



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA  
GEOLOGÍA

ESTUDIO GEOQUÍMICO DE LA INTERACCIÓN AGUA-ROCA EN EL  
SISTEMA GEOTÉRMICO DE ACOCULCO, PUEBLA

## TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS DE LA TIERRA

PRESENTA:

MARÍA DEL MAR SÁNCHEZ CÓRDOVA

TUTOR

DR. CARLES CANET MIQUEL  
CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM

COMITÉ TUTOR

DR. EDUARDO GONZÁLEZ PARTIDA  
CENTRO DE GEOCIENCIAS, CAMPUS JURQUILLA, UNAM  
DR. JOSÉ LUIS MACÍAS VÁZQUEZ  
INSTITUTO DE GEOFÍSICA, CAMPUS MORELIA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2021



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## Resumen

Se realizó un estudio para conocer la paragénesis de alteración y comprender la movilidad elemental relacionada con la interacción entre fluidos hidrotermales y rocas volcánicas (principalmente de composición riolítica) de la superficie y subsuperficie del sistema geotérmico de Acoculco (clasificado previamente como de roca seca caliente), localizado en el sector oriental de la Faja Volcánica Transmexicana. Los estudios incluyeron análisis petrográfico, geoquímica de roca total, cálculo de densidad, mineralogía (difracción de rayos X, DRX; espectrometría por infrarrojo, SWIR; microsonda electrónica, SEM-EDS) y balance de masas (método de Gresens-Grant).

Con los datos obtenidos del conjunto de muestras superficiales y subsuperficiales del centro de la caldera se determinó, por los conjuntos minerales, que la paragénesis de alteración estuvo marcada por diversos eventos. Del más antiguo al más reciente: (1) silicificación y argilización selectiva de las muestras, (2) brechamiento hidrotermal e hidráulico por un fluido rico en sílice, (3) alteración ácida-sulfatada producto de aguas calentadas por vapor y (4) la paulatina disminución de la proporción de agua en relación con la roca, con lo que, en las zonas estudiadas, actualmente, sólo alcanzan la superficie gases de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, principalmente. Para resolver el conjunto de ecuaciones lineales que propone el método de balance de masas de Gresens-Grant se consideró la inmovilidad del circonio y se obtuvieron analíticamente los valores de las densidades de las rocas. Las muestras superficiales alteradas presentan una pérdida en la mayoría de los elementos mayores (Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K). Sin embargo, las rocas con mayor grado de alteración (sílice oquerosa y silícica) están enriquecidas, o presentan poca pérdida, en elementos comúnmente interpretados como inmóviles, como el Si y Ti. La movilización de los elementos traza depende en gran medida del mineral primario en el que sea huésped. Las REE muestran un comportamiento similar con la ecuación de balance de masas y con las normalizaciones a condrita y manto primitivo. Las LREE son más susceptibles de ser removidas por fluidos termales ácidos, por lo que las rocas con alteración oquerosa y silícica presentan en general una notable pérdida; mientras que esto no sucede para los otros tipos de alteración ya que las LREE se concentran principalmente en ciertos minerales secundarios como: alunita y arcillas. En la parte subsuperficial y profunda del sistema (observados en láminas delgadas

del núcleo EAC1) se pueden reconocer diversos eventos de ebullición, evidenciados por la presencia de brechas, calcita hojosa y horizontes con presencia de minerales ácidos.

## Abstract

A study was conducted to decrypt the alteration paragenesis and understand the elemental mobility related to the interaction between hydrothermal fluids and volcanic rocks (mainly of rhyolitic composition) from the surface and subsurface in the Acozulco geothermal system (classified as hot dry rock or enhanced systems), located in the oriental sector of Trans-Mexican Volcanic Belt. Studies included petrographic analysis, whole-rock elemental analyses, density calculations, mineralogical (X ray diffraction, DRX; infrared spectrometry, SWIR, SEM-EDS) and mass balance (Gresens-Grant method). With the obtained data of twenty-five surficial and subsurface rock samples from the caldera center, after the study of mineral assemblage, it was determined that the alteration paragenesis was marked by several hydrothermal events. From the older to the younger one: (1) selective silicified and argillization, (2) hydrothermal brecciation and hydraulic fracture produced by a silica rich fluid, (3) acid-sulphate alteration generated from heat steam waters and (4) the subsequent diminish of water in the fluid/rock ratio, resulting primarily in the reaching at the surface of cold gases mainly composed by CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

To solve the set of linear equation proposed by Gresens-Grant mass balance method, zirconium immobility and samples density values obtained by analytical techniques were considered. Surficial and subsurface altered samples generally show lost in majority of major elements (Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K). Nevertheless, according to the Gresens-Grant mass balance method, high grade alteration rocks (vuggy and silicic) have and enriched or minor lost in titanium and silicon. Trace elements mobilization greatly depends on the primary mineral from which is host. REE show similar behavior using the mass balance equation or the chondrite and primitive mantle normalization. LREE are more susceptible to be remove by acid hydrothermal fluids, that's why vuggy and silicic alterations have a noticeable lost in these elements. Moreover, this is different in argillic advanced and argillic alteration because LREE tend to concentrate in certain secondary minerals like: alunite, aluminum sulphate-phosphate and clays. On the subsurface and deep of the system it can be recognized different boiling events, evidenced by the presence of breccias, platy calcite and horizons of acid minerals. These boiling events change fluid composition, resulting in a more neutral-acid or even acidic pH reaching the surface.

## ÍNDICE GENERAL

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. Energía geotérmica .....	1
1.2. Alteración hidrotermal como herramienta de exploración .....	7
1.3. Ecuación de Gresens-Grant para el estudio de la alteración metasomática .....	8
1.4. Antecedentes de la zona de estudio .....	10
1.5. Planteamiento del problema .....	14
1.6. Justificación .....	15
1.7. Hipótesis .....	17
1.8. Objetivos.....	17
<b>2. MARCO GEOLÓGICO</b> .....	<b>19</b>
2.1. Geología regional .....	19
2.2. Sistema geotérmico Aocolco.....	25
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	<b>31</b>
3.1. Muestreo .....	31
3.2. Métodos analíticos cualitativos y semicuantitativos .....	31
3.2.1. Petrografía .....	31
3.2.2. Mineralogía.....	32
3.2.3. Geoquímica.....	34
3.2.4. Densidad .....	35
3.2.5. Estadística .....	38
3.2.6 Diagrama A-CN-K, TAS, Floyd-Winchester y normalización de tierras raras .....	37
3.2.7. Balance de masas.....	39
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>43</b>
4.1. Mineralogía de alteración hidrotermal.....	43
4.1.1. Alteraciones superficiales .....	43
4.1.2. Brechas hidrotermales .....	52
4.1.3. Alteración hidrotermal en núcleos .....	54
4.2. Análisis de datos geoquímicos .....	57
4.2.1. Descripción geoquímica de muestras superficiales .....	57
4.2.2. Caracterización geoquímica de núcleos.....	58
4.2.3. Diagrama TAS y Floyd-Winchester para la clasificación de las rocas superficiales .....	64
4.2.3. Diagrama ternario AC-N-K .....	65
4.2.4. Elementos de tierras raras en muestras superficiales .....	68
4.3. Densidad de las roccas.....	73
4.4. Balance de masas.....	73
<b>5. DISCUSIÓN</b> .....	<b>84</b>
5.1. Alteración hidrotermal .....	84
5.1.1. Alteración superficial .....	84
5.2. Alteraciones profundas en núcleos.....	92
5.3. Movilidad elemental .....	96
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>102</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>104</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1. MINERALOGÍA POR LOS MÉTODOS DE : DRX, SWIR Y SEM-EDS MINERALOGÍA POR LOS MÉTODOS DE: DRX, swir Y SEM-EDS .....	49
TABLA 2. GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAYORES Y TRAZAS. ....	59
TABLA 3. MATRIZ DE CORRELACIÓN CALCULADA A PARTIR DE LOS DATOS GEOQUÍMICOS DE 25 MUESTRAS SUPERFICIALES ALTERADAS DE ACOCULCO. LA TABLA ESTÁ ACOTADA PARA ELEMENTOS CON COEFICIENTES DE CORRELACIÓN ENTRE MODERADOS A ALTOS.....	71
TABLA 4. VALORES DE DENSIDAD OBTENIDOS MEDIANTE LOS MÉTODOS DE LA CERA Y EL PICNÓMETRO DE ROCAS VOLCÁNICAS ALTERADAS EN LA ZONA GEOTÉRMICA DE ACOCULCO.. .....	74
TABLA 5. COMPARACIÓN ENTRE COCIENTES ELEMENTALES DE LAS ROCAS "FRESCAS" AC-51 Y AC-19.....	75
TABLA 6. MÉTODO DE GRESENS-GRANT PARA ELEMENTOS MAYORES.....	81
TABLA 7. MÉTODO DE GRESENS-GRANT PARA ELEMENTOS TRAZA.....	82
TABLA 8. MÉTODO DE GRESENS-GRANT PARA ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS. ....	83
TABLA 9. MINERALES PRIMARIOS Y SECUNDARIOS EN LOS DIFERENTES TIPOS DE ALTERACIÓN Y ROCA VOLCÁNICA (RIOLÍTICA) DE LA ZONA GEOTÉRMICA DE ACOCULCO_ .....	84
TABLA 10. EVENTOS DE ALTERACIÓN INFERIDOS DE LOS DIVERSOS ANÁLISIS APLICADOS A LAS ROCAS SUPERFICIALES (Y DEL POZO COMO COMPLEMENTARIOS) ALTERADAS DE ACOCULCO. LOS RESULTADOS DE ESTAS TABLAS SE COMPLEMENTAN CON LO PRESENTANDO EN LA FIGURA 25.....	90

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. LOCALIZACIÓN MUNDIAL DE LOS PROYECTOS DE SISTEMAS GEOTÉRMICOS DE ROCA SECA CALIENTE.....	7
FIGURA 2. MAPA GEOLÓGICO DEL CENTRO DE LA CALDERA DE ACOCULCO (MODIFICADO DE AVELLÁN <i>ET AL.</i> , 2019). EN EL MAPA SE ILUSTRAN LAS ZONAS DE RECOLECCIÓN DE LAS MUESTRAS Y SU TIPO DE ALTERACIÓN; ASIMISMO, SE INDICAN LAS PRINCIPALES ZONAS DE ESTUDIO (ALCAPARROSA, LOS AZUFRES Y LA MINA TECNOARCILLAS DE ARENA SÍLICA) Y LA UBICACIÓN DE LOS POZOS EXPLORATORIOS. EL MAPA DE LA REPÚBLICA SEÑALA LA ZONA DONDE SE UBICA LA CALDERA EN LA FVTM, Y SE MUESTRAS SU DIVISIÓN ENTRE LAS ZONAS OCCIDENTAL, CENTRAL Y ORIENTAL.....	22

FIGURA 3. MANANTIALES FRÍOS CON EMANACIONES DE GASES, EN LOS AZUFRES ( <b>A Y B</b> ) Y ALCAPARROSA ( <b>C Y D</b> ). .....	26
FIGURA 4. POZO EAC1 PERFORADO POR LA CFE EN 1995 CERCA DE LA ZONA DE LOS AZUFRES... 28	
FIGURA 5. COLUMNAS ESTRATIGRÁFICAS DE LOS POZOS EAC1 Y EAC2 (MODIFICADOS DE LÓPEZ-HERNÁNDEZ <i>ET AL.</i> , 2009 Y LORENZO-PULIDO <i>ET AL.</i> , 2010. EN LA IMAGEN SE PUEDEN APRECIAR LAS PROFUNDIDADES A LAS QUE, EN EL PRESENTE TRABAJOS, SE REALIZARON DIVERSOS ANÁLISIS PETROGRÁFICOS, DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO, GEOQUÍMICOS Y MINERALÓGICOS. ....	
FIGURA 6. CLASIFICACIÓN MODAL DE ROCAS VOLCÁNICAS "FRESCAS" DEL CENTRO DE LA CALDERA DE ACOULCO EN EL DIAGRAMA Q-A-P-F (STRECKEISEN, 1976). EL TRIÁNGULO MORADO REPRESENTA A LAS MUESTRAS AC-19B Y AC-51, Y EL TRIÁNGULO VERDE A AC-IIIb. ....	44
FIGURA 7. IMÁGENES DE MUESTRAS DE ROCAS "FRESCAS" O MENOS ALTERADAS (LOS RECUADROS NEGROS INDICAN LA CLAVE DE LA MUESTR. <b>A</b> ), DE COMPOSICIÓN RIOLÍTICA. <b>A Y B</b> , MUESTRAS DE MANO. <b>C</b> , IMAGEN DE MICROSCOPIO ELECTRÓNICO (ELECTRONES RETRODISPERSADOS). <b>D</b> , <b>E Y F</b> , IMÁGENES TOMADAS CON NÍCOLES CRUZADOS EN MICROSCOPIO ÓPTICO. ABREVIATURAS: Q-CUARZO; BIO-BIOTITA; FE-TI-OX-ÓXIDOS DE HIERRO Y TITANIO; PL-PLAGIOCLASA; FK-FELDESPATO POTÁSICO. ....	45
FIGURA 8. LAVA DACÍTICA CON TEXTURA AFANÍTICA, BAJO LUZ TRANSMITIDA CON NÍCOLES CRUZADOS (IZQUIERDA) Y NÍCOLES PARALELOS (DERECHA). ABREVIATURAS: Q-CUARZO; PL-PLAGIOCLASA; TR-TRIDIMITA (SEM). LOS MICROLITOS SON CRISTALES DE PLAGIOCLASA Y LOS CRISTALES OPACOS SON ÓXIDOS DE HIERRO Y TITANIO (SEM), EL MINERAL AMARILLENTO ALREDEDOR DE LAS TRIDIMITAS ES UN MINERAL CON FE Y POR SUS CARACTERÍSTICAS, SEMEJANTES A LAS DE LA MUESTRA AC-10B SE TRATA PROBABLEMENTE DE GOETHITA INTERSTICIAL PRODUCTO DEL INTEMPERIMO.....	46
FIGURA 9. ALTERACIÓN SÍLICE OQUEROSA. <b>A Y B</b> , MUESTRAS DE MANO. <b>C Y D</b> , IMÁGENES TOMADAS EN MICROSCOPIO ÓPTICO CON NÍCOLES CRUZADOS. EN LAS IMÁGENES <b>A Y B</b> SE APRECIA LA LIXIVIACIÓN Y FORMACIÓN DE POROSIDAD SECUNDARIA. EN LA IMAGEN <b>C</b> SE OBSERVA LA PRESENCIA DE "FANTASMAS" DE CRISTALES, DEBIDO A LA LIXIVIACIÓN; MIENTRAS QUE EN <b>D</b> SE OBSERVA LA FORMACIÓN DE CALCEDONIA EN VETILLAS Y TAPIZANDO LAS OQUEDADES.....	46
FIGURA 10. ESPECTROS OBTENIDOS CON EL MÉTODO VIS-NIR-SWIR (REGIÓN VISIBLE - CERCA DEL INFRARROJO -INFRARROJO DE ONDA CORTA) QUE ABARCA DE LOS 350 A 2500 NM.....	47
FIGURA 11. <b>A, B Y C</b> , FRAGMENTOS DE ROCAS SILICIFICADAS. <b>D-H</b> IMÁGENES TOMADAS CON MICROSCOPIO ÓPTICO. <b>D</b> , IMAGEN DE ARCILLA (¿ILLITA/ESMECTITA?, SWIR); <b>E</b> , PSEUDOMORFOS RELLENOS DE SÍLICE; <b>F, G Y H</b> , CUARZO SECUNDARIO RELLENANDO CAVIDADES. IMAGEN <b>I</b> , TOMADA CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO, <b>A Y C</b> SON CRISTALES DE BARITA, <b>B</b> ES UN MINERAL DE TITANIO, POSIBLEMENTE ANATASA, <b>D</b> ES ARCILLA CON CUARZO, Y LA ZONA GRIS CLARA ES PRINCIPALMENTE SÍLICE.....	48
FIGURA 12. <b>A Y B</b> , MUESTRAS DE MANO CON ALTERACIÓN ARGÍLICA AVANZADA. <b>C-H</b> , IMÁGENES TOMADAS CON MICROSCOPIO ÓPTICO. <b>C Y D</b> , MATRIZ COMPUESTA POR SÍLICE Y	

MICROCRISTALES DE ALUNITA; PSEUDOMORFOS RELLENOS DE SÍLICE. <b>E Y F</b> , FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO POR UN FLUIDO RICO EN SÍLICE; PRESENTA TAMBIÉN MICROCRISTALES DE ALUNITA QUE SÓLO SE PUDIERON DETECTAR CON EL SEM. <b>G Y H</b> , FRACTURAS RELLENAS DE SÍLICE PRINCIPALMENTE EN FORMA DE TRIDIMITA (DRX Y SEM) Y MICROCRISTALES DE ALUNITA. <b>I Y J</b> , BIOTITA ALTERADA. <b>K</b> , ÓXIDO DE FE Y TI ALTERADO (ILMENITA O TITANOMAGNETITA), FORMANDO UNA ESTRUCTURA DE MALLA, LAS PARTES CLARAS DE LA MALLA ESTÁN COMPUESTAS DE SI Y TI, LOS MINERALES CLAROS SON CIRCONES.....	51
FIGURA 13. <b>A Y B</b> , MUESTRAS DE MANO DE ROCAS CON ARGILIZACIÓN INTERMEDIA. <b>C Y D</b> , CLASTOS CON VESÍCULAS ESFÉRICAS PRINCIPALMENTE RELLENAS POR CAOLINITA Y SÍLICE. <b>E</b> Y <b>F</b> , EL PROTOLITO PUDO HABER SIDO UNA LAVA RIOLÍTICA; LOS CRISTALES DE FELDESPATO Y PRINCIPALMENTE DE LOS DE PLAGIOCLASA HAN SIDO ALTERADOS PARCIALMENTE A CAOLINITA. ....	52
FIGURA 14. FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO Y BRECHAMIENTO HIDROTERMAL. IMÁGENES <b>A Y B</b> , BRECHAS CON FRAGMENTOS ALCANZAN TAMAÑOS DE VARIOS CENTÍMETROS, ENCONTRADOS CERCA DE LOS CRÁTERES HIDROTERMALES REPORTADOS POR CANET <i>ET AL.</i> (2015) Y LOS MANANTIALES EN LA ZONA DE ALCAPARROSA. <b>C Y D</b> , FRACTURAMIENTO HIDRÁULICO EN ROCAS SILICIFICADAS DE LOS AZUFRES Y ALCAPARROSA, RESPECTIVAMENTE. <b>E</b> , BRECHA HIDROTERMAL MONOMÍCTICA SILICIFICADA Y CEMENTADA POR ÓPALO Y GOETHITA DE ALCAPARROSA EN MUESTRA DE MANO. <b>F Y G</b> , IMÁGENES DE LA BRECHA <b>E</b> BAJO MICROSCOPIO ÓPTICO CON NP Y NC. <b>H</b> , BRECHA HIDROTERMAL EN MUESTRA DE MANO DE LOS AZUFRES; <b>I Y</b> <b>J</b> IMÁGENES BAJO MICROSCOPIO ÓPTICO DE LA BRECHA POLIMÍCTICA <b>H</b> CON CLASTOS CON CARACTERÍSTICAS Y GRADOS DE ALTERACIÓN DIFERENTES EN UNA MATRIZ DE ÓPALO. ....	54
FIGURA 15. IMÁGENES DE LÁMINAS DELGADAS DEL NÚCLEO TOMADAS CON EL MICROSCOPIO ÓPTICO. <b>A</b> , IMAGEN CON NÍCