por último, se exportó la información para que se guardara como capa.

4.5.1. Mapa composición de bandas (Alteración hidrotermal)

Para realizar el mapa de composición se descargaron los archivos TIF LC08_L1TP_027046_20211227_20220106_01_T1_B# del satélite Landsat 8 (<https://earthexplorer.usgs.gov/>). Posteriormente para delimitar la zona de estudio, se realizó un polígono en el programa Google Earth, creando un archivo KML. Este archivo,

se abrió con el programa ArcGis (versión 10.6.1) siguiendo la ruta: ToolBox “Conversion Tools>From KML> KML to Layer”, con el objetivo de convertir el archivo KML a Layer.

Para continuar con el proceso de composición de bandas se siguió la ruta “Tool box>Data Management Tools>Raster>Raster Processing>Composite Band”. En este caso es necesario seleccionar las bandas en orden ascendente del 1 al 11. Posteriormente se abrió “Menú Windows>Image Analysis”, se seleccionó el botón de “Add Function” y se insertó la función “Band Arithmetic Function”. En la pestaña “Band Arithmetic Function” se selecciona “User Defined” y las ecuaciones que se colocan son:

- B4/B2
- B6/B7
- B10

Ahora, se seleccionan las relaciones como en el orden anterior. Por último, se seleccionan las relaciones que se crearon y se presiona el botón “Composite Bands” para obtener el mapa de alteración hidrotermal.

La resolución del Landsat para todas las bandas (exceptuando la 8), es de 30m por pixel. Para la banda 8 es de 15m por pixel.

3.5.2 Mapas de isoconcentración de ETR

La primera parte consiste en agregar una columna extra en el mismo archivo que se utilizó para poner los puntos de muestreo y se coloca la concentración correspondiente. Posteriormente se pasa el archivo de Excel a archivo de texto separado por comas.

Para poder hacer el mapa de isoconcentración de ETR es necesario hacer una interpolación a través de la ruta: “Toolbox> Spatial Analyst Tools>Interpolation> IDW”. Se utilizó la interpolación IDW (el archivo resultante es un raster), porque esta utiliza los datos que tenemos y no saca correlaciones o promedios. En la ventana de la interpolación IDW se elige el archivo que contiene las concentraciones y en “Z value field” elegimos el nombre de la columna que tiene la concentración, para este caso sería la columna donde se colocaron las concentraciones de cada uno de los ETR.

Una vez que tenemos las concentraciones y para poder visualizar el mapa seguimos la ruta “ArcToolbox>Spatial Analyst Tools>Surface>Contour” aquí insertamos el raster anterior con las concentraciones y obtendremos las concentraciones como curvas de nivel.

4.6 Análisis estadístico

Para poder entender la relación entre las muestras de suelo y la roca fuente (R-falla) se realizó una prueba de correlación de Pearson, en R-studio. Las correlaciones se utilizan para saber si dos variables son interdependientes o covarían, es decir, si estas variables varían juntas (Sokal et al., 1986). Pero no se expresan una como función de la otra.

En el cálculo del coeficiente de correlación producto-momento o coeficiente de Pearson, las variables cuya correlación se va a estimar se designarán por Y_1 y Y_2 . La siguiente cantidad

es una suma de cuadrados dividida por sus grados de libertad. Una medida de asociación debería ser independiente de la escala original de medida a fin de poder comparar el grado de asociación en un par de variables con el del otro. Una forma de lograr esto es a través de la división de la covarianza por las desviaciones típicas de las variables Y_1 y Y_2 . Lo que conduce a dividir cada desviación y_1 y y_2 por su propia desviación y convertirla en una desviación tipificada. La expresión se convierte ahora en la suma de los productos de las desviaciones tipificadas divididas por $n-1$ (Sokal et al.1986). Dando como resultado:

$$r_{Y_1Y_2} = \frac{\sum y_1 y_2}{(n-1)S_{Y_1}S_{Y_2}} \quad (1)$$

Esta expresión se simplifica como:

$$r_{12} = \frac{\sum y_1 y_2}{(n-1)S_{Y_1}S_{Y_2}} = \frac{s_{12}}{s_1 s_2} \quad (2)$$

La expresión puede volverse a escribir de otra forma más común como la expresión:

$$s\sqrt{n-1} = \sqrt{s^2(n-1)} = \sqrt{\frac{\sum y^2}{n-1}(n-1)} = \sqrt{\sum y^2} \quad (3)$$

Por lo que la expresión (2) puede escribirse como

$$r_{Y_1Y_2} = \frac{\sum y_1 y_2}{\sqrt{\sum y_1^2 \sum y_2^2}} \quad (4)$$

El coeficiente de correlación r_{12} puede variar desde +1 para asociaciones positivas perfectas hasta -1 para asociación negativa perfecta. Esto se hace evidente cuando en este caso $r_{12} = \frac{\sum y_1 y_2}{\sqrt{\sum y_1^2 \sum y_2^2}} = \frac{\sum y_1}{\sum y_2} = 1$, lo que cual sería una correlación perfecta positiva.

Para este caso las correlaciones ayudan a visualizar qué tanto las concentraciones de ETR en las muestras de suelo varían de la roca fuente. Si el coeficiente de correlación es muy cercano a cero, significará que las concentraciones de ETR de las muestras son muy diferentes con respecto a la riolita y por lo tanto esta no es el material parental. Por el contrario, si el coeficiente de correlación es cercano a +1 significa que las concentraciones de ETR de las muestras de suelo y las riolita no varían mucho (proporcionalmente) y que lo más probable es que estén relacionadas. En este caso no puede haber un factor cercano a -1 porque todos los datos son positivos (Sokal et al.1986).

Para poder qué tan fiables son nuestros datos es importante obtener el valor $\rho_{12} = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_1 \sigma_2}$, esta ρ es una función de error de muestreo. Donde σ_{jk} es la covarianza paramétrica de las variables Y_1 y Y_2 , y σ_1 y σ_2 son las desviaciones típicas paramétricas de las variables Y_1 y Y_2 , antes, cuando dos variables se distribuyen según la normal bivalente. Para este caso mientras el número se acerque más al cero, el dato será más fiable (Sokal et al.1986).

Para poder obtener el coeficiente de Pearson se realizó un script en R Studio en la versión 2021.09.0. Lo primero que se tiene que hacer es cargar el archivo Excel donde se tienen los datos, para esto se utiliza el botón "Import Dataset" el cual se encuentra en la ventana de "Environment". Una vez cargada la base de datos, se utiliza el comando "cor.test()", este comando automáticamente hará la correlación de Pearson pero también se podría modificar a la relación de Kendall o Spearman si se le especifica, también se puede cambiar el nivel de confiabilidad, aunque en automático está en 0.95. Una vez dicho lo anterior, se utilizará la sintaxis:

```
cor.test("nombre del documento"$ "primer variable" , ("nombre del documento"$ "segunda variable")
```

para este caso, el documento se llama ETR, la primera variable se llama "falla" y la segunda variable son las muestras de suelo "S01", "S02", "S03", "S04",..., "S18", por lo que la sintaxis será: `cor.test(ETR$falla, ETR$S01)`. Este comando arrojará el coeficiente de Pearson y ρ .

4.7 Cálculo de fórmulas cristalóquímicas

Para poder calcular las estructuras de fórmulas cristalóquímicas de los minerales en la zona de estudio a partir del porcentaje en peso obtenido de la microsonda y microscópico electrónico de barrido fue necesario utilizar el proceso de cálculo de fórmulas cristalóquímicas de minerales con oxígeno. Para este caso el cálculo de la fórmula debe hacerse en relación al peso molecular de los distintos óxidos. Además de considerar las posiciones que ocupan los diferentes elementos en la estructura. Para ello, se deben agrupar aquellos cationes que ocupan una misma posición en la estructura mineral y ordenarlos según un tamaño de radio iónico decreciente hacia la derecha. Para esto es importante seguir los siguientes pasos (Sánchez-Pastor y Luque del Villar, 2011).

1. La proporción molecular se obtiene dividiendo el porcentaje en peso por el peso molecular del óxido correspondiente.
2. La proporción catiónica se obtiene multiplicando la proporción molecular por el número de cationes en la molécula del óxido.
3. La proporción de oxígeno se obtiene multiplicando la proporción molecular por el número de oxígenos en la molécula del óxido.
4. A partir de la suma de las proporciones de oxígeno se calcula el valor de normalización, que es el resultado de dividir el número de oxígenos por fórmula unidad en el mineral por esa suma.
5. Posteriormente se multiplican las proporciones catiónicas de cada uno de los elementos por el valor de normalización.
6. Por último, se llenan las proporciones catiónicas de izquierda a derecha y por último se llenan las proporciones aniónicas.

5. Resultados.

5.1 Química de muestras

5.1.1 Química de rocas

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de la química total (tabla 5.1), en las muestras de riolita y sínter, se tiene que los principales elementos son Si, Al, Na y K, para la riolita, que es lo que se esperaba de acuerdo con la fórmula química de estas rocas ($\text{SiO}_2\% \geq 69$ y $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}\% \geq 1$) (Olea, 2021); mientras que para el sínter al ser un precipitado químico resultado de fluidos hidrotermales presenta mayores concentraciones de SiO_2 (Lee,2004).

Tabla 5.1 Concentraciones de elementos mayores de rocas

Símbolo del analito	Símbolo de la unidad de medida	R-Falla	SINT-2
SiO₂	%	74.94	88.72
Al₂O₃	%	12.63	2.65
FeO(T)	%	1.14	0.98
MnO	%	0.047	0.024
MgO	%	0.11	0.06
CaO	%	0.66	0.31
Na₂O	%	3.51	0.55
K₂O	%	4.55	0.62
TiO₂	%	0.04	0.07
P₂O₅	%	0.04	< 0.01
LOI	%	2.53	5.22
Total	%	100.2	99.2

En la riolita los elementos traza con mayores concentraciones son Zn (50 ppm), Ga (20ppm), As (26 ppm), Rb, (196 ppm), Sr (41 ppm), Y (32.4 ppm), Zr (10.7 ppm), Bario (48) y Th (19.8). Por otro lado, los elementos que presentan mayores concentraciones en el sínter son Rb (34 ppm), Sr (104 ppm), Zr (35 ppm), Sb (166 ppm), Cs (160 ppm) y Ba (170 ppm) (tabla 5.2).

Tabla 5.2 Concentraciones de elementos menores y traza de rocas

Símbolo del analito	Símbolo de la unidad de medida	R-Falla	SINT-2
Co	ppm	2	2
Ni	ppm	< 20	< 20
Cu	ppm	< 10	< 10
Zn	ppm	50	< 30
Ga	ppm	20	3
Ge	ppm	1.70	4.30
As	ppm	26	12
Rb	ppm	196	34
Sr	ppm	41	104
Y	ppm	32.40	7.70
Zr	ppm	75	35
Nb	ppm	10.70	1.60
Mo	ppm	< 2	< 2
Ag	ppm	< 0.50	< 0.50
In	ppm	< 0.10	< 0.10
Sn	ppm	4	1
Sb	ppm	4.40	166
Cs	ppm	12.30	160
Ba	ppm	48	170
Hf	ppm	3.10	1.10
Ta	ppm	1.95	0.22
W	ppm	1.30	4.90
Tl	ppm	0.98	0.35
Pb	ppm	19	5
Bi	ppm	< 0.10	< 0.1
Th	ppm	19.8	2.53
U	ppm	5.85	3.16

5.1.2 Química de suelos

De acuerdo con los resultados del análisis de fluorescencia de RX para determinar la química de los suelos en la zona de estudio, se realizó la tabla 5.3 en donde se muestran los valores máximos, mínimos, el promedio, rango y mediana de los elementos químicos analizados. Uno de los elementos que más resalta es el As, el cual muestra una concentración hasta de 1895 ppm. Otro elemento que presenta grandes concentraciones es el Fe, el cual tiene un máximo de 49,247 ppm. Las altas concentraciones de As pueden estar relacionadas con el depósito hidrotermal, debido a que este tipo de yacimientos presentan altas concentraciones de As (Camprubí y Albison, 2006).

Tabla 5.3 Concentraciones de elementos menores y traza de suelos

	Promedio	Rango	Máximo	Mínimo	Mediana
ppm					
Zr	117	341	372	31.46	89.87
Sr	247	674	688	13.45	205
Rb	99.69	111	148	37.31	100
Pb	0	0	0	0	0
As	383	1872	1895	23.44	289
Zn	47.41	236	249	12.85	26.49
Cu	31.32	1.47	32.03	30.55	31.36
Mn	284	1277	1387	110	306
Fe	16769	46499	49247	2748	13261
Ti	0.22	0.96	0.96	0	0.18
Ca	0.483	1.61	1.617	0	0.40
K	0.71	1.46	1.46	0	0.72

5.1.3 Concentraciones de ETR en rocas

Los resultados del análisis para determinar las concentraciones de elementos de tierras raras en las rocas de la zona de estudio (tabla 5.4), muestran que las mayores concentraciones encontradas tanto en la riolita como en el sínter son de Ce, seguido de Nd y La. En la naturaleza hay una mayor abundancia de ETRL, por lo que es más fácil que los sistemas geológicos tengan mayores concentraciones en estos elementos, lo cual se observa en estas muestras.

Tabla 5.4 Concentraciones de elementos de tierras raras en la roca

Símbolo del analito	Símbolo de la unidad de medida	R-Falla	SINT-2
La	ppm	17	6.50
Ce	ppm	50.50	13.30
Pr	ppm	5.30	1.70
Nd	ppm	21	7.20
Sm	ppm	5.60	1.20
Eu	ppm	0.20	0.10
Gd	ppm	5.20	1.40
Tb	ppm	0.80	0.20
Dy	ppm	5.70	1.20
Ho	ppm	1.10	0.20
Er	ppm	3.30	0.70
Tm	ppm	0.50	0.10

Yb	ppm	3.50	0.60
Lu	ppm	0.50	0.10

5.1.4 Concentraciones de ETR en suelos

En las concentraciones de ETR en los suelos (tabla 5.5), se encuentran algunos datos importantes, como la muestra LS-S-07 que presenta la menor cantidad de elementos de tierras raras y está ubicada a un costado de un lineamiento (Figura 11), pero alejada de los manantiales termales.

Por el contrario, las concentraciones más altas de ETR las encontramos en la muestra LS-S-04, la cual tiene las más altas concentraciones de La y Pr que son ETR ligeros, y de Tm, Yb y Lu que son ETR pesados; por otra parte, la muestra LS-S-18 tiene las concentraciones más altas de Ce, Nd, Eu y Gd que son ETR ligeros. La muestra LS-S-17 contiene las mayores concentraciones de Sm (ETR ligero). Por último, la muestra LS-S-06 tiene las mayores concentraciones Tb, Dy, Ho, Er (pesadas) y las mismas concentraciones de Tm y Lu que la muestra LS-S-04. Las muestras LS-S-04 y LS-S-06 se encuentran cercanas a un lineamiento (Fig. 8) mientras las muestras LS-S-17 y LS-S-18 se encuentran cercanas a la falla de Araró-Simiraó (Fig. 11). Esto nos puede indicar que hay mayor movilización de ETR pesados cercanos a los lineamientos, mientras que en las zonas cercanas a la falla también hay movilización de ETR, pero ligeros, lo que da como resultado un comportamiento de los ETR más similar al de rocas de procedencia magmática, donde la abundancia de ETR ligeros es mayor.

Tabla 5.5 Concentraciones de elementos de tierras raras en suelos

	Promedio	Rango	Máximo	Mínimo	Mediana
ppm					
La	11.90	17.13	21.82	4.69	10.99
Ce	24.62	35.38	43.95	8.57	23.58
Pr	3.17	4.01	5.22	1.21	3.12
Nd	12.27	15.08	19.91	4.83	11.88
Sm	2.65	3.37	4.45	1.08	2.53
Eu	0.41	0.74	0.93	0.19	0.40
Gd	2.47	2.81	3.85	1.04	2.43
Tb	0.39	0.46	0.63	0.17	0.38
Dy	2.36	2.93	3.94	1.01	2.20
Ho	0.47	0.61	0.81	0.2	0.44
Er	1.42	1.86	2.49	0.63	1.31
Tm	0.20	0.27	0.36	0.09	0.19
Yb	1.37	1.88	2.5	0.62	1.22
Lu	0.20	0.28	0.37	0.09	0.18

5.1.5 Correlación entre los suelos y la roca del sitio.

Se realizó la correlación entre la riolita y los suelos de la zona de estudio a través de la correlación de Pearson, cuyos coeficientes de correlación para todas las muestras están cercanos al valor 0.98 ± 0.01 (tabla 5.6), lo que significa que todas las muestras tienen una gran correlación con la riolita, por lo que se puede decir que esta roca es su material parental. Sin embargo, hay una limitación importante, la cual es que sólo se tiene una roca para material parental y no se puede hacer una comparación con otras rocas de la zona. Al ser las muestras de suelo parte de depósitos aluviales significa que puede haber otras rocas fuentes que aporten ETR a los suelos.

Sin embargo, para el estudio de la geoquímica de ETR, se analizaron las muestras que tienen mayor concentración de ETR y no las que tienen mayor correlación con la roca fuente, porque son las que brindan más información acerca de estos elementos.

Tabla 5.6 Coeficiente de correlación de Pearson entre las concentraciones de ETR de la roca propuesta como material parental (riolita (R-falla)) y las concentraciones de ETR de las muestras de suelo, y su correspondiente ρ

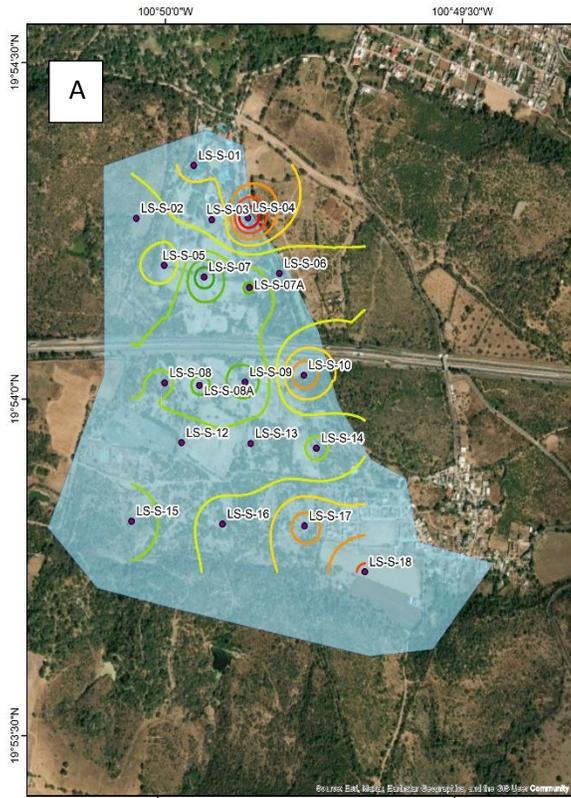
	Coeficiente de Pearson	ρ
LS-S-01	0.98	8.20e-11
LS-S-02	0.98	2.86e-11
LS-S-03	0.98	7.49e-11
LS-S-04	0.98	1.20e-10
LS-S-05	0.98	1.43e-10
LS-S-06	0.98	1.33e-10
LS-S-07	0.97	1.68e-09
LS-S-07a	0.98	1.84e-11
LS-S-08	0.98	1.40e-10
LS-S-8a	0.98	2.44e-10
LS-S-09	0.98	3.71e-10
LS-S-10	0.98	6.23e-11
LS-S-12	0.98	3.13e-11
LS-S-13	0.98	4.82e-11
LS-S-14	0.98	3.26e-10
LS-S-15	0.98	1.14e-10
LS-S-16	0.98	1.13e-10
LS-S-17	0.98	1.54e-11
LS-S-18	0.99	1.46e-13

5.1.6 Mapas de isoconcentraciones de ETR

En el caso de los ETR ligeros (La, Ce, Pr, Nd, Sm y Eu), se puede observar en las figuras 19 y 20, que las mayores concentraciones se agrupan en dos sectores principales, el primero corresponde a la zona noreste donde se encuentra la muestra LS-S-04 y LS-S-06, cercana a estas muestras se encuentra un lineamiento (Figura 8). El otro sector se encuentra en la parte sur-este muy cercano al pueblo de Simirao y a la falla Araró-Simirao, y está compuesto por las muestras LS-S-17 y LS-S-18.

Con respecto al Eu (mapa B de la figura 20), solo presenta altas concentraciones en la zona sureste (muestras LS-S-17 y LS-S-18), esto nos puede indicar una diferencia entre las condiciones que se encuentran al sur de la zona de estudio y al noroeste de la misma.

En los mapas de la figura 20, 21 y 22, se puede observar que las mayores concentraciones de ETR pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Yb y Lu), se encuentran también en la parte noreste (muestras LS-S-04 y LS-S-06). Para este caso las muestras LS-S-17 y LS-S-18, también presentan altas concentraciones, pero menores en comparación con las muestras LS-S-04 y LS-S-06.



MAPA CONCENTRACIÓN DE LANTANO

SIMBOLOGÍA

Concentración La en ppm

- 6
- 8
- 10
- 12
- 14
- 16
- 18
- 20

ESCALA

0 250 500

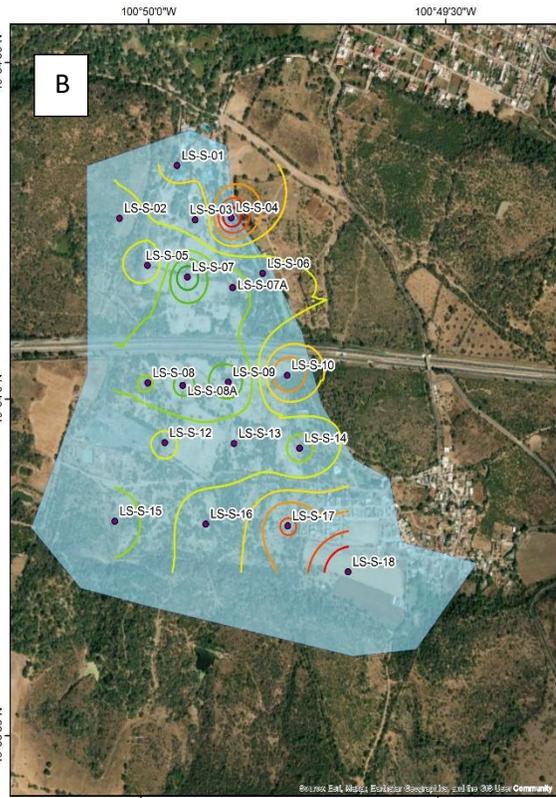
Metros

1:8,000

FUENTES DE INFORMACIÓN

WGS_1984_UTM_Zone_14N

LOCALIZACIÓN



MAPA CONCENTRACIÓN DE CERIO

SIMBOLOGÍA

Concentración Ce en ppm

- 12
- 16
- 20
- 24
- 28
- 32
- 36
- 40

ESCALA

0 250 500

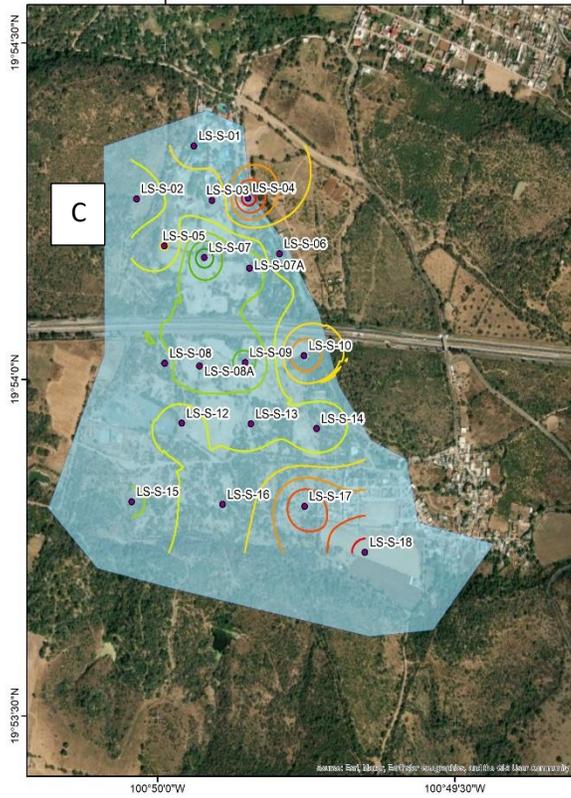
Metros

1:8,000

FUENTES DE INFORMACIÓN

WGS_1984_UTM_Zone_14N

LOCALIZACIÓN



MAPA CONCENTRACIÓN DE PRASEODIMIO

SIMBOLOGÍA

Concentración Pr en ppm

- 1.5
- 2
- 2.5
- 3
- 3.5
- 4
- 4.5
- 5

ESCALA

0 250 500

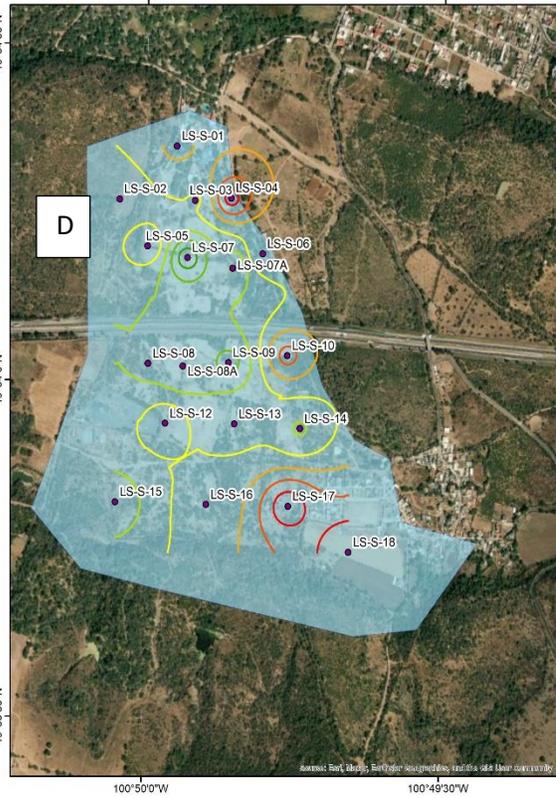
Metros

1:8,000

FUENTES DE INFORMACIÓN

WGS_1984_UTM_Zone_14N

LOCALIZACIÓN



MAPA CONCENTRACIÓN DE NEODIMIO

SIMBOLOGÍA

Concentración Nd en ppm

CONTOUR

- 6
- 8
- 10
- 12
- 14
- 16
- 18

ESCALA

0 250 500

Metros

1:8,000

FUENTES DE INFORMACIÓN

WGS_1984_UTM_Zone_14N

LOCALIZACIÓN

Figura .18. Mapas de isoconcentraciones de: a) Lantano, b) Cerio, c) Praseodimio, d) Neodimio.

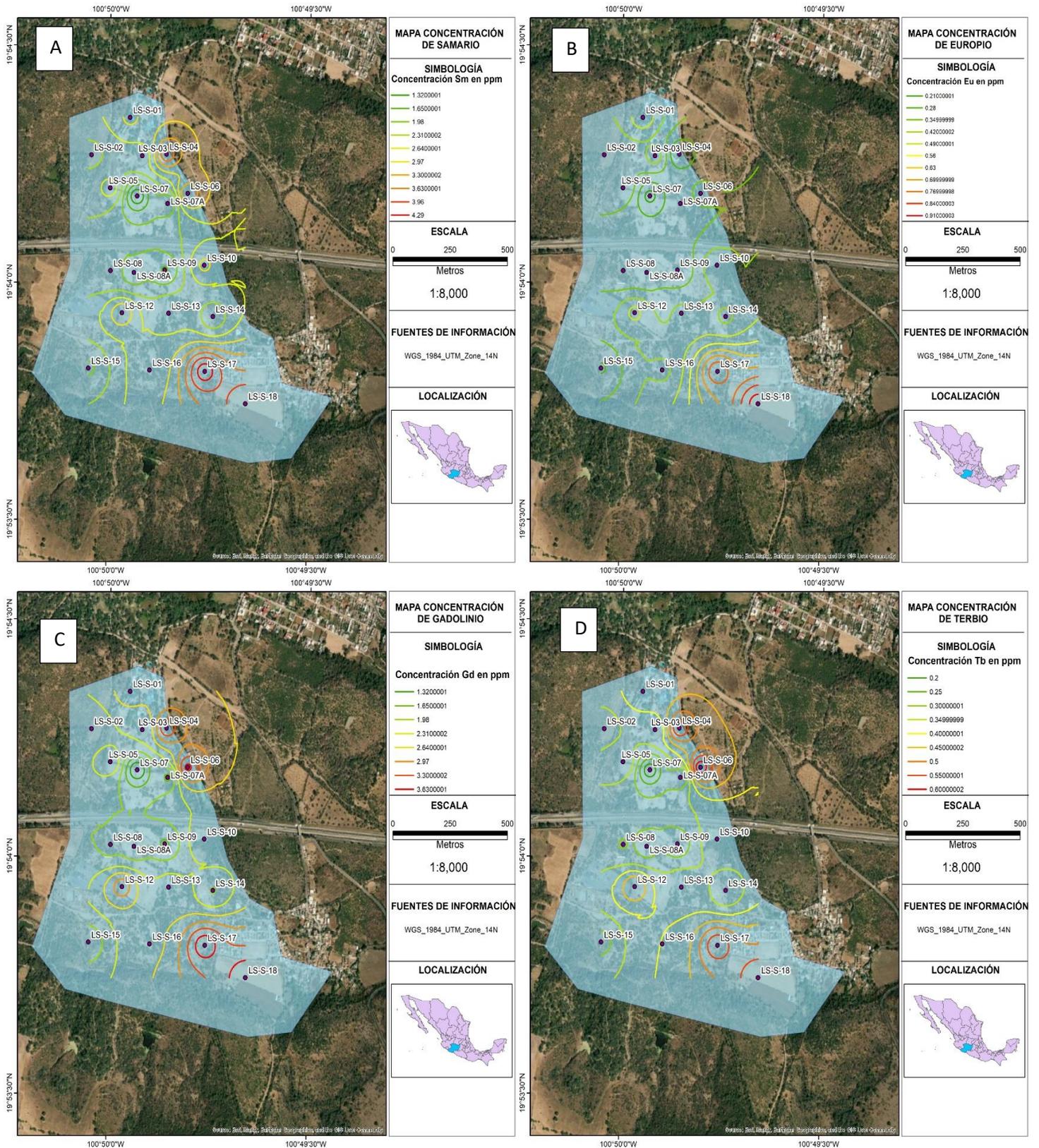


Figura.20. Mapas de isoconcentraciones de: a) Samario, b) Europio, c) Gadolinio, d) Terbio.

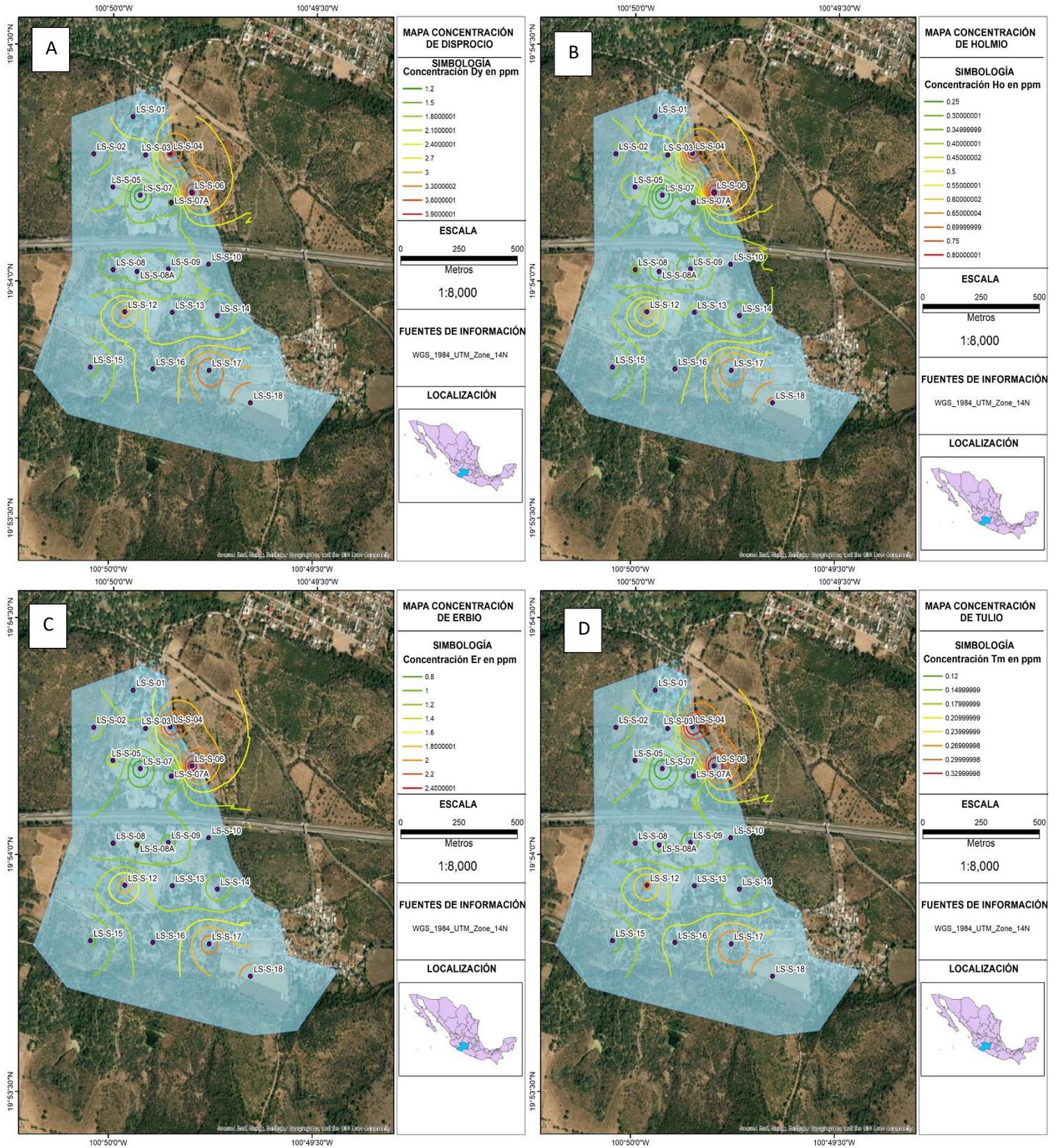


Figura 21. Mapas de isoconcentraciones de: a) Disprosio, b) Holmio, c) Erblio, d) Tulio.

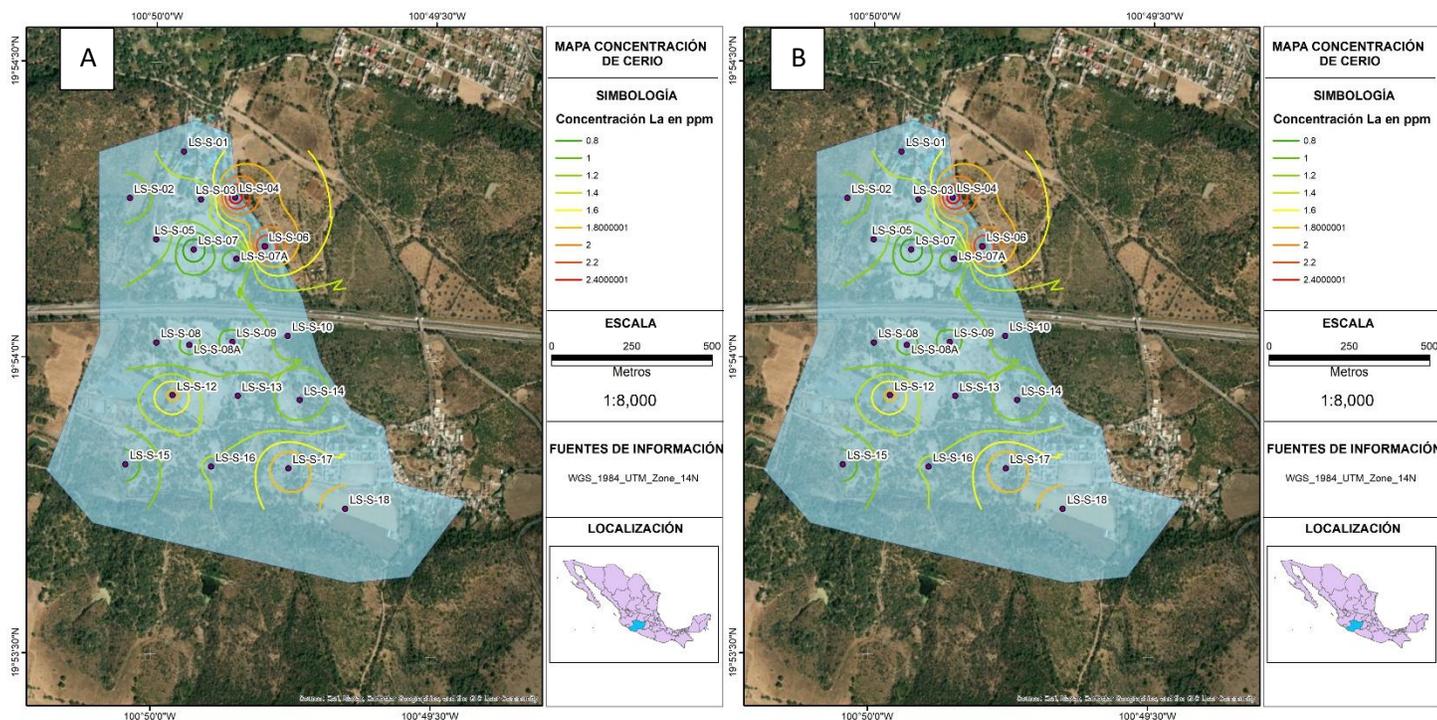


Figura 22. Mapas de isoconcentraciones de: a) Iterbio, b) Lutecio.

En general, encontramos que las muestras LS-S-04, LS-S-06, LS-S-17 y LS-S-18 son las que presentan las mayores concentraciones de ETR. Las muestras LS-S-04 y LS-S-06 son más ricas en ETRP (Tb, Dy, Ho, Er Tm, Yb y Lu), mientras que las muestras LS-S-17 y LS-S-18 están más enriquecidas en ETRL (Ce, Nd, Eu, Gd y Sm). Estos grupos de muestras se encuentran espacialmente separados, por un lado, las muestras LS-S-04 y LS-S-06 se encuentran en el noreste de la zona de estudio y en sus cercanías se encuentra un lineamiento con dirección E-W seguido con patrones en direcciones NW-SE y NE-SW (Pérez-Matínez, 2021). Por otro lado, el grupo que está conformado por las muestras LS-S-17 y LS-S-18, se encuentra cerca de la falla Araró-Simiraó. Estas tendencias pueden indicar diferencias en los procesos de transporte, debido a que en la parte sur cerca de la falla (muestras LS-S-17 y LS-S-18) se encuentran mayores concentraciones de ETR ligeros, incluyendo Eu. Mientras en la zona noreste (LS-S-04 y LS-S-06) se encuentran mayores de ETR pesados. La gran diferencia en la concentración de Eu de este grupo de muestras puede indicar un cambio en los procesos redox (Neukirchen y Ries, 2020).

5.2 Normalización de ETR

Se compararon los datos normalizados de las muestras con la muestra de la riolita cercana a la falla Araró-Simaró, el sínter y un basalto estandarizado de Ciudad Universitaria, para poder relacionar las muestras con el material parental y observar si se encontraba una relación con su ubicación espacial. Se utilizó el basalto de Ciudad Universitaria porque dentro del área de estudio se encuentran basaltos y andesitas a unos 410 m por debajo de la superficie (Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín 2003), pero al no tener datos de las concentraciones de ETR de estas rocas profundas, este será utilizado como referencia debido a que pertenece también a la Faja Volcánica Transmexicana y aunque presentan una diferencia por la geología regional también es cierto que presentan una génesis similar.

Al analizar los datos normalizados de los suelos, se observó que el patrón de normalización de las ETR es muy similar al de la riolita, pero con concentraciones menores. También se observó que todas las muestras presentan una anomalía de Eu, muy parecida al de esta roca, la cual no está presente en el basalto y que además estas anomalías varían de unas muestras a otras. Por otro lado, el sínter aunque mostró el mismo patrón, con su respectiva anomalía de Eu, es el que presenta las menores concentraciones de estos elementos. Por lo anterior, se puede decir que el origen de las concentraciones de ETR en suelos y en el sínter del sistema hidrotermal está muy relacionado con la roca riolítica analizada (fuente potencial de ETR).

De acuerdo con las diferencias en la anomalía de Eu de los suelos, existen algunos patrones relacionados con esta, por lo que los suelos se pudieron dividir en grupos. En donde el grupo uno (muestras: LS-S-01, LS-S-02, LS-S-03, LS-S-05, LS-S-06, LS-S-10, LS-S-12, LS-S-13, LS-S-14 y LS-S-16) presenta características donde la anomalía de Eu es mayor a la de la riolita pero menor a logaritmo 10 (figura 23 y 24), el grupo dos (muestras: LS-S-04 y LS-S-07) donde la anomalía de Europio es menor a la de la riolita (figura 25), el grupo tres (muestras: LS-S-17 y LS-S-18) presenta una anomalía de europio mayor a logaritmo 10 (figura 26) y el grupo cuatro (muestras: LS-S-07a, LS-S-08, LS-S-08a, LS-S-09 y LS-S-15) cuya anomalía de europio es ligeramente mayor que en la riolita (figura 27).

Estos grupos, que fueron organizados a partir de la diferencia en la concentración de europio, no presentan una correlación entre concentraciones de ETRL y ETRP, es decir en grupos como en el que la anomalía de europio es mayor a la de la riolita pero menor a logaritmo 10, se encuentran muestras enriquecidas en ETRP y muestras empobrecidas en ETRP. Esto se puede relacionar con que la anomalía de Eu está asociada con cambios en las condiciones oxido-reductoras del sistema, además de la derivada por la génesis de los ETR (Jones et al., 1995).

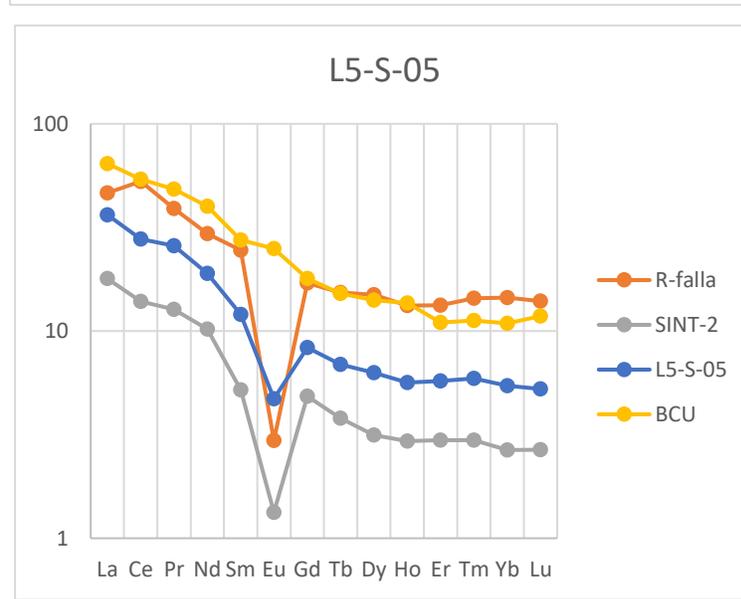
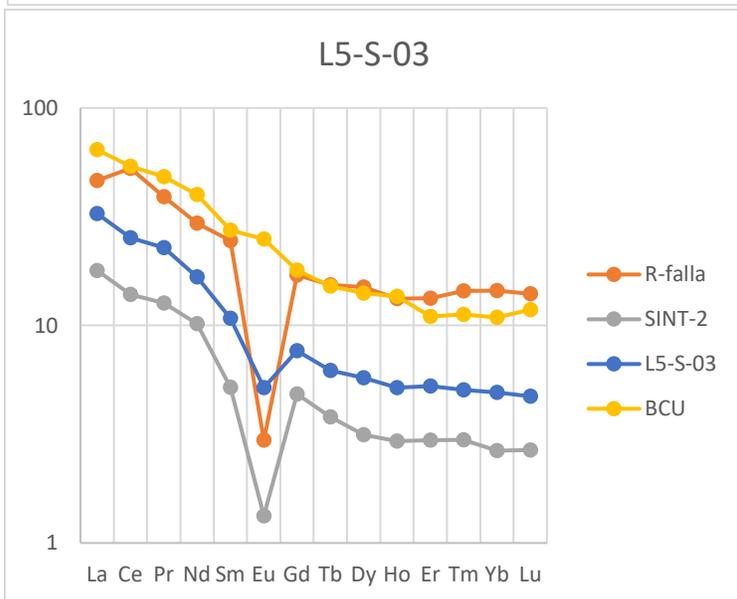
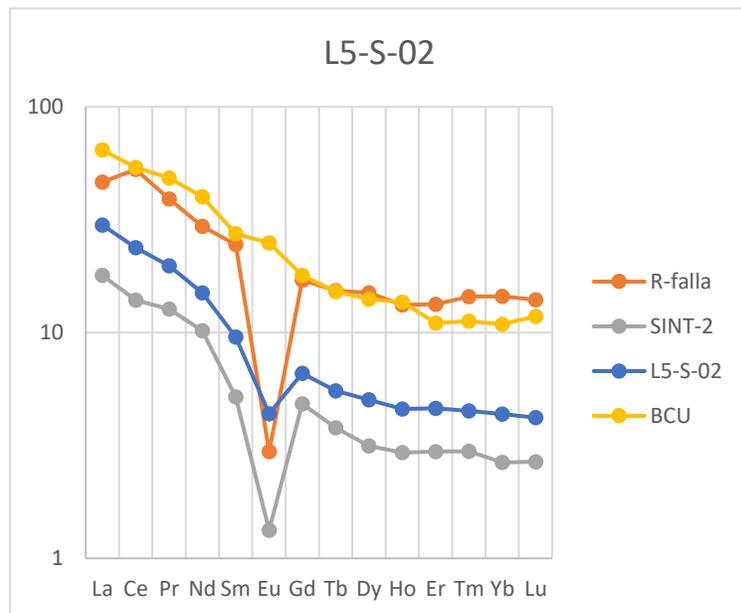
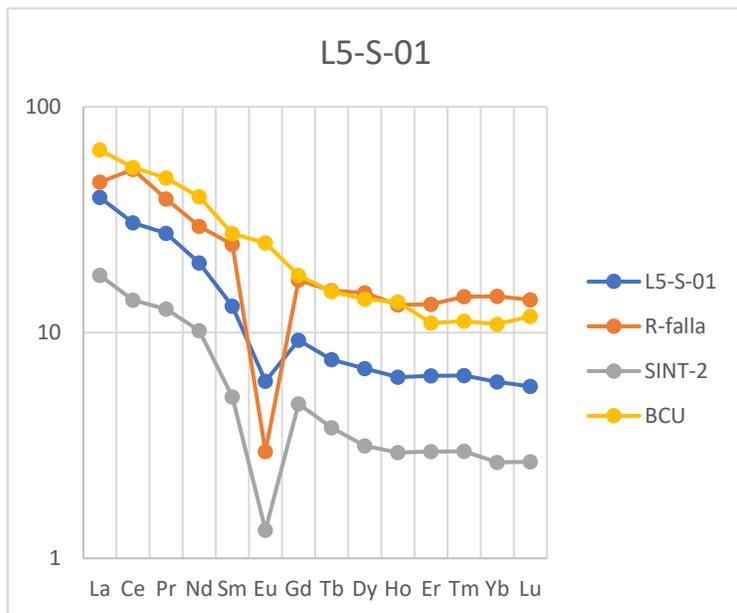


Fig. 23. Muestras del grupo uno: LS-S-01, LS-S-02, LS-S-03 y LS-S-05. En estas gráficas donde la anomalía de Eu mayor a la de la riolita pero menor a logaritmo 10. Donde R-falla es la riolita (roca fuente), SINT-2 es el sinter que se muestreó y BCU es el basalto de Ciudad Universitaria.

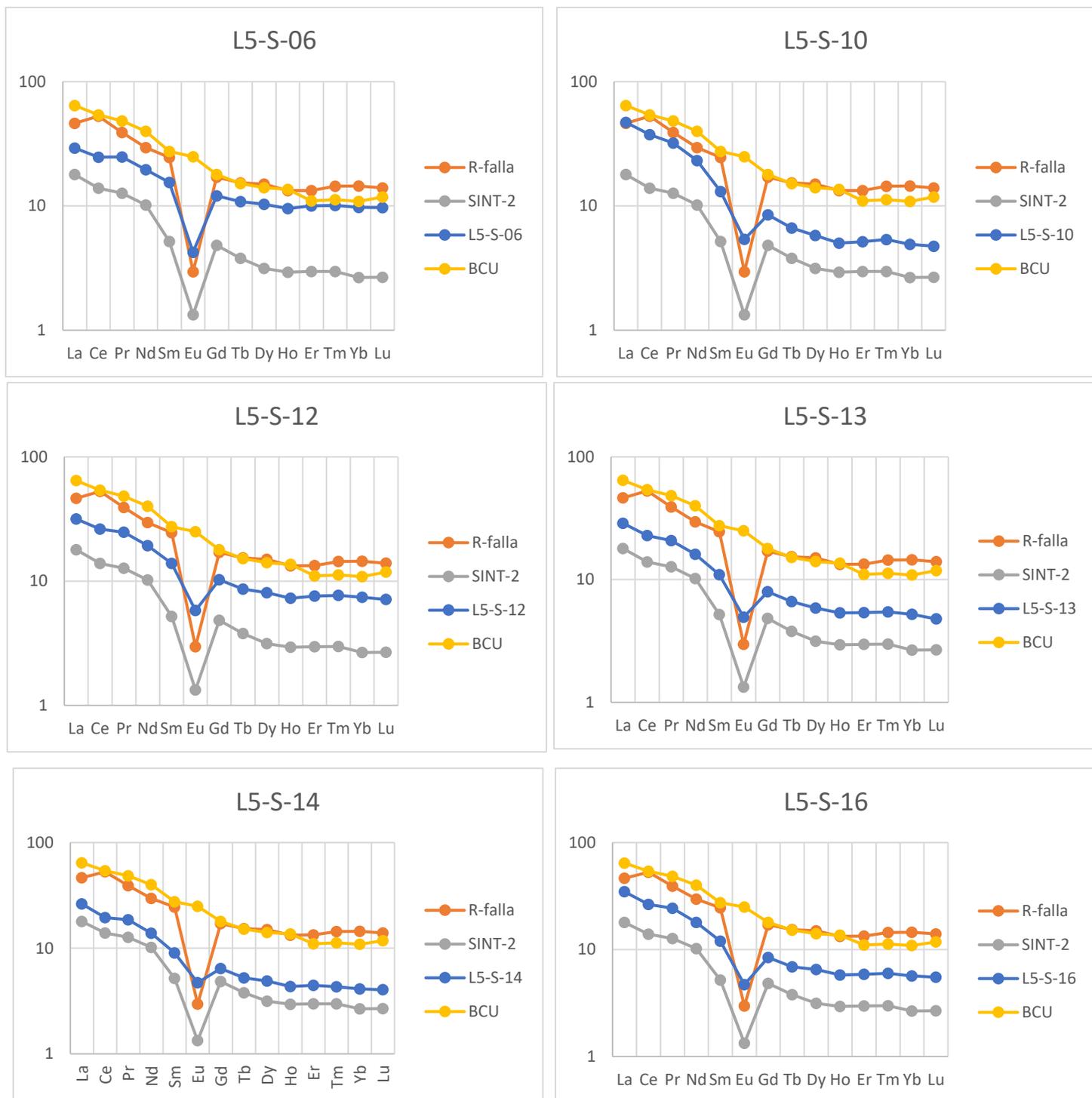


Fig. 24. Muestras del grupo uno: LS-S-06, LS-S-10, LS-S-12, LS-S-13, LS-S-14 y LS-S-16. En estas gráficas donde la anomalía de Eu mayor a la de la riolita pero menor a logaritmo 10. Donde R-falla es la riolita (roca fuente), SINT-2 es el sínter que se muestreó y BCU es el basalto de Ciudad Universitaria.

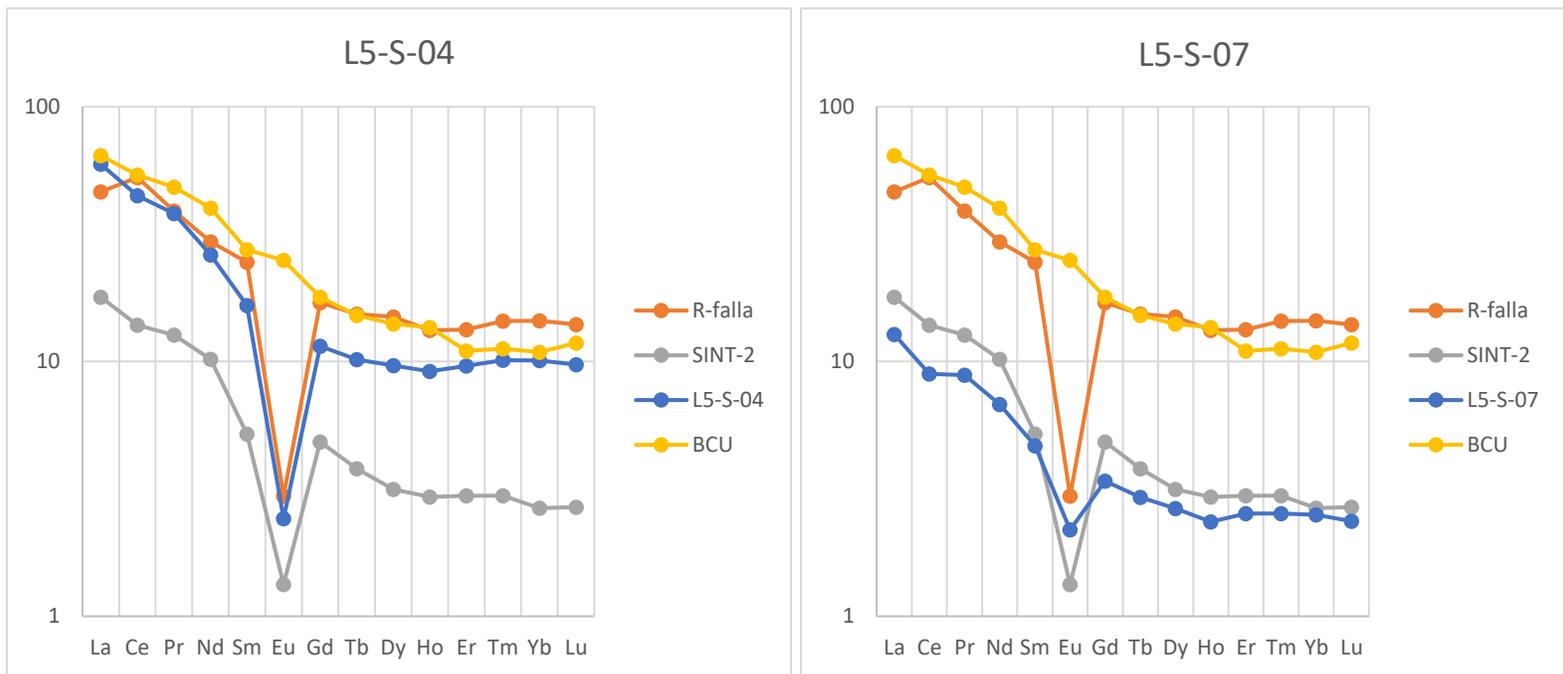


Fig. 25. Muestras del grupo dos: LS-S-04 y LS-S-07. En este grupo la anomalía de Eu es menor a aquella de la riolita. Donde R-falla es la riolita (roca fuente), SINT-2 es el sínter que se muestreó y BCU es el basalto de Ciudad Universitaria.

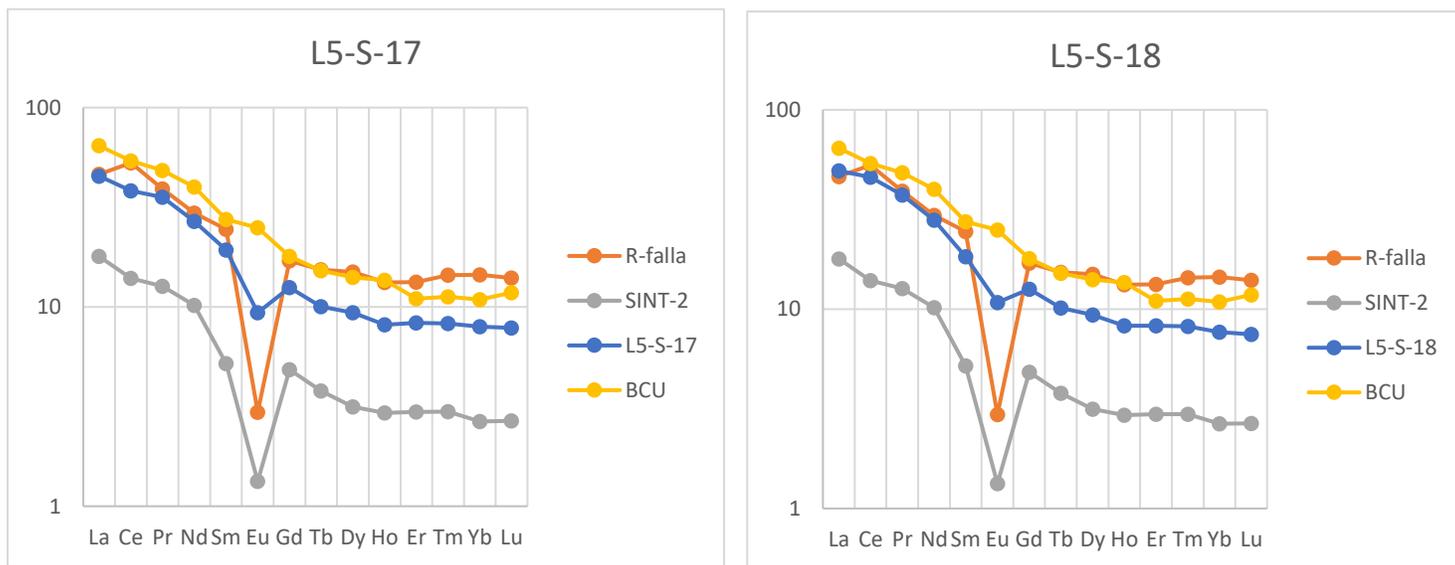


Fig. 26. Muestras del grupo tres: LS-S-17 y LS-S-18. En este grupo la anomalía de Eu es mayor a logaritmo 10. Donde R-falla es la riolita (roca fuente), SINT-2 es el sínter que se muestreó y BCU es el basalto de Ciudad Universitaria.

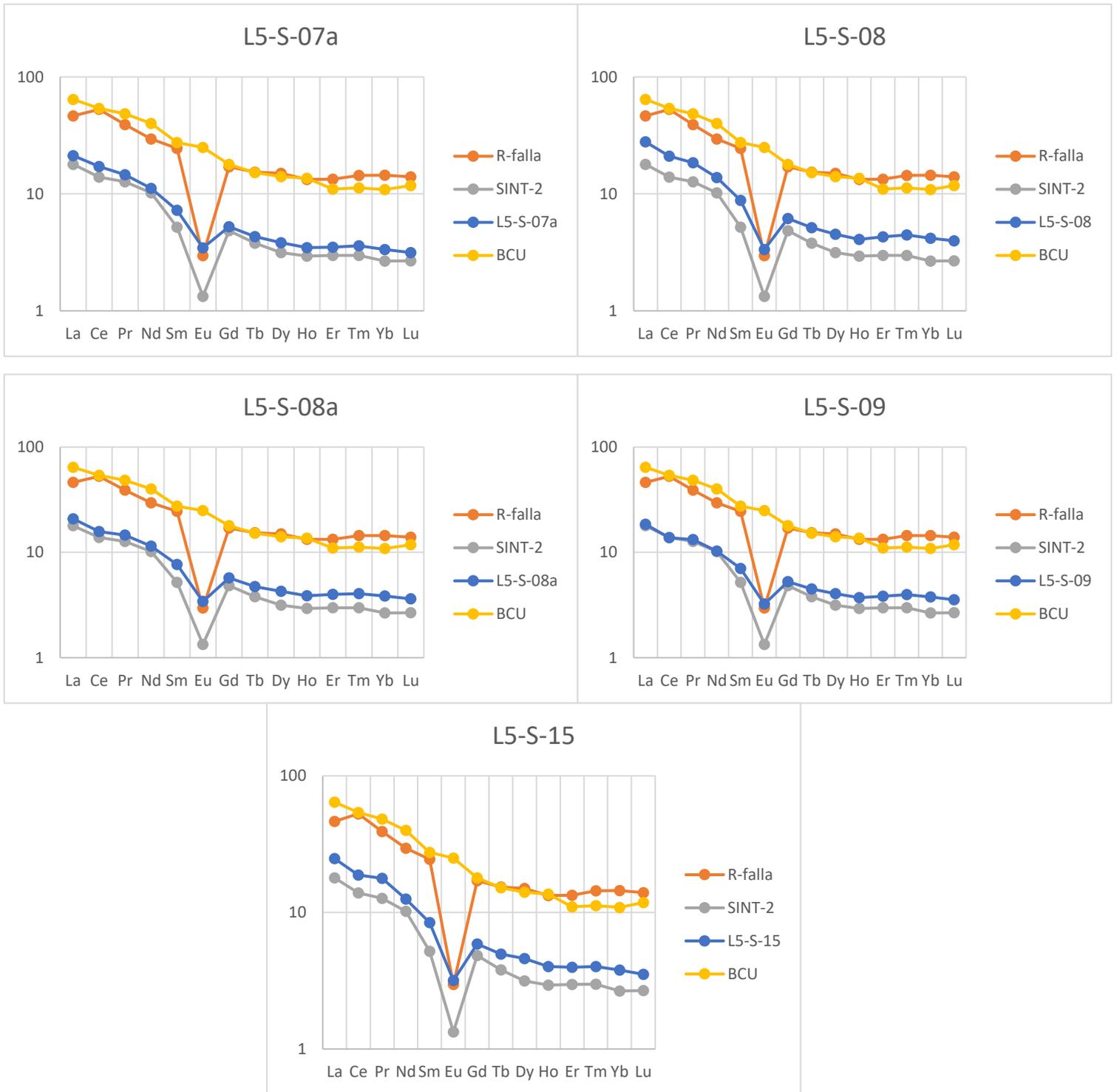


Fig. 27. Muestras del grupo cuatro: LS-S-07a, LS-S-08, LS-S-08a, LS-S-09 y LS-S-15. En este grupo la anomalía de Eu es ligeramente mayor a aquella de la riolita. Donde R-falla es la riolita (roca fuente), SINT-2 es el síniter que se muestreó y BCU es el basalto de Ciudad Universitaria.

La muestra LS-S-04, por ejemplo, tiene un patrón casi igual al de la riolita, aunque tiene un ligero "empobrecimiento" en ETRP, esto es debido probablemente a los diferentes procesos de liberación y transporte de ETR que se pueden dar, ya sea por cambios en la temperatura o presión de la solución transportadora de cationes, la interacción de la solución con la roca, mezcla de fluidos de diferentes composición o cristalización de minerales ganga (Jones et al., 1995). Los procesos anteriormente mencionados podrían explicar mayores concentraciones de ETRP; sin embargo, es difícil atribuir el enriquecimiento a un proceso debido a la complejidad de cada uno, además que pueden ocurrir más de uno simultáneamente.

Como otra excepción, las muestras LS-S-17 y LS-S-18, presentan la anomalía de Eu menor y también tienen las mayores concentraciones en ETRL como: Ce, Nd, Gd y Sm.

5.2.1 Anomalías de Eu y Ce y enriquecimiento y empobrecimiento de ETR

Se realizó el estudio de las anomalías de Eu y Ce, donde las muestras de suelos mostraron una anomalía negativa de europio (Tabla 5.6) muy similar a la roca riolítica (excepto en las muestras LS-S-17 y LS-S-18), la cual es uno de los materiales parentales. Lo que indica condiciones reductoras en la roca origen y/o en el proceso de deposición de los ETR en los suelos.

Tabla 5.6 Anomalías de Ce y Eu de las muestras más representativas. Si la anomalía es mayor a 1, la anomalía es negativa, si la anomalía es menor a uno será positiva. En este caso se usan los valores normalizados de ETR

Anomalía	LS-S-04	LS-S-06	LS-S-17	LS-S-18
$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{(La_N + Pr_N)}{2Ce_N}$ Bau (1999)	1.08	1.09	1.05	0.94
$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{(Sm_N + Gd_N)}{2Eu_N}$ Kawabe et al. (1999)	5.82	3.23	1.69	1.43

La tabla 5.7 muestra la diferencia que hay entre las concentraciones de ETRL y ETRP a medida que aumenta el radio iónico. Lo que nos muestran los valores de la pendiente en esta tabla, es qué tan abrupta es la diferencia entre las concentraciones de ETRL y ETRP, para saber si hay un enriquecimiento o empobrecimiento de estos con respecto a su abundancia promedio en la corteza continental (Winter, 2010), siendo el Ce el más abundante con una concentración de 33 ppm (Taylor and Malennan, 1985). En general los elementos de menor número atómico son más abundantes que los de mayor número atómico, por ejemplo, el La es más abundante que el Lu. De acuerdo con la concentración de ETR (tabla 5.5), todas las muestras de suelos presentan un empobrecimiento en todos los ETR en comparación con la abundancia de la corteza continental descrita por Taylor

and Malennan en 1985 (Tabla 2.2), a excepción de las muestras LS-S-04, LS-S-06, LS-S-17 y LS-S-18. La muestra LS-S-04 presenta mayores concentraciones para La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Tm, Yb y Lu. La muestra LS-S-06 presenta mayor abundancia en Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu (TRP). Por otro lado, la muestra LS-S-17 presenta mayor abundancia para Ce, Pr, Nd, Sm y Gd (ETRL). Por último, la muestra LS-S-18 presenta mayores concentraciones para La, Ce, Pr, Nd, Sm y Gd (ETRL).

En el caso de las muestras LS-S-04 y LS-S-06 existe una pendiente abrupta (Figura 24) en la concentración de ETRL(empobrecimiento), mientras que hay un enriquecimiento en ETRP a comparación de la abundancia promedio de la corteza terrestre y debido a que la pendiente se vuelve una recta; esto es común en sistemas hidrotermales, porque los ETRL suelen movilizarse en fluidos hidrotermales, por lo que el contenido de ETRP aumenta gradualmente al ser más inmóviles en fluidos hidrotermales(Gros, 2020). Por otro lado, en las muestras LS-S-17 y LS-S-18 el comportamiento es más similar a la cristalización de sistemas magmáticos, donde hay un empobrecimiento en ETRP y un decremento más sutil en ETRL, esto puede indicar que los procesos hidrotermales no son tan marcados para estos casos en comparación de las muestras LS-S-04 y LS-S-06.

Tabla 5.7 Enriquecimiento o empobrecimiento de ETRL y ETRP en las muestras más significativas, a partir de los valores de las pendientes (positivas o negativas) de acuerdo con las fórmulas de Winter (2010). Muestras mayores a 1 muestran una pendiente negativa y las muestras iguales a uno muestran una recta.

Enriquecimiento	LS-S-04	LS-S-06	LS-S-17	LS-S-18
$ETRL = \left(\frac{La}{Eu}\right)_N$ (Winter, 2010)	24.63	6.88	4.84	4.58
$ETRP = \left(\frac{Tb}{Yb}\right)_N$ (Winter, 2010)	1.00	1.11	1.26	1.31

5.3 Mineralogía de suelos y rocas

5.3.1 Mineralogía de suelos

5.3.1.1 Mineralogía de arcillas de las muestras de suelos por DRX

La mineralogía de los suelos (tabla 5.8) varió dependiendo la zona dentro del área de estudio. Sin embargo, una generalidad del área es que encontramos altos contenidos de sílice amorfo. Algunos de los minerales más abundantes son las plagioclasas, arcillas de alteración y los silicatos como cuarzo, tridimita y cristobalita.

De acuerdo con el comportamiento químico de los ETR, los principales aniones con los que forman complejos en sistemas hidrotermales son: F⁻, Cl⁻, OH⁻, SO₄²⁻ y CO₃²⁻ (Jones et al.,

1995), por lo que existen diversos minerales donde se pueden alojar los ETR. Algunos de ellos son las plagioclasas, donde el Eu^{2+} puede sustituir al Ca^{2+} bajo condiciones reductoras (Winter, 2010). Otros minerales son las arcillas, que pueden retener a los ETR a través de dos procesos: uno siendo producto de la alteración de minerales primarios de ETR, que se forma a través de la reacción:



Donde los minerales arcillosos pueden ser caolinita, montmorillonita o illita (Jones et al., 1995).

Otro proceso es a través de la hidrólisis de plagioclasas:



En esta reacción la caolinita puede integrar moléculas de óxidos de ETR a su estructura (Smith et. al, 2020).

Otros minerales que pueden estar relacionados con ETR son el apatito, monacita y los fluorocarbonatos como parasita y bastnäsita, sin embargo, estos minerales no se encontraron en las muestras debido a que el análisis de DRX sólo se realizó para la fracción arcillosa. Por lo que en la zona de estudio los ETR pueden estar alojados en minerales de alteración como las arcillas (illitas, caolinitas, montmorillonitas), o en minerales primarios o secundarios de ETR que no se encontraban en la parte arcillosa.

Es importante resaltar que para las muestras LS-S-01, LS-S-03, LS-S-05, LS-S-06, LS-S-10, LS-S-12 y LS-S-16; se hicieron los análisis de DRX con el equipo D2 Phaser, el cual es un equipo portátil. Las ventajas que tiene es que se pueden hacer muestreos en campo o en lugares con poco espacio. Sin embargo, para el caso de mineralogía de arcillas es contraproducente debido a que la potencia del equipo portátil es menor. Como resultado la identificación de minerales para estas muestras fue más difícil y la cantidad de minerales identificados fue menor. En contraste las muestras (LS-S-04, LS-S-17 y LS-S-18) que fueron medidas con el difractor EMPYREN presentan una mayor gama de fases minerales y es posible que los resultados aporten más información.

Tabla 5.8 Mineralogía de los suelos por difracción de rayos X

Muestra	Minerales	Observaciones
LS-S-01	Cristobalita (SiO_2), albita, illita ($\text{K}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$)	Sílice amorfo
LS-S-03	Albita, cristobalita (SiO_2), caolinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), heulandita	Sílice amorfo
LS-S-04	Andesina (Na, Ca) (Si, Al) $_3\text{O}_8$, ortoclasa (KAlSi_3O_8), cuarzo (SiO_2), tridimita (SiO_2), montmorillonita ((Na, Ca) ($\text{Al},$ Mg) $_2\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) trazas de filosilicatos de tipo esmectita,	Sílice amorfo

	filosilicatos tipo illita-mica, filosilicatos tipo caolinita.	
LS-S-05	Microclina, caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), apatito (CaOH), cristobalita (SiO ₂), illita (K(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀)	Sílice amorfo
LS-S-06	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), illita, cristobalita (SiO ₂), cuarzo (SiO ₂), biotita (K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂)	Sílice amorfo
LS-S-10	Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄), albita, cristobalita (SiO ₂), biotita	Sílice amorfo
LS-S-12	CdCO ₃ , pirofilita, microclina, tridimita	Sílice amorfo
LS-S-16	Cristobalita (SiO ₂), cuarzo	Sílice amorfo
LS-S-17	Anortita (CaAl ₂ Si ₂ O ₈), ortoclasa (KAlSi ₃ O ₈), tridimita (SiO ₂), yeso (CaSO ₄ 2H ₂ O), filosilicatos tipo illita-mica, filosilicatos tipo caolinita	Sílice amorfo
LS-S-18	Cuarzo (SiO ₂), Andesina (Na, Ca)(Si,Al) ₃ O ₈ , ortoclasa (KAlSi ₃ O ₈), tridimita (SiO ₂), filosilicatos tipo caolinita	Sílice amorfo

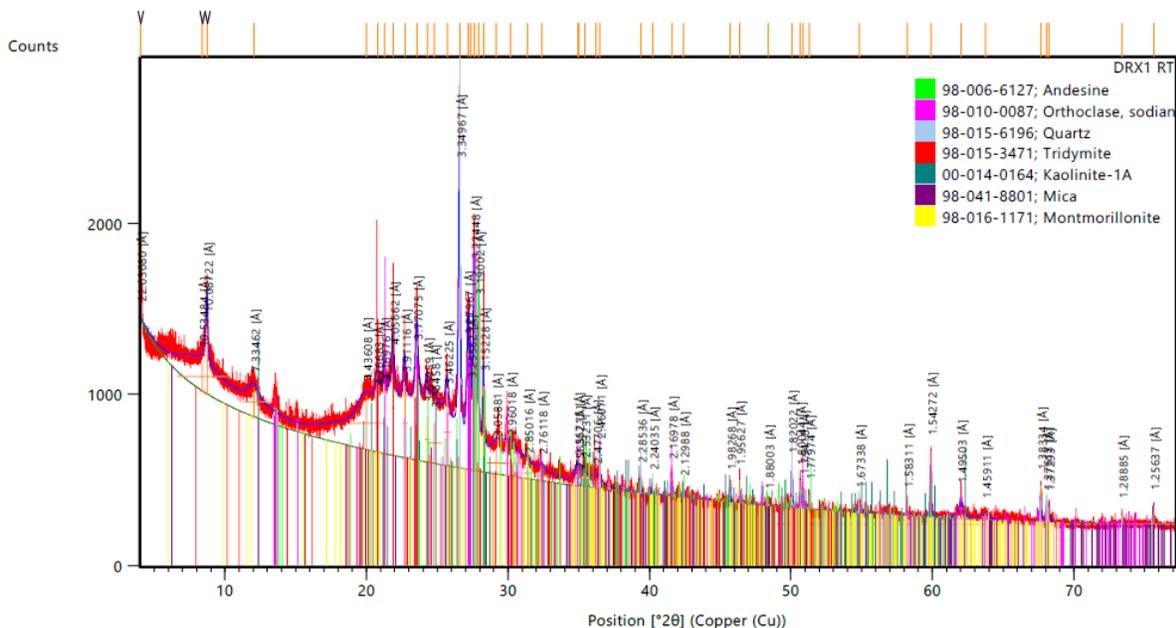


Figura.28 Difractograma de la muestra LS-S-04

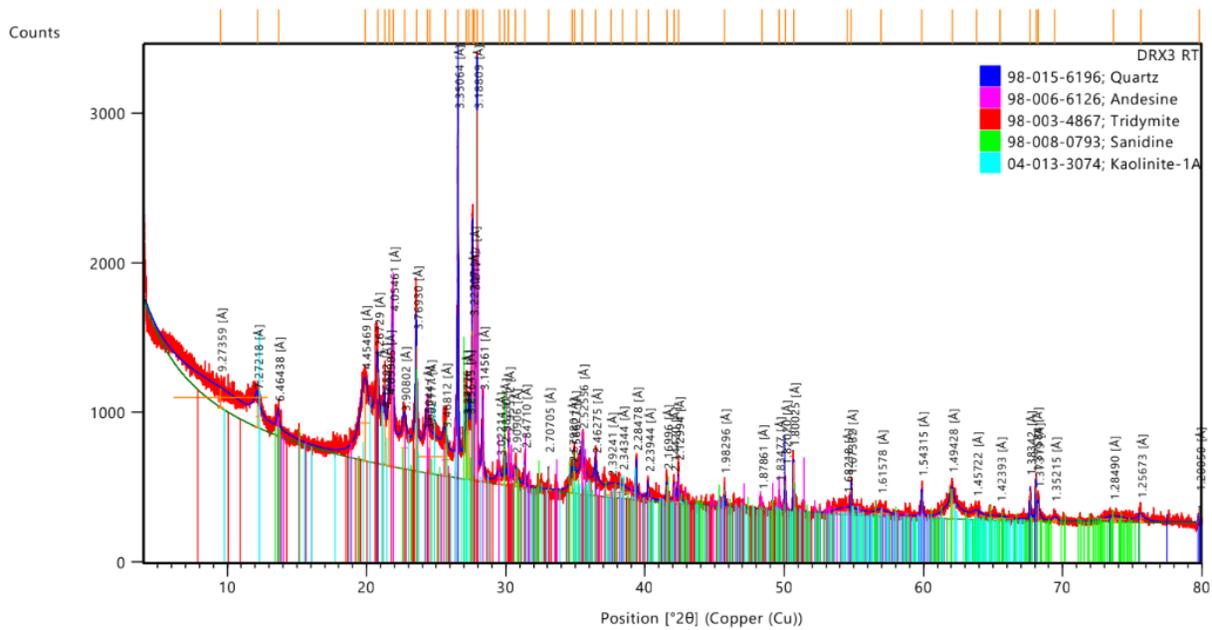


Figura. 29 Difractograma de la muestra LS-S-17

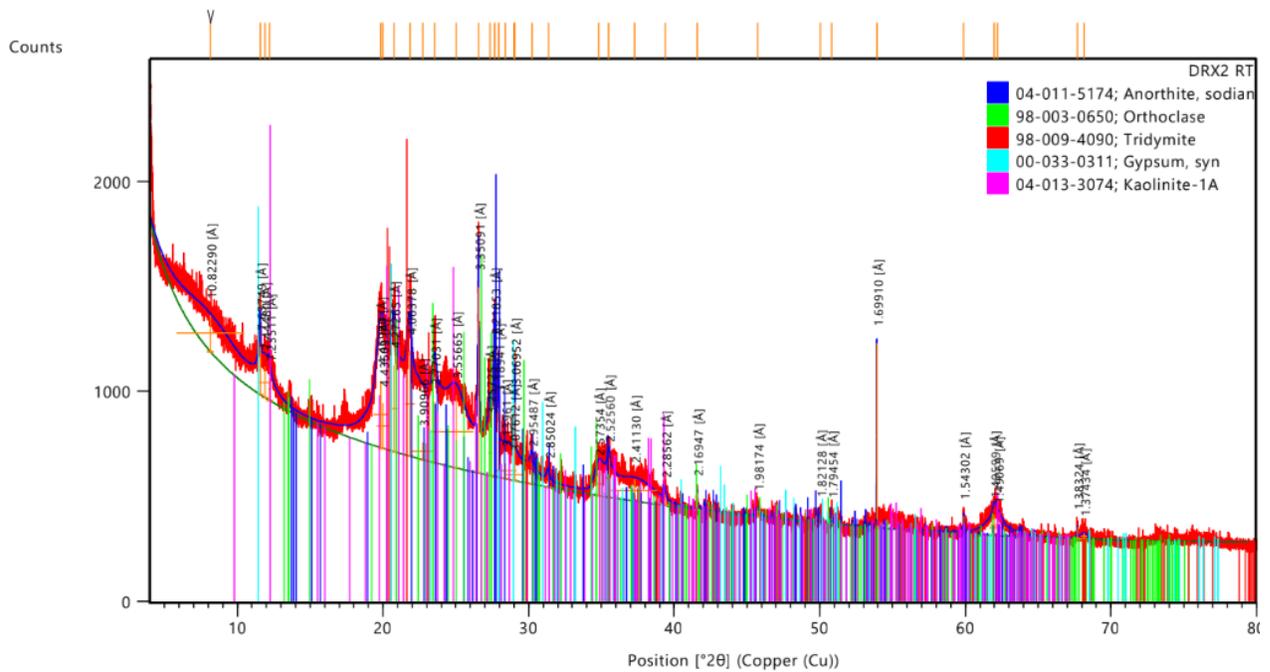


Figura. 30 Difractograma de la muestra LS-S-18

5.3.1.2 Mineralogía de suelos con microscopio electrónico

La mineralogía de los suelos se observó a través del microscopio electrónico de barrido ambiental (MEB), en muestras seleccionadas (LS-S-01, LS-S-4, LS-S-17, LS-S-18.). A través de él se pudieron observar algunos de los minerales principales contenidos en los suelos como: apatito, allanita, barita, plagioclasa y cristales amorfos de ópalo, así como restos de diatomeas (Figura 31).

Las muestras presentan diferentes composiciones, debido a que espacialmente se encuentran en diferentes ubicaciones, las más cercanas entre ellas son las LS-S-17 y LS-S-18, las cuales están ubicadas a un costado de la falla Araró-Simirao; mientras que las muestras LS-S-14 y LS-S-01 se encuentran más alejadas entre sí. Dentro de estas cuatro muestras, la más interesante es la muestra LS-S-18 (Figura 34), en la cual se encuentran altas concentraciones de ETR (Lantano y Neodimio), esto puede indicar métodos de transporte asociados a los fluidos que pasan por falla o a los procesos de intemperismo de la roca que se encuentra en la zona de falla (basalto). Por el contrario, en las muestras LS-S-17, LS-S-14 y LS-S-01 no se encontraron minerales de ETR, sin embargo, esto no indica la ausencia de estos.

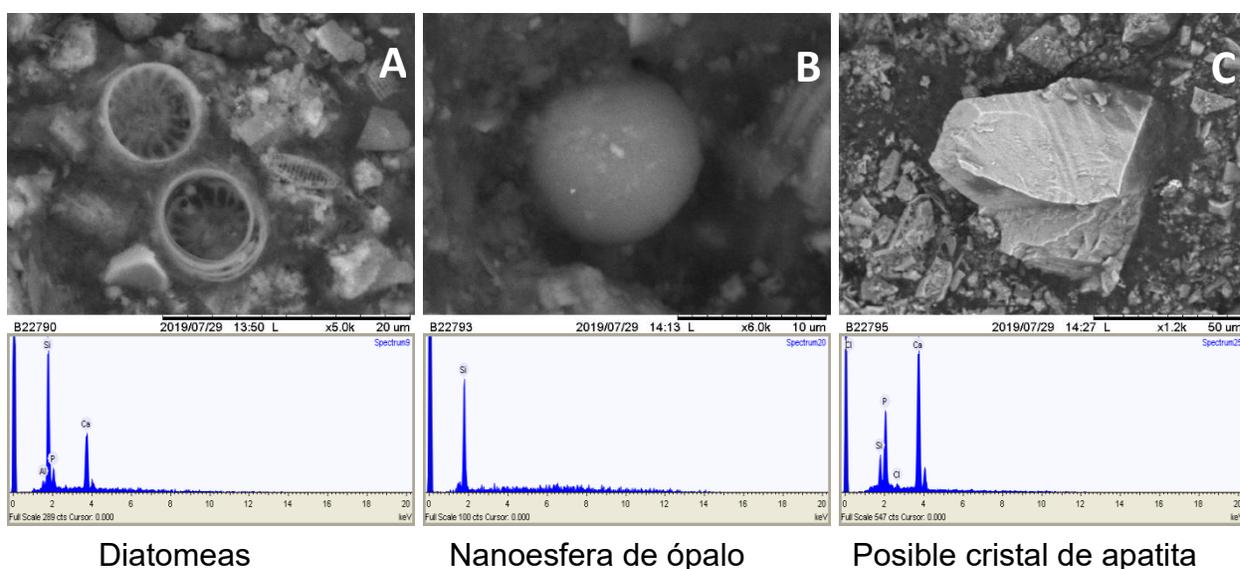
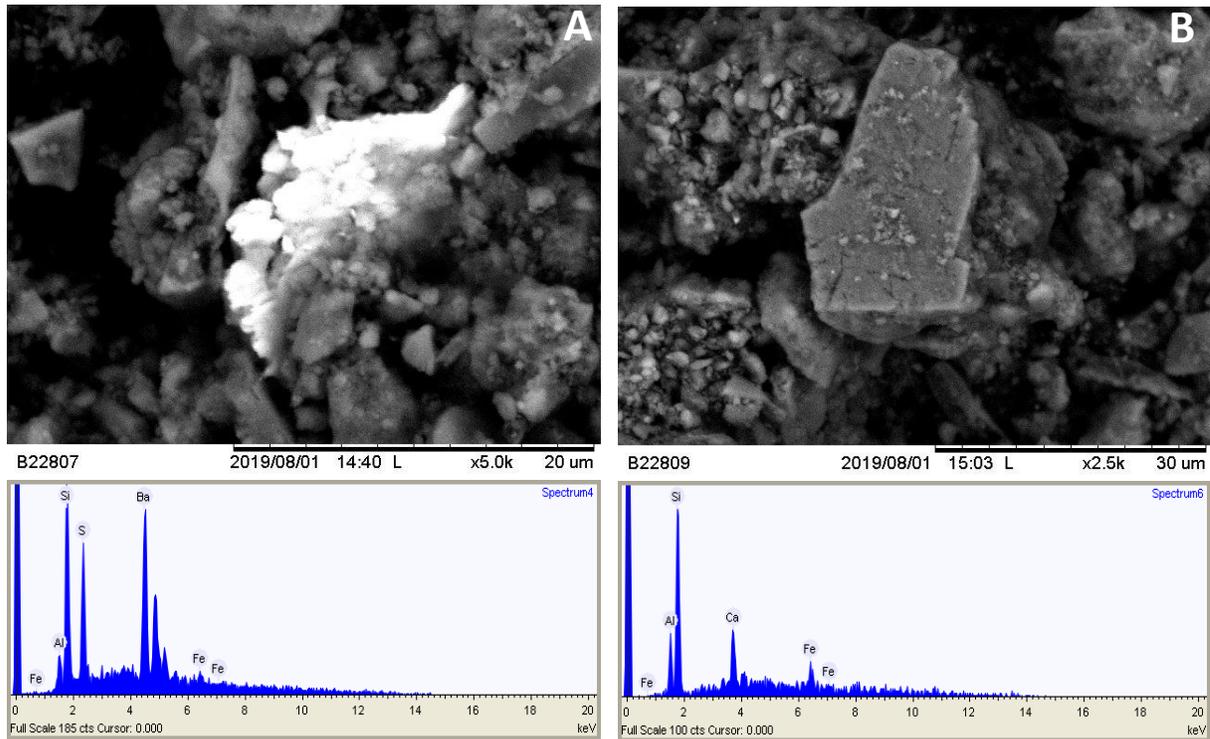


Figura 31. Las imágenes A, B y C son de la muestra de suelo LS-S-01. La imagen A corresponde a diatomeas fosilizadas lo que indica transgresiones de agua en esta zona. Esta muestra contiene 1.6% de Al, 49.3% de Si, 10.1% de P y 38.9% Ca. Debido a la alta presencia de sílice, la mayor parte de la composición de la diatomea se conserva, sin embargo, el calcio y fósforo podrían indicar un cambio de composición a apatito ($\text{Ca}_{11.91}(\text{P}_{5.23}\text{O}_4)$). En la imagen B contiene 100% de Si y a partir de diversas observaciones se identificó como una molécula de ópalo. Por último, la imagen C tiene una composición de 69.5% de Ca, 22.3% de P, 6.6% de Si y 1.6% de Cl, lo más posible es que corresponda a un cristal de apatita ($\text{Ca}_{10.52}(\text{P}_{5.71}\text{O}_4)\text{Cl}_{0.35}$).



Aglomerado de partículas de barita, silicoaluminato y óxido de Fe

Cristal de epidota

Figura 32. Las imágenes A y B son del microscopio electrónico de barrido correspondientes a la muestra de suelo LS-S-17. Imagen A tiene una composición de 68.7% de Ba, 15.2% Si, 10.4% de S, 3.0% de Fe y 2.7% de Al. Debido al alto contenido de bario y azufre, es posible que la muestra de trate de una barita ($Ba_{1.48}S_{0.62}O_4$) con pequeñas porciones de granate ($Fe_{0.93}Al_{1.00}Si_{7.71}O_{12}$). Por otro lado, la imagen B tiene una composición de 42.5% de Al, 24.6% de Fe, 21.9% de Ca y 11% de Si, debido a la composición es muy posible que esta muestra se trate de un cristal de epidota ($Ca_{1.21}(Fe_{0.86}Al_{2.13})(Si_{0.71}O_4)_3(OH)$).

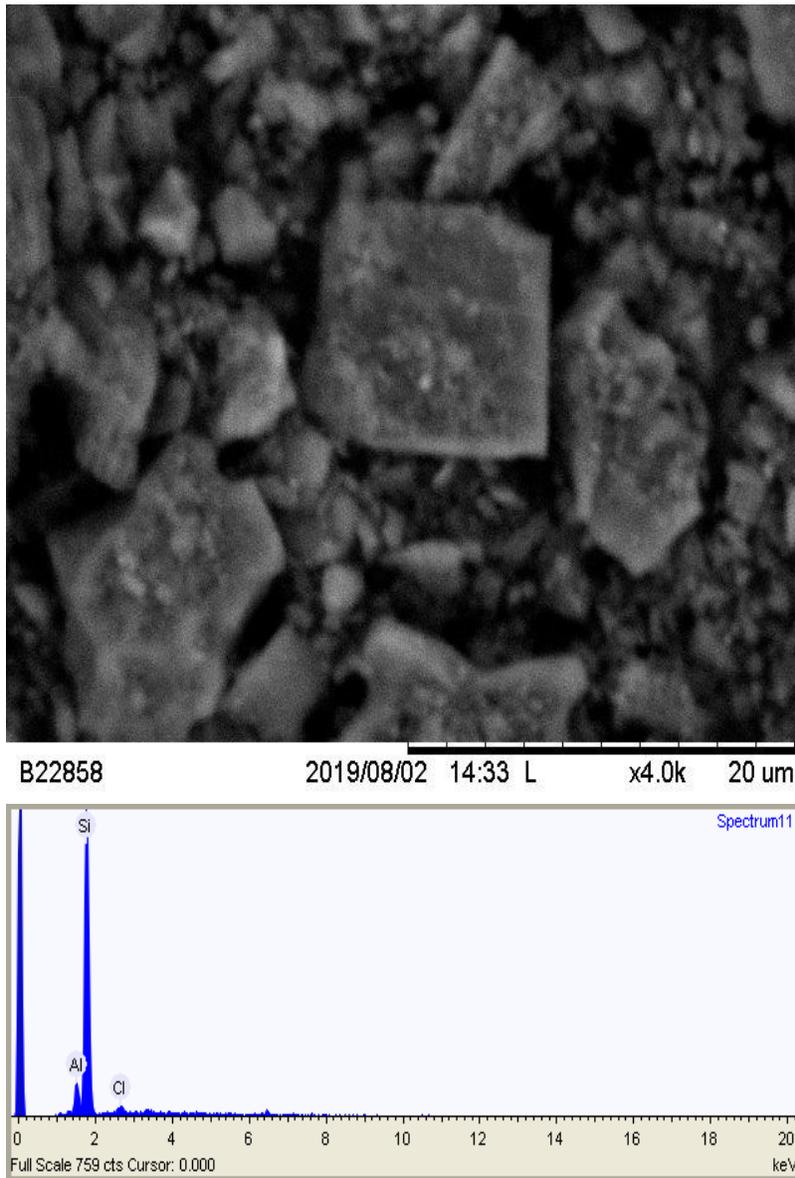


Figura 33. La imagen A es de la microsonda de la muestra de suelo LS-S-14. Imagen B el diagrama de microsonda que corresponde a la muestra. En esta muestra hay 88.9% de Si, 6.8% y 4.3% Cl. Debido al alto contenido de silicio, es posible que se trate de sílice amorfo con algunas impurezas de cloro y aluminio.

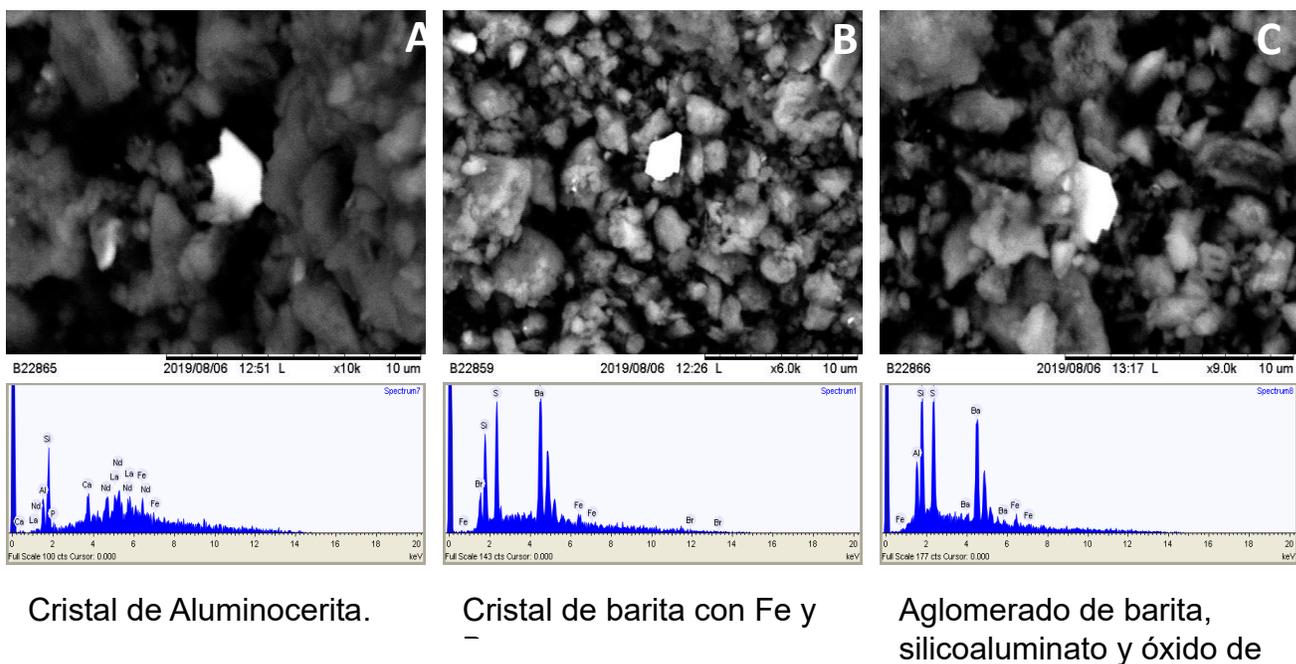


Figura 34. Imágenes de microsonda de la muestra de suelo LS-S-18. En la imagen A hay 28.2% de Nd, 27% de La, 15.8% de Si, 13.6% de Fe y 8.5% de Al. A partir de los elementos que encontramos, lo más probable es que se trate de una aluminocerita $(Nd_{3.13} La_{1.81})(Al_{2.64} Fe_{1.59})(Si_{2.46} O_4)OH$. En la imagen B hay 69.2% de Ba, 11.4% de S, 8.8% Si, 7% de Br y 3.6% de Fe, lo más probable es que se trate de una barita con contenidos menores de silicio, bromo y hierro. Por último, la imagen C tiene una composición de 60.8% de Ba, 13.9% de S, 13.6% de Si, 6.8% de Al y 4.9% de B, lo más probable es que también se trate de una barita.

5.3.2 Mineralogía de rocas con microsonda

Para la mineralogía de las rocas se utilizó la técnica de microsonda para identificar minerales de tierras raras, en una muestra de sínter. En la figura 35 se encontró un mineral silicatado rico en cerio con contenidos menores de otras ETR como lantano y praseodimio, lo más probable es que se trate de un óxido de Cerio; algo importante de esta muestra es que también encontramos oro y plata nativa. En otro punto del sínter, (figura 36) se encontraron altos contenidos de bario con azufre, por lo que posiblemente se trate de una barita ($BaSO_4$). Por último, en la figura 37 encontramos plomo y silicio, por lo que se trata de un mineral con alto contenido de plomo, podría ser en forma de óxido o como un silicato de plomo.

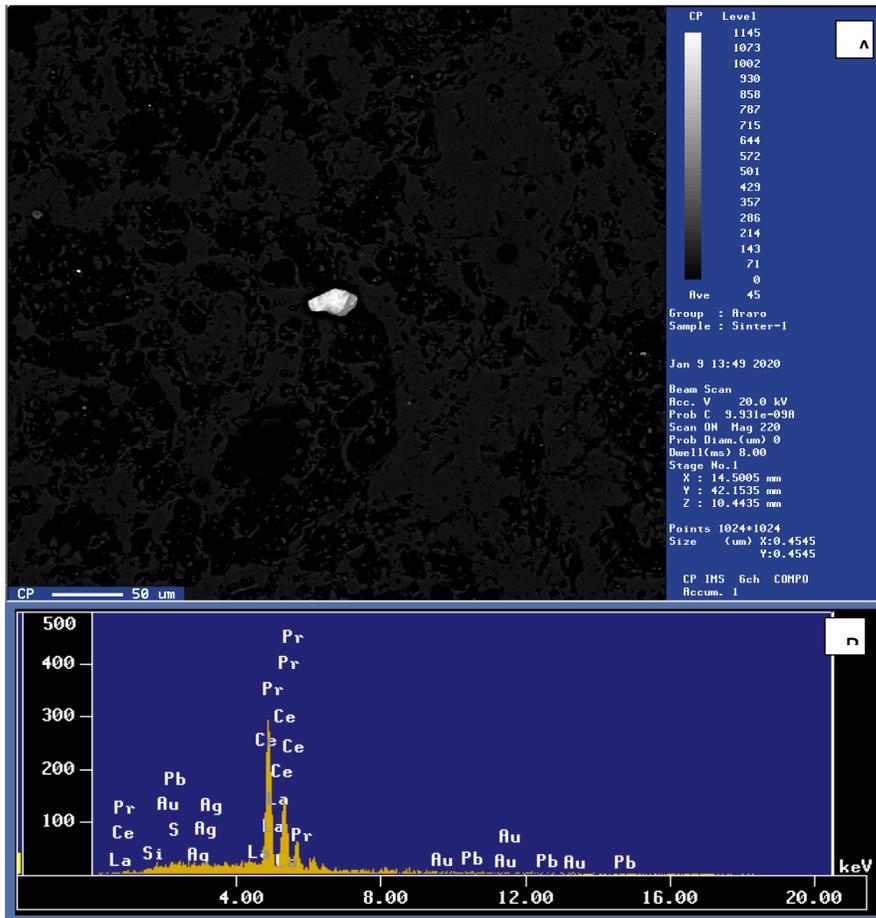


Figura35. A) Micrografía de la muestra de Sinter #4. B) Espectrograma de la partícula analizada. En esta muestra hay 94.05%% de Ce, 0.585 % de Si, 2.32 % La, 1.73% de Pb y 1.29% de Ag. Debido al alto contenido de cerio, es posible que se trate de óxido de cerio.

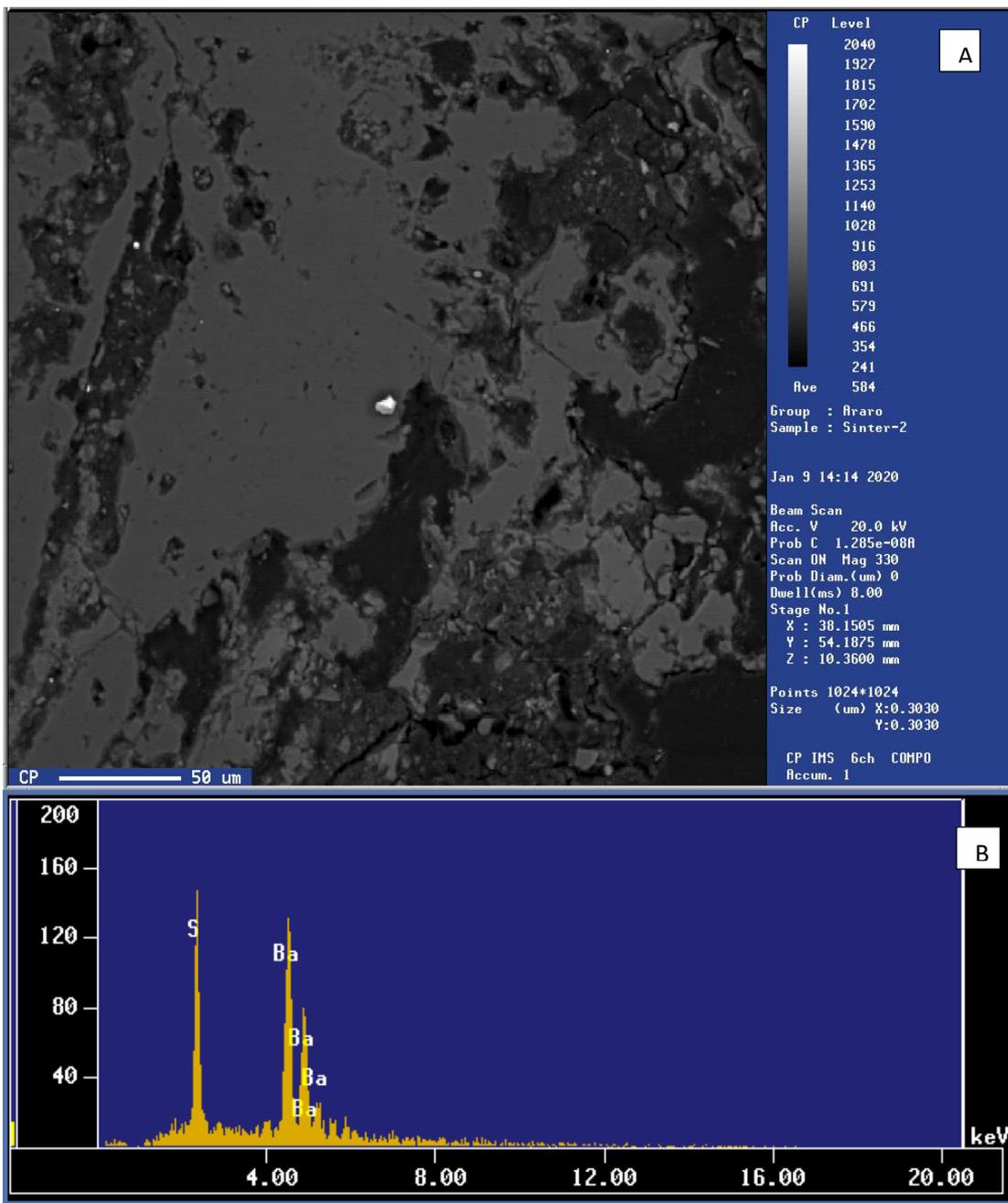


Figura36. A) Micrografía de la muestra de Sinter #6. B) Espectrograma de la partícula analizada. En esta muestra hay 79.13% de Ba y 20.86% de S ($Ba_{1.48}S_{0.62}O_4$). Debido al alto contenido de bario y azufre, lo más posible es que se trate de una barita.

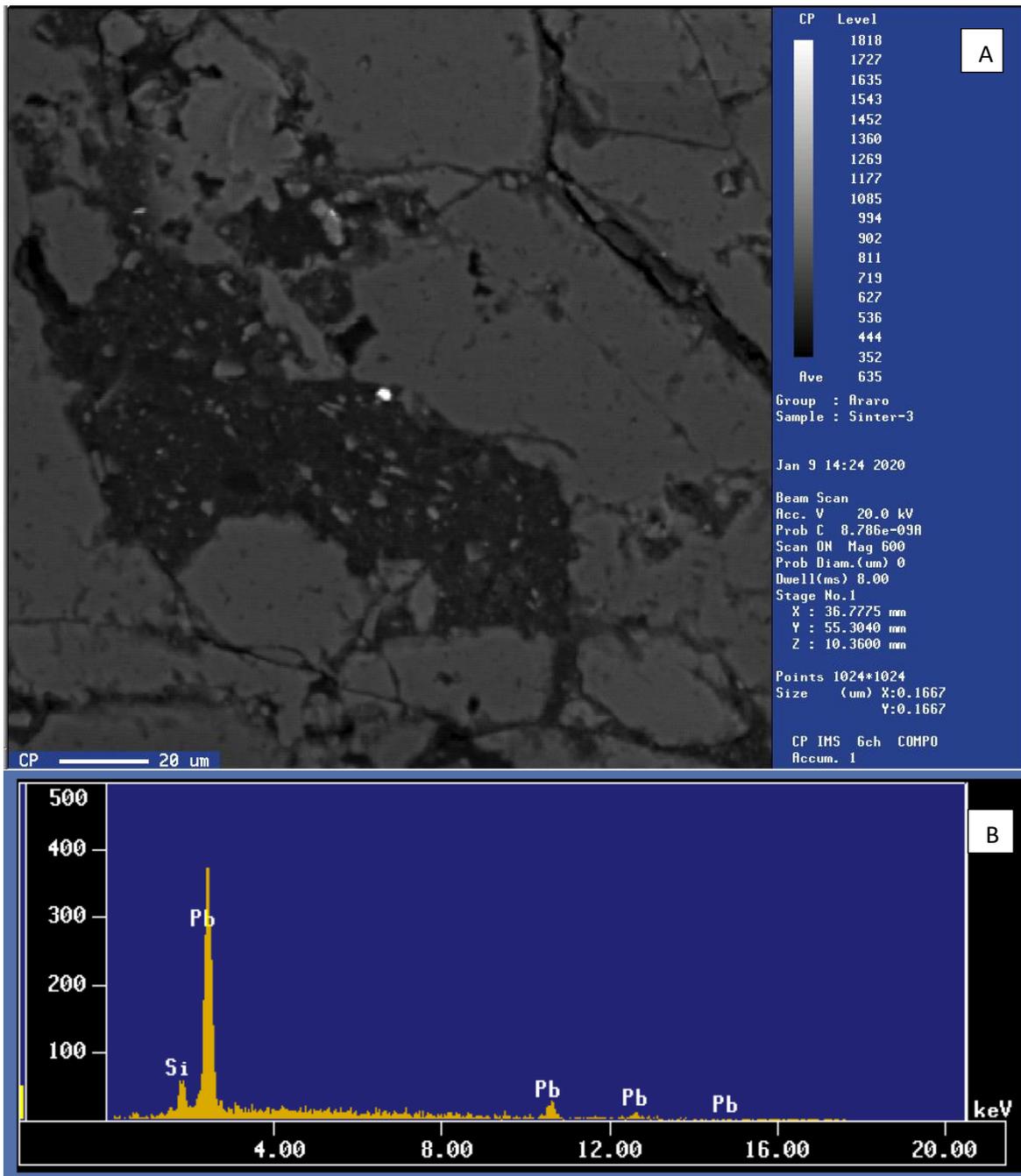


Figura.37. A) Micrografía de la muestra de Sinter #7. B) el Espectrograma de la partícula analizada. En esta muestra hay 100% de Pb, por lo que es muy posible que sea óxido de plomo.

5.4 Mapa de alteración hidrotermal

En el mapa de alteración hidrotermal (figura 38), las operaciones seleccionadas para discriminar las unidades de litología y las rocas hidrotermalmente alteradas fueron (4/2, 6/7, 10). Los minerales arcillosos y carbonatados indican características de absorción 2.1-2,4 μm (banda 7 del Landsat 8) y reflectancia de 1.55-1.75 μm (banda 6 del Landsat 8), mientras

los minerales silicatados muestran mayores valores de emisión en longitudes de onda de 10.3-10.7 μm (que corresponden a la banda 10 del Landsat 8) (Asiri, 2020). Los colores azules en las imágenes que fueron procesadas por BR representan rocas alteradas con alunita y minerales arcillosos, mientras los colores amarillos delimitan las zonas de alteración. El basalto tiene un color verde, y la toba volcánica un color morado.

Con este mapa, se buscó hacer una correlación entre las zonas donde se puede observar una mayor alteración hidrotermal y las zonas que presentan mayores concentraciones de ETR. A simple vista se puede observar la diferencia entre las zonas que han sufrido alteración hidrotermal y las que no, la mayoría de la zona de estudio presenta alteración hidrotermal (zonas moradas y amarillas), mientras que las zonas que no han sufrido alteración hidrotermal se ven en un color verde intenso fuera de la zona de estudio.

La mayor alteración coincide con la muestra LS-S-18 al sureste de la zona de muestreo, esta zona coincide con óxidos de hierro y arcillas, esta muestra se encuentra al costado de la falla Araró-Simirao. Sin embargo, para el resto de las muestras que presentan altas concentraciones de ETR (LS-S-04, LS-S-06 y LS-S-17) no hay una relación clara con las zonas de mayor alteración, esto se debe a que cada pixel en el Landsat 8, equivale a 30 m, por lo que en zonas de estudio pequeñas como este caso (o menores), la resolución no es suficiente para relacionar zonas de alta alteración en medio de zonas de baja alteración.

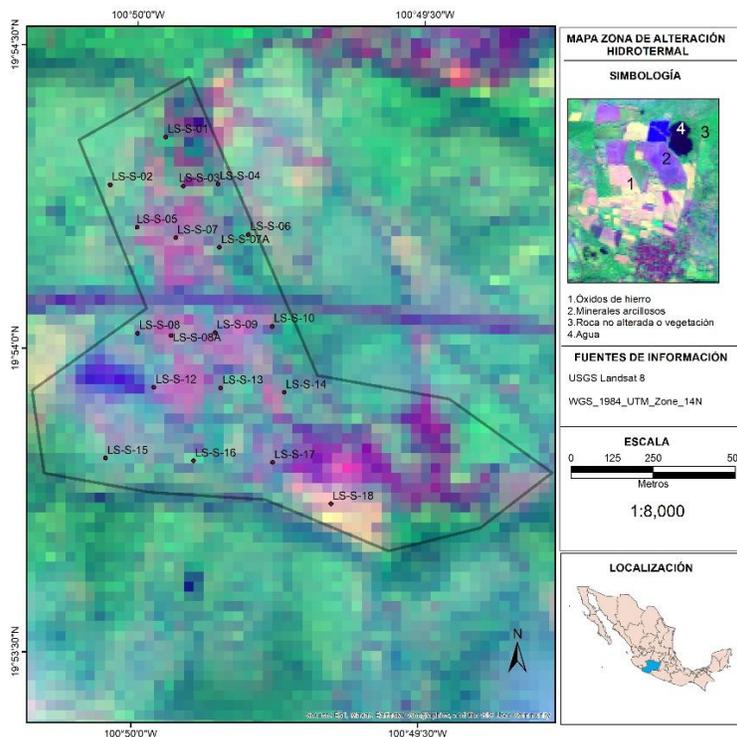


Figura. 38. Mapa de alteración hidrotermal de la zona de estudio de estudio (imágenes Landsat 8, procesadas por BR)). En la imagen del lado izquierdo, los colores representan los diferentes elementos del paisaje y su simbología está descrita debajo de la imagen.

6. DISCUSIÓN.

6.1 Sistema hidrotermal epitermal y minerales arcillosos

Dadas las características del sistema como la presencia de minerales como cristobalita, arcillas (tipo illita, esmectita y caolinita), y sílice amorfa. Es posible comparar a la zona de estudio con un sistema epitermal-hidrotermal, donde predominan suelos en la superficie y geiseres de sínter (Fig. 39).



Figura 39. Sínter en la zona de estudio.

Las arcillas juegan un rol importante para este estudio, por un lado, aportan información sobre las condiciones de pH (la alteración variará de alcalina a ácida) (Figura 40) y condiciones de temperatura que señalan diferentes etapas del sistema hidrotermal. Pero también podrían llegar a ser relevantes como minerales adsorbentes de ETR debido a las características de adsorción e intercambio catiónico que tiene cada una de ellas.

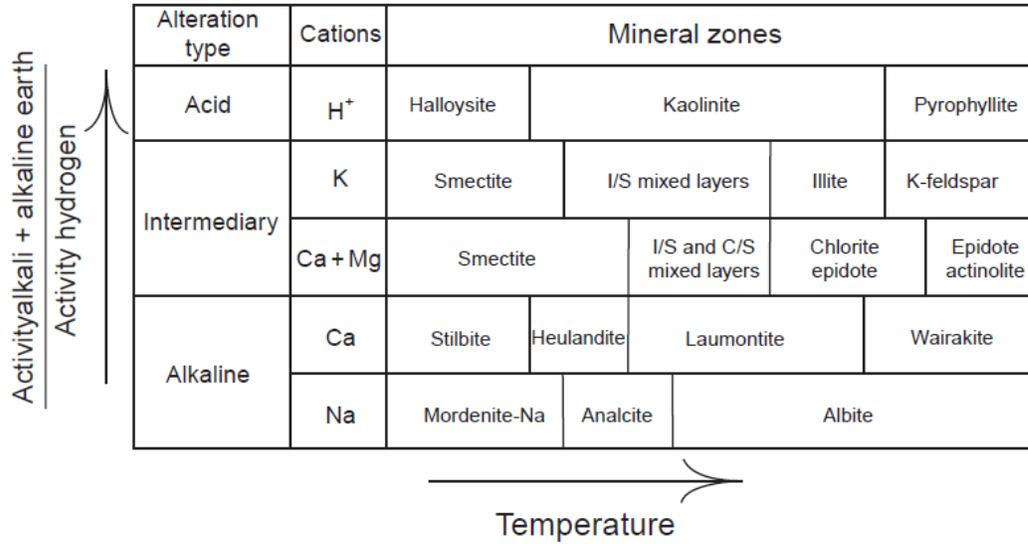


Figura 40. Condiciones de temperatura y pH para formación de diferentes arcillas (Meunier, 2005)

Por un lado, el conjunto de minerales arcillosos de tipo caolinita, illita y tipo esmectita y epidota, indican una variación en las condiciones del sistema. Diversas arcillas pueden formarse al mismo tiempo o ser atemporales, pero los sistemas hidrotermales suelen estar zoneados y ser discordantes a las estructuras originales (Galán & Ferrell, 2013). En etapas iniciales del sistema hidrotermal, la temperatura inicial es alta, así como las presiones, lo que daría como resultado la formación de epidota. A medida que el sistema madura y la temperatura disminuye las arcillas que comienza a predominar son la illita y la caolinita, en conjunto con un poco de I-Sm (Illita-Smectita). A temperaturas aún más bajas, la esmectita y la caolinita se convierten en las arcillas más importantes (Galán & Ferrell, 2013). La asociación de estos minerales arcillosos, en conjunto con las características de pH neutro reportadas por Viggiano-Guerra y de minerales de mena como el arsénico, oro y plata, indican alteración argílica y argílica avanzada lo que a su vez podrían indicar la presencia de un yacimiento epitermal (figura 41).

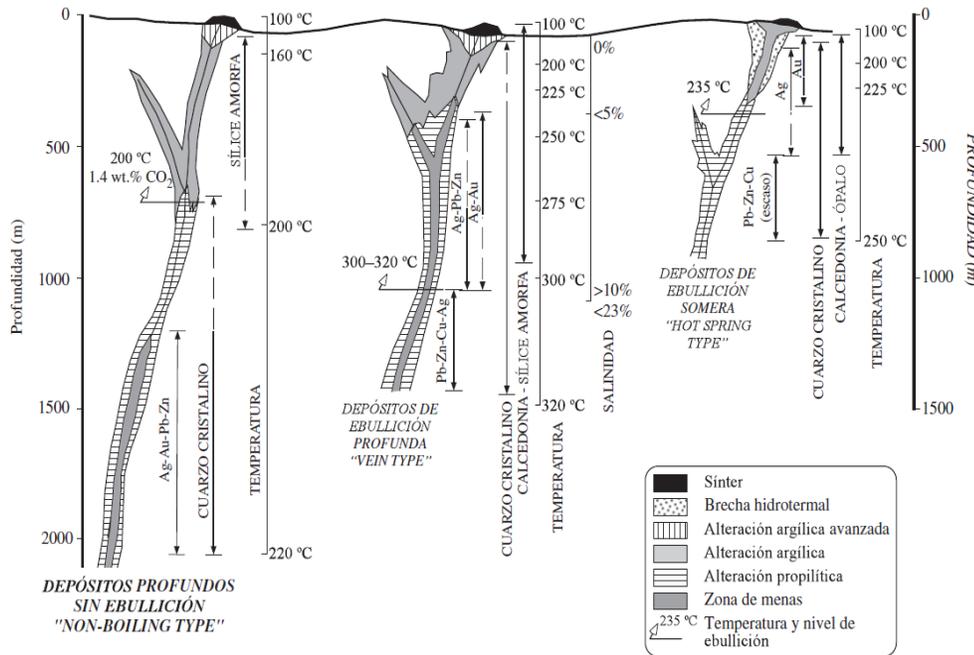


Figura.41 Tipos de depósitos epitermales alcalinos/neutros presentes en México, según su profundidad de formación relacionado al inicio del proceso de ebullición de fluidos sódico-clorurados ascendentes (Simplificado por Albinston, et al., 2001)

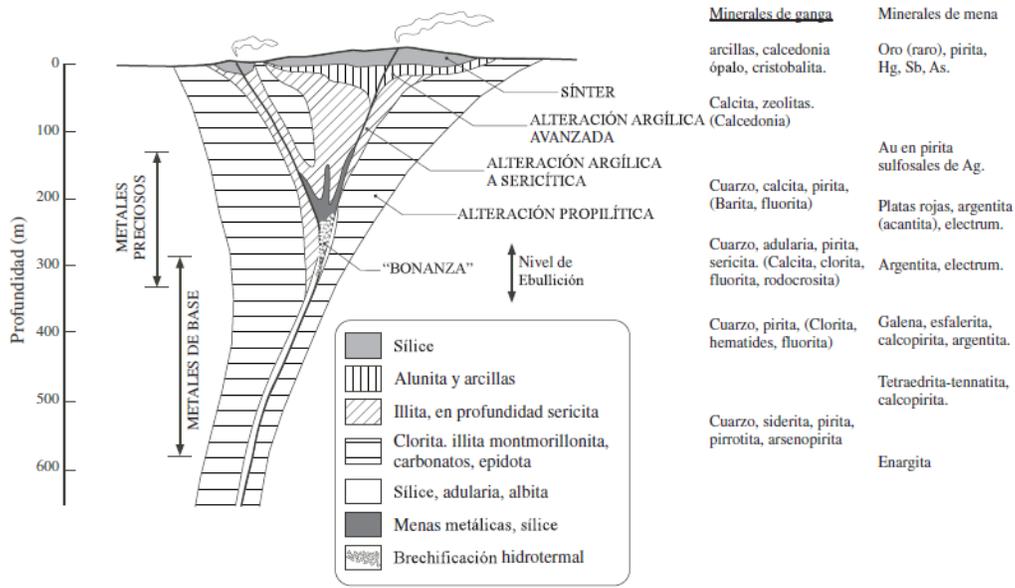


Figura 42. Sistema hidrotermal alcalino-intermedio (Buchanan, 1981), en este esquema se indica la mineralogía de ganga, la generalización de los patrones de alteración típicos, y la variación en la mineralogía de mena típica en profundidad y en la morfología de la mineralización. Esto incluye la distribución del sínter formado *in situ*, y la superposición de la alteración argílica avanzada derivada de vapores calientes.

Además, se encontraron grandes cantidades de arsénico, para ser más específico 1895 ppm, más de 600 veces más que el promedio de la corteza (en promedio de 3 ppm en la corteza continental, National Research Council (US), 1977), en conjunto con plata encontrada en los análisis del microscopio electrónico de barrido. En la figura 42, se muestra el arsénico y la plata como minerales de mena, por lo que podría indicar mayores

concentraciones de ambos elementos en el subsuelo. Además, Viggiano-Guerra y Gutiérrez-Negrín (2003) también describieron que a una profundidad de entre 500 m y 600 m se encuentra la zona de mayor alteración donde hay proporciones de hasta 50% de illita, 25% de calcita y cuarzo en menores proporciones, por lo que esta zona indica alteración argílica avanzada.

Derivado de la anomalía de Eu presente en todas las muestras de suelo y la roca fuente (riolita, R-falla), puede indicar que las condiciones reductoras se conservaron a lo largo del proceso de transporte de ETR, ya que de lo contrario no habría una anomalía negativa de europio (Eu^{2+}) porque la solubilidad de este aumentaría en condiciones oxidantes, y habría una anomalía de cerio, el cual tiene una especie oxidada (Ce^{4+}). Sin embargo, las condiciones cambian para las muestras LS-S-17 y LS-S-18, donde la anomalía de europio es considerablemente menor al resto, específicamente en la muestra LS-S-18 donde existe una anomalía de cerio positiva.

Por último, el conjunto de características mencionadas previamente en conjunto de otros compuestos que fueron encontrados en la zona de estudio como la cristobalita y la sílice amorfa, indican que es un sistema epitermal de ebullición somera tipo “Hot Spring” (Figura 42), caracterizado por la baja sulfuración y los sínteres en la parte superior del sistema.

6.3 Enriquecimiento y empobrecimiento de ETR

Los resultados de las concentraciones de ETR en los suelos indican un empobrecimiento de las tierras raras en comparación con la roca fuente.

En este caso las muestras que apartaron más información fueron las LS-S-04, LS-S-06, LS-S-17 y LS-S-18, porque tienen las mayores concentraciones de ETR. Cada una presenta mayores concentraciones para uno u otro ETR, lo cual se ve influenciado en las condiciones que se dan en las diferentes partes de la zona de estudio. En las muestras LS-S-04 y LS-S-06 hay una mayor concentración de ETRP y se encuentran cercanas a lineamientos en la parte noroeste de la zona de estudio. Gros (2020) menciona que en sistemas hidrotermales es común ver un empobrecimiento o una pendiente más abrupta en ETRL debido que estos suelen ser más móviles en fluidos hidrotermales en comparación de sus contrapartes (ETRP), debido a que los ETRP son más inmóviles su contenido aumenta gradualmente; esto se puede ver como un valor menor a uno o cercano a uno (Tabla 4.7) esto indica que las concentraciones de ETRP no fluctúan mucho entre el Tb y Yb, y se considera enriquecimiento porque la abundancia en este sistema es mayor a la abundancia promedio de la corteza terrestre (Taylor y Malennan, 1985).

En el caso contrario encontramos a las muestras LS-S-17 y LS-S-18, las cuales tienen mayores concentraciones de ETRL esto quiere decir que su comportamiento es más afín a un sistema magmático y lo más probable es que el comportamiento de ETR para estas muestras estén relacionados a procesos que ocurren en la falla de Araró-Simirao.

En sistemas hidrotermales las especies acuosas de ETR son más estables a mayor profundidad debido al aumento de temperatura y serán precipitadas cuando haya un cambio de temperatura abrupto, el cual será mayor cuando los fluidos calientes se mezclen con las

aguas meteóricas, proceso que pasa en el subsuelo (Jones et al., 1995). Además, al existir una disminución en temperatura y presión, los ETRP tienden a formar complejos más fuertes con iones de cloruros, los cuales son los más comunes relacionados con soluciones hidrotermales (Henderson, 1984). También es importante destacar que en las muestras más cercanas a manantiales (LS-S-03 y LS-S-07a) las concentraciones de ETR no se encuentran entre las mayores, la muestra LS-S-03 se encuentra cercana al promedio y la muestra LS-S-07 presenta menores concentraciones de ETR. Esto podría indicar que hay procesos que están reteniendo a los ETR en los niveles inferiores y que está relacionado con los fluidos hidrotermales, sin embargo no se han podido identificar estos procesos.

Por último, a partir de la columna estratigráfica (Figura 9) se describen altos porcentajes de calcita en profundidades mayores a 500 m, las calizas son una de las rocas más comunes hospedadoras de ETR, en especies $\text{ETR}(\text{CO}_3)^+$, las cuales son estables a altas temperaturas (Jones et al., 1995), por lo que puede ser que estas rocas tengan relación con la retención de ETR en este caso.

Por estas razones es más posible que se encuentren concentraciones más altas de ETR en el subsuelo al tener una migración de los cationes en solución acuosa caliente desde la roca a profundidad y quedar retenidos por procesos de cambios en la temperatura y presión, mezcla de fluidos, interacción de fluidos con las rocas o cristalización de minerales de ganga, al interactuar con aguas más someras a algunos metros por debajo de la superficie.

Es importante resaltar que, aunque las concentraciones de ETR encontradas en la capa superior del sistema hidrotermal pueden llegar a ser más altas que la abundancia promedio de la corteza continental están lejos de ser un yacimiento de estos elementos. Por ejemplo, el yacimiento de Strange Lake en Quebec, Canadá es de baja ley (0.99%) pero de gran tamaño al tener 114.8 toneladas métricas (Wall, 2021). Otro caso más cercano al sistema del área de estudio, son los yacimientos de adsorción iónica en China, los cuales son más de doscientos yacimientos de pequeño tamaño que forman una reserva (Wall, 2021). Estos yacimientos son un poco mayores a 10,000 toneladas métricas con una concentración de 0.03-0.35%, aunque lo que hace interesante a estos yacimientos es que la mayor parte de ETR son pesados, por lo que su valor comercial es mayor y por lo tanto son redituables. En comparación con el sistema estudiado, el Ce es el elemento más abundante, el cual presenta sólo una concentración de 0.004% en la muestra LS-S-18 (la cual es la que tiene mayores concentraciones de este elemento). Por lo que queda muy lejos de presentar concentraciones de yacimiento, al menos en la superficie.

Aquí es importante resaltar dos cosas, la primera es que tal vez en la superficie no haya muy altas concentraciones de ETR, como se mencionó anteriormente, pero puede ser que en el subsuelo las concentraciones sean mucho más atractivas. Por otro lado, es importante mencionar que mientras más escaso sea el ETR y más usos tenga industrialmente, mayor será su precio, por lo que un yacimiento de ley baja “enriquecido” con este tipo de ETR podría llegar a ser atractivo para las mineras.

6.4 ETR en arcillas

En este caso para el área de estudio, los minerales arcillosos que se encontraron en la superficie que pueden ser anfitriones de cationes de ETR son: caolinita, montmorillonita o illita (Alshameri, 2019).

A partir de los experimentos realizados por Alshameri y su equipo en 2019, se encontró que el orden de adsorción de ETR en arcillas de mayor a menor es: montmorillonita, después la illita y por último la caolinita. En el caso de la zona de estudio la motmorillonita fue la arcilla menos abundante en el número de muestras, seguida por la illita y la caolinita siendo la que está presente en mayor número de muestras. Sin embargo, no hay una relación muy clara entre la especie de arcilla encontrada y las muestras que presentan mayor concentración de ETR, por ejemplo, la muestra LS-S-04 tienen caolinita, montmorillonita e illita, las muestras LS-S-06 y LS-S-17 tienen illita y caolinita, pero la muestra LS-S-18 sólo tiene caolinita. Por lo que no hay un aumento considerable si se presentan las tres arcillas o sólo una.

Dentro del mismo estudio de Alshameri, se menciona que en ambientes donde los ETR están en solución, y son adsorbidos por arcillas (Figura 43), los ETRP son más fácilmente adsorbidos a comparación de los ETRL. En el caso de que el fenómeno de adsorción de ETR en arcillas se presentara en la zona de estudio, esto podría explicar porque en las muestras LS-S-04 y LS-S-06 hay un “enriquecimiento” en ETRP.

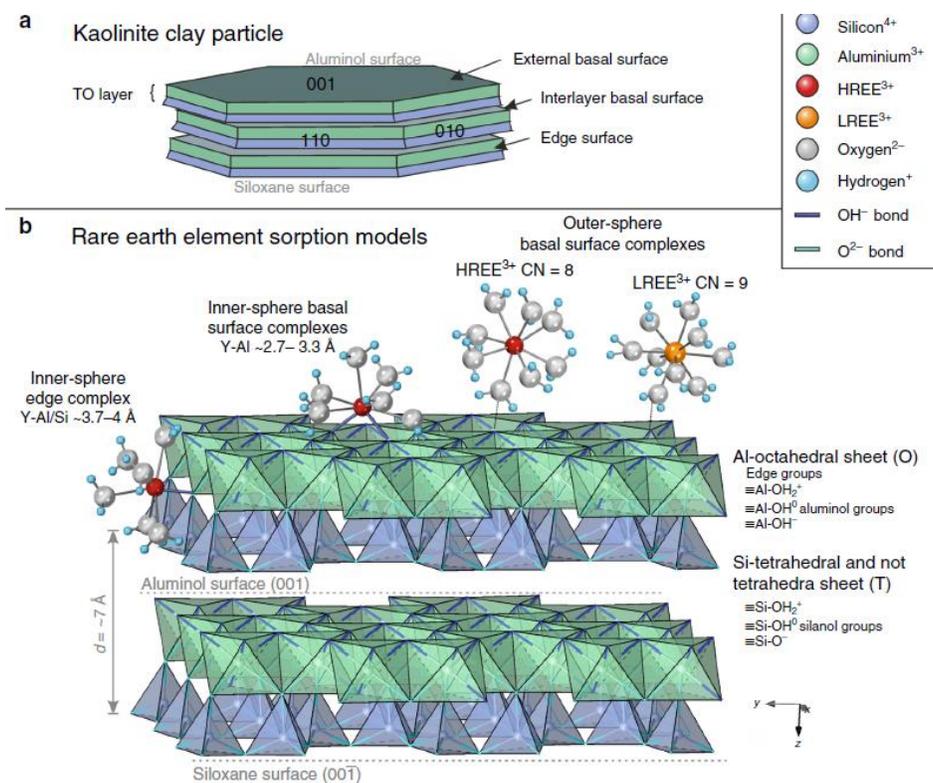


Figura 43. Modelo de adsorción esquemático de ETR dentro de la caolinita. a) Estructura de caolinita donde se muestra octaedros de Al apilados 1:1 (O) y hojas de tetraedros de Si (T), formando superficies basales de capas de aluminol y siloxano b) Modelo de sorción asociado con hojas octaédricas de Al (O) en caolinita. Complejos de ETR ligeros y ETR pesados pueden ocurrir en forma de complejos coordinados de ocho a nueve esferas internas (superficie basal o borde) a través de oxígenos puente mono o bidentados, o adsorbida sutilmente como 8 o 9 veces hidratada complejos de la esfera exterior (Smith et.al, 2020).

Para las muestras LS-S-17 y LS-S-18 que están cercanas a la falla en la parte sur, hay una mayor concentración probablemente debido a que los fluidos hidrotermales están saliendo por estas ubicaciones cercanas a las zonas de debilidad.

7. Conclusiones

Las principales conclusiones encontradas fueron:

- Los suelos ubicados dentro del sistema hidrotermal Araró-Simirao contienen diferentes concentraciones de ETR, las más altas concentraciones se obtuvieron para los ETR: Ce, La, Pr, Nd, Gd, Dy, Er y Yb. Por el contrario, las concentraciones más bajas para los ETR: Eu, Tb, Ho, Tm y Lu. Las concentraciones más importantes son las del Er y Yb debido a que ambos ETR suelen ser poco abundantes.
- Las concentraciones más altas se obtuvieron en las muestras LS-S-04, LS-S-06, LS-S-17 y LS-S-18. Las muestras LS-S-04 y LS-S-06, se encuentran cerca de lineamientos en la parte noroeste de la zona de estudio y tienen mayores concentraciones en ETR pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Th, Yb y Lu). Por otro lado, las muestras LS-S-17 y LS-S-18 se encuentran cercanas a la falla Araró-Simirao y tienen mayores concentraciones de ETR ligeros (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm y Eu).
- De acuerdo con los patrones de normalización de las muestras de suelo, la roca y el sínter estudiado, se observa que presentan patrones de normalización similares, lo cual indica que la fuente de los ETR en los suelos es la roca riolítica analizada. Esto se comprueba además con el análisis de correlación de Pearson, en donde la correlación entre las concentraciones de las ETR de los suelos y la riolita es de 0.98, para todas las muestras.
- La variación en la anomalía de Eu en las muestras de suelo en comparación de la anomalía encontrada en la riolita, puede indicar que hay un cambio de condiciones reductoras a oxidantes. Esto puede ser relacionado con los minerales arcillosos en la superficie, debido a que algunos minerales arcillosos se forman en condiciones oxidantes y otras reductoras, lo que indicaría evolución en el sistema hidrotermal. Otra opción es que en el mismo sistema hidrotermal existan dos tipos diferentes de alteración hidrotermal, uno reductor y otro más oxidante.

- También se observó en las muestras cercanas a la falla, que hay una mayor concentración de ETRL, si bien no es un enriquecimiento, el empobrecimiento es menos abrupto en comparación con las muestras que se encuentran cercanas a lineamientos, lo que indica que el material parental tiene mayores contenidos de ETR cerca de la falla y que los procesos hidrotermales son menos marcados. En contraste con lo anterior en las muestras donde hay una mayor concentración y donde se podría decir que hay un enriquecimiento relativo en ETRP, los procesos hidrotermales son más marcados y es posible que haya mayor adsorción de ETR en arcillas, debido a que los ETRL son más incompatibles y es más fácil que los ETRP precipiten.
- Se encontraron diferentes minerales como barita, epidota, andesina, ortoclasa, apatito y tridimita. Se puede decir que existe alteración de minerales primarios de tierras raras como la aluminocerita, provenientes de las rocas de la zona como la riolita que rodea al sistema hidrotermal, debido a que se encuentran óxidos de ETR. en la fracción arcillosa se encontró caolinita, illita y montmorillonita, estos minerales se proponen como almacenadores de ETR. De acuerdo con los minerales encontrados en la zona, así como las concentraciones de ciertos elementos traza en los suelos y el sínter (As y Ag) indicaron que se puede tratar de un sistema hidrotermal de tipo Hot-Springs que presenta alteración argílica con minerales de mena en superficie.
- El conjunto de características encontradas en la superficie principalmente los minerales arcillosos, mayor contenido de ETRP (LS-S-04 y LS-S-06) en algunas muestras y concentraciones de ETR menores a las encontradas en la roca fuente. Podrían indicar que el almacenamiento de estos elementos se está dando en el subsuelo por mineralización en minerales ganga (caliza) o por adsorción en arcillas (illita, al ser la más abundante en niveles inferiores).
- Las concentraciones de ETR en la parte superior del sistema, no son rentables para explotación minera. Pero sería importante hacer más estudios para saber si en el subsuelo las concentraciones aumentan lo suficiente para ser explotables. Si bien por el momento los sistemas epitermales hidrotermales no se consideran una fuente de ETR, en un futuro cercano (con el aumento en la demanda) podrían llegar a ser muy tentativos para la industria.

6. Recomendaciones

Como recomendaciones creo que sería importante tener las concentraciones en diversas profundidades de un pozo de perforación, tanto de ETR como de Au, Ag, U y Th, estos últimos también son importantes porque pueden llegar a estar relacionados con el comportamiento de ETR y su mineralización. Otro estudio que sería importante serían los análisis de fluidos hidrotermales (profundos y someros) para poder tener una idea de la movilización de ETR y saber qué procesos están causando su estadía o movilización.

También sería interesante que se haga un muestro con mayor número de rocas que rodean el sistema hidrotermal y muestras de suelo para observar otras tendencias. Dentro de este muestreo sería adecuado que se midan los mismos elementos para las rocas y los suelos.

Con estos datos se esperaría tener una mejor idea de transporte, retención y concentración de importancia económica para ETR, también sería posible hacer modelos de solución y especiación de ETR para casos reales y no sólo teóricos.

Bibliografía

1. Aceto, M. (2016). The Use of ICP-MS in Food Traceability. *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies*, 137–164. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100310-7.00008-9>
2. Adiri, Z., Lhissou, R., el Harti, A., Jellouli, A., & Chakouri, M. (2020). Recent advances in the use of public domain satellite imagery for mineral exploration: A review of Landsat-8 and Sentinel-2 applications. *Ore Geology Reviews*, 117, 103332. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103332>
3. Albinson, T., 1988, Geologic reconstruction of paleosurfaces in the Sombrerete, Colorado, and Fresnillo district, Zacatecas state, Mexico: *Economic Geology*, 83, 1647-1667.
4. Albinson, T., Norman, D.I., Cole, D., Chomiak, B.A., 2001, Controls on formation of low-sulfidation epithermal deposits in Mexico: constraints from fluid inclusion and stable isotope data: *Society of Economic Geologists, Special Publication*, 8, 1-32.
5. Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental Pollutants. (1977). National Research Council (US). <https://doi.org/10.17226/9003>
6. Alshameri, A., He, H., Xin, C., Zhu, J., Xinghu, W., Zhu, R., & Wang, H. (2019). Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy*, 185, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.016>
7. Atwood, D. A. (2012). *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications* (1st ed.). Wiley.
8. Ayers JC., Watson E.B. (1991), Solubility of apatite, monazite, zircon, and rutile in supercritical aqueous fluids with implications for subduction zone geochemistry. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series*

- A: Physical and Engineering Sciences*, 335(1638), 365-375.
<https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0052>
9. Banks, D., Yardley, B., Campbell, A., & Jarvis, K. (1994). REE composition of an aqueous magmatic fluid: A fluid inclusion study from the Capitan Pluton, New Mexico, U.S.A. *Chemical Geology*, 113(3–4), 259–272.
[https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90070-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90070-1)
 10. Bau, M., Möller, P (1992). Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology* **45**, 231–246 . <https://doi.org/10.1007/BF01163114>
 11. Bau, M. (1999) Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxides: Experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 67-77
 12. Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A., & Guillet, B. (1990). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(3), 781–795. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-s](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-s)
 13. Braun, J. J., Pagel, M., Herbillin, A., & Rosin, C. (1993). Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: A mass balance study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 57(18), 4419–4434.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90492-f](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90492-f)
 14. Borst, A., Smith, M. D., Finch, A. A., Estrade, G., Villanova-De-Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N. A., Goodenough, K., Xu, C., Kynický, J., & Geraki, K. (2020). Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>
 15. Buchanan, L.J., 1981, Precious metal deposits associated with volcanic environments in the Southwest: *Arizona Geological Society Digest*, 14, 237-262.
 15. Cardarelli, E., & De Donno, G. (2019). Advances in electric resistivity tomography: Theory and case studies. *Innovation in Near-Surface Geophysics*, 23–57. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812429-1.00002-7>
 16. Camprubí, A., González-Partida, E., Levresse, G., Tritlla, J, Carrillo-Chávez, A., 2003, Depósitos epitermales de alta y baja sulfuración: una tabla comparativa: *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 56, 10-18.
 17. Camprubí A. y Albison T. (2006). Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 58(1), 27–81. <https://doi.org/10.18268/bsgm2006v58n1a2>
 18. Caruso, L., Simmons, G. Uranium and microcracks in a 1,000-meter core, Redstone, New Hampshire. *Contr. Mineral. and Petrol.* **90**, 1–17 (1985).
<https://doi.org/10.1007/BF00373036>
 19. Chen, J., Halls, C. & Stanley, C. J. (1992). Rare earth element contents and patterns in major skarn minerals from Shizhuyuan W, Sn, Bi and Mo deposit, South China. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 26(3), 147-158.
<https://doi.org/10.2343/geochemj.26.147>
 20. Collins, C.J.; Strong, D.F. (1992) The distribution of REE in hydrothermal vein fluorite and calcite from the St. Lawrence fluorspar district. *NFLD. Geological*

- Association of Canada/Mineralogical Association of Canada, Programme with abstracts, 15, pp. A19-20.
21. Cram, S., Galicia, L., & Israde-Alcántara, I. (2010). Atlas de la cuenca del Lago de Cuitzeo. Universidad Nacional Autónoma de México.
 22. Crook, W. W., Oswald S.G. (1979) New data on cerian vesuvianite from San Benito Country, California. *Am. Mineral.*, 64, 367-8.
 23. CONAGUA. (2020, diciembre). ACTUALIZACIÓN DE LA DISPONIBILIDAD MEDIA ANUAL DE AGUA EN EL ACUÍFERO MORELIA-QUERÉNDARO (1602), ESTADO DE MICHOACÁN. SUBDIRECCIÓN GENERAL TÉCNICA GERENCIA DE AGUAS SUBTERRÁNEAS. <https://sigagis.conagua.gob.mx/gas1/sections/Edos/michoacan/michoacan.html>
 24. CFE. (Comisión Federal de Electricidad) (1989), 1989. Propuesta para la perforación exploratoria en la zona geotérmica de Araró, Mich. Departamento de Exploración. Internal Report .No. 10-89. Unpublished.
 25. De La Cruz, A. A., Ripoll, M. M., & Domínguez, J. a. H. (2014). A través del cristal : cómo la cristalografía ha cambiado la visión del mundo.
 26. Europe Comission. (2014). Report on critical raw materials for the EU. <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/10010/attachments/1/translations>.
 27. SERC (2022) Energy-dispersive detector (EDS). (s. f.). Geochemical Instrumentation and Analysis. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html
 28. FAO (Food and Agriculture Organization) (2022) CARTOGRAFIA DE SUELOS. Lección 1. Clasificación FAO. Horizontes Diagnosticos. (z.d.). edafologia.ugr. Geraadpleegd op 25 maart 2022, van <http://edafologia.ugr.es/cartotema01/faohordi.htm>
 29. FAO. (2009). Guía para la descripción de suelos (4th ed.). Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura Y la Alimentación. <https://www.fao.org/3/a0541s/a0541s.pdf>
 30. Ferrari, L., Orozco-Esquivel, T., Manea, V., & Manea, M. (2012). The dynamic history of the Trans-Mexican Volcanic Belt and the Mexico subduction zone. *Tectonophysics*, 522-523, 122–149. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2011.09.018>.
 31. Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., Bryan, S., 2007. Magmatism and tectonics of the sierra Madre occidental and its relation with the evolution of the western margin of North America. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* 422:1–39. [http://dx.doi.org/10.1130/2007.2422\(01](http://dx.doi.org/10.1130/2007.2422(01)
 32. Galán, E., & Ferrell, R. (2013). Genesis of Clay Minerals. *Developments in Clay Science*, 83–126. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-098258-8.00003-1>
 33. Garduño-Monroy, V. H., Chávez-Hernández, J. D., Aguirre-González, J., Vázquez-Rosas, R., Arellano, H. M., Israde-Alcántara, I., Hernández-Madrigal, V. M., Rodríguez-Pascua, M. Á., & Pérez-López, R. (2009). Zonificación de los periodos naturales de oscilación superficial en la ciudad de Pátzcuaro, Mich., México, con base en microtemores y estudios de paleosismología. *Revista*

- Mexicana De Ciencias Geologicas, 26(3), 623–637. <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3683291.pdf>
34. García, E. (1964). MODIFICACIONES AL SISTEMA DE CLASIFICACION CLIMATICA DE KOPPPEN (1.a ed.). Biblioteca de la Universidad Nacional de México. Garduño-Monroy, V. H.; Israde-Alcántara, I.; Francalanci, L.; Carranza, O.; Chiesa, S.; Corona, P.; Arreygue, E. 1997. Sedimentology, volcanism, and tectonic southern margin of the lacustrine basins of Maravatio and Cuitzeo, Michoacan, Mexico. IAVCEI, General Assembly, 24 p. Puerto Vallarta, México
 35. Geijer, P. (1921). *The Cerium Minerals of Bastnäs at Riddarhyttan*. USGS.
 36. Giggenbach, W.F., 1992a, The composition of gases in geothermal and volcanic systems as a function of tectonic setting, en Proceedings 7th International symposium on Water-Rock Interaction (WRI-7): Rotterdam, Holanda, A.A. Balkema, 873-878.
 37. Giggenbach, W.F., 1992b, Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin: Earth and Planetary Science Letters, 113, 495-510.
 38. Gómez-Tuena, A.; Orozco-Esquivel, M. T.; Ferrari, L. 2005. Petrogénesis ígnea de la Faja Volcánica Transmexicana. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana. LVII (3): 227-283. <https://dx.doi.org/10.18268/bsgm2005v57n3a2>
 39. Goodenough, K. M., Wall, F. & Merriman, D. (2017). The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations. *Natural Resources Research*, 27(2), 201-216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>
 40. Gros, K., Slaby, E. & Jokubauskas, P. (2020). Allanite Geochemical Response to Hydrothermal Alteration by Alkaline, Low-Temperature Fluids. *minerals*.
 41. Haack, U., Schnorrer-Köhler, G., Lüders, (1987) V.: Seltenerd-Minerale aus hydrothermalen Gängen des Harzes. *Chem. Erde* 47:41–45
 42. Henderson, P. (1984). General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. *Rare Earth Element Geochemistry*, 1–32. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-42148-7.50006-x>
 43. INEGI. (2010). Compendio de información geográfica municipal 2010. https://www.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/16/16110.pdf. Retrieved March 21, 2023, from https://www.inegi.org.mx/contenidos/app/mexicocifras/datos_geograficos/16/16110.pdf
 44. Instituto de Geografía. (1978). DETENAL. Nacionmulticultural. Retrieved March 21, 2023, from <http://dgb.unam.mx/sbusite/>
 44. Israde, I. (1995). Bacini Lacustri dal Settore Centrale dall'arco vulcanico messicano. Stratigrafia ed evoluzione vulcanotettonica basata sulle diatomme [PhD Thesis]. Università degli Studi di Milano.
 45. Israde-Alcántara, I., & Garduño-Monroy, V. H. (1999). Lacustrine record in a volcanic intra-arc setting: the evolution of the Late Neogene Cuitzeo basin system (central-western Mexico, Michoacán). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 151(1–3), 209–227. [https://doi.org/10.1016/s0031-0182\(99\)00024-3](https://doi.org/10.1016/s0031-0182(99)00024-3)

46. Jones, A. P., Wall, F., & Williams, C. T. (1995). *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*: 7 (1996 ed.). Springer.
47. Jamtveit, B. & Hervig, R. L. (1994). Constraints on Transport and Kinetics in Hydrothermal Systems from Zoned Garnet Crystals. *Science*, 263(5146), 505-508. <https://doi.org/10.1126/science.263.5146.505>
48. Kawabe, I., Ohta, A., Miura, N. (1999) Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation. *Geochem. J.* 33, 181-197.
49. Kollegger, M. (2017, March 24). Gleying. *Sedimentology and Stratigraphy*. <https://sedimentology.uconn.edu/2017/03/24/gleying/>
50. Kwak, T., & Abeysinghe, P. (1987). Rare earth and uranium minerals present as daughter crystals in fluid inclusions, Mary Kathleen U-REE skarn, Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, 51(363), 665-670. doi:10.1180/minmag.1987.051.363.05
51. Kwak T. A. P., Hing Tan T. (1981). The importance of CaCl₂ in fluid composition trends; evidence from the King Island (Dolphin) skarn deposit. *Economic Geology* 76 (4): 955–960. doi: <https://doi.org/10.2113/qsecongeo.76.4.955>
52. Landsat NASA. (2023, January 11). Landsat 8 | Landsat Science. Landsat Science | a Joint NASA/USGS Earth Observation Program. <https://landsat.gsfc.nasa.gov/satellites/landsat-8/>
53. Lee, K. C. (2004). Geothermal Power Generation. *Encyclopedia of Energy*, 875–893. <https://doi.org/10.1016/b0-12-176480-x/00347-8>
54. Lira, R., & Ripley, E. M. (1990, March). Fluid inclusion studies of the Rodeo de Los Molles REE and Th deposit, Las Chacras Batholith, Central Argentina. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 54(3), 663–671.
55. López-Ruiz, J. (1974). LA MICROSONDA ELECTRÓNICA. FUNDAMENTOS, CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES. Instituto De Geología, C.S.I.C., 20(3).
56. Mariano, A. N. (1989a). Chapter 11. ECONOMIC GEOLOGY OF RARE EARTH ELEMENTS. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, 309-338. <https://doi.org/10.1515/9781501509032-014>
57. Mariano, A. N. (1989b). Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks, in carbonatites- genesis and evolution (ed. K. Bell), Unwin Hyman, London, pp. 149-76
58. Massari, S., & Ruberti, M. (2013). Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, 38(1), 36–43.
59. Meunier, A., (2005). *Clays*. Springer, Berlin, 472pp.
60. Michard, A. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 53(3), 745–750.
61. *Microscopía Electrónica de Barrido*. (s. f.). Recuperado 13 de octubre de 2022, de <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>

62. Misra, K. C. (2012). [Introduction to Geochemistry: Principles and Applications] [Author: Misra, Kula C.] [April, 2012]. Wiley-Blackwell. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90017-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90017-3)
63. Möller, P., Lüders, V., Schröder, J. *et al.* Element partitioning in calcite as a function of solution flow rate: a study on vein calcites from the Harz Mountains. *Mineral. Deposita* **26**, 175–179 (1991). <https://doi.org/10.1007/BF00209255>
64. Möller, P., Morteani, G., Hoefs, J and Parekh, P. P(1979) The origin of ore-bearing solution in the Pb-Zn veins of the Western Harz, Germany, as deduced from rare earth element and isotope distributions in calcites. *Chem. Geol.*, **26**, 197-215.
65. Morgan, J. W. & Wandless, G. A. (1980.). Rare earth element distribution in some hydrothermal minerals: evidence for crystallographic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**(7), 973-980. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90286-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90286-0)
66. Neukirchen, F., & Ries, G. (2020). The World of Mineral Deposits. *Springer*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-34346-0>
67. Nanotecnología, N. E. I. D. N. L. Y. (s. f.). *Microscopios Electrónicos de Barrido(SEM)*. Recuperado 13 de octubre de 2022, de http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html
68. Olea, R. A. (2021). Total Alkali-Silica Diagram. *Encyclopedia of Earth Sciences*, 1–2. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26050-7_330-1
69. Pan, Y., Fleet, M. E., & MacRae, N. D. (1993, January). Late alteration in titanite (CaTiSiO₅): Redistribution and remobilization of rare earth elements and implications for U/Pb and Th/Pb geochronology and nuclear waste disposal. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **57**(2), 355–367. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90437-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90437-2)
70. Pérez-Martínez, I., Villanueva-Estrada, R. E., Rodríguez-Díaz, A. A., Canet, C., García, R., Ramos-Leal, J. A., García, D., & Cambrón, J. F. (2021). Diffuse gases in soil of Araró-Simirao geothermal system, Michoacán, Mexico. *Andean Geology*, **48**(3), 496. <https://doi.org/10.5027/andgeov48n3-3327>
71. Perry, E. P. & Gysi, A. P. (2018). Rare Earth Elements in Mineral Deposits: Speciation in Hydrothermal Fluids and Partitioning in Calcite. *Geofluids*, **2018**, 1-19. <https://doi.org/10.1155/2018/5382480>
72. Pradal, E., y Robin, C., 1994, Long-lived magmatic phases at Los Azufres volcanic center, Mexico: *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **63**, p. 201-215.
73. Quintero-Legorreta, O. (2002). Análisis estructural de fallas potencialmente activas. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, **55**(1), 12–29. <https://doi.org/10.18268/bsgm2002v55n1a1>
74. Raimbault, L. (1985). Utilisation des spectres de terres rares des minéraux hydrothermaux (apatite, fluorine, scheelite, wolframite) pour la caractérisation des fluides minéralisateurs et l'identification des magmas sources et des processus évolutifs. *Bulletin de Minéralogie*, **108**(6), 737-744. <https://doi.org/10.3406/bulmi.1985.7893>

75. Sánchez-Pastor, N., Javier Luque del Villar, F. (2011). Prácticas de Mineralogía II de Grado en Geología. Cálculo de fórmulas cristal químicas. Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. Revista Reduca nº3, volumen4.
76. Saunders, J.A., (1996), Retardation of boiling and the genesis of shallow bonanza epithermal gold deposits: evidence from the Sleeper deposit, Nevada: Geological Society of America, Abstracts with Programs, Denver Col., A-94.
77. Sorokhaibam, L. G., & Ahmaruzzaman, M. (2014). Phenolic Wastewater Treatment. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, 323–368. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-099968-5.00008-8>
78. Singh, V. K., Jaswal, B. S., Sharma, J., & Rai, P. K. (2020). Analysis of stones formed in the human gall bladder and kidney using advanced spectroscopic techniques. *Biophysical Reviews*, 12(3), 647–668. <https://doi.org/10.1007/s12551-020-00697-2>
79. Smith, M. P., Finch, A. A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., Marquis, E., Horsburgh, N. J., Goodenough, K. M., Xu, C., Kynický, J. & Geraki, K. (2020,). Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>
80. Sokal, R. R., Rohlf, J. F., & Gabarron, J. (1986). *Introducción a la bioestadística* (Spanish Edition) (1st ed.). Reverté.
81. Tovar A., R., 1991. *Geoquímica del agua de los manantiales termales de Araró*, Mich. CFE Internal Report No. GQ-02-91. Unpublished
82. Taylor, S R, & McLennan (1985), S M. *The continental crust: Its composition and evolution*. United States.
83. Universidad de Alicante, S. T. D. I. U. (s. f.). *DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Servicios Técnicos de Investigación*. Servicios Técnicos de Investigación. Recuperado 24 de junio de 2022a, de <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>
84. Universidad de Alicante, S. T. D. I. U. (s. f.-b). *ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X. Servicios Técnicos de Investigación*. Servicios Técnicos de Investigación. Recuperado 24 de junio de 2022b, de <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>
85. Universidad de Alicante, S. T. D. I. U. (s. f.-b). *ESPECTROMETRÍA DE MASAS POR PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO. Servicios Técnicos de Investigación*. Universidad de Alicante. Recuperado 17 de julio de 2022c, de <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis/espectrometria-de-masas-por-plasma-de-acoplamiento-inductivo.html>
86. Valdés-Vilchis, S., Sánchez-Beristain, F., Bernal, J., & Juárez-Aguilar, E. A. (2021). Rare Earth Elements and Yttrium (REE+Y) patterns in recent Anadara brasiliana shells from Playa Norte, Barra de Cazonos (Veracruz, Mexico): Evidence of anthropogenic contamination linked to river output? *Journal of South American Earth Sciences*, 110, 103368.

87. Velde, B. (1992). Introduction to Clay Minerals (Pencil Underlining). Chapman & Hall.
88. Viggiano-Guerra, J. C. & Gutiérrez-Negrin, L. C. A. (2003). Regimen de flujo hidrotermal en la zona geotérmica de Araró, Michoacán, México. *Ingeniería hidráulica en México*, XVII(1), 39-53.
89. Viggiano-Guerra, J. C., & Gutiérrez-Negrin, L. C. A. (2005). The Geothermal System of Araró, Mexico, as an Independent System of Los Azufres. Proceedings World Geothermal Congress 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103368>
90. Waber, N. (1992). The supergene thorium and rare-earth element deposit at Morro do Ferro, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, 45(1–3), 113–157. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(92\)90123-p](https://doi.org/10.1016/0375-6742(92)90123-p)
91. Wang, Z. Y., Fan, H. R., Zhou, L., Yang, K. F. & She, H. D. (2020). Carbonatite-Related REE Deposits: An Overview. *Minerals*, 10(11), 965. <https://doi.org/10.3390/min10110965>
92. Wall, F. (2014). Rare earth elements. In A. G. Gunn (Ed.), *Critical metals handbook* (pp. 312–339). London: Wiley.
93. Wall, F. (2021). Rare Earth Elements. *Encyclopedia of Geology*, 680–693. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00101-6>
94. Wavelength-dispersive spectroscopy (WDS). (s. f.). *Geochemical Instrumentation and Analysis*. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/wds.html
95. Winter, J. D. N. (2010). *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.
96. Wolfong, W. J. (2016). Chemical analysis techniques for failure analysis. *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries*, 279-307. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800950-5.00014-4>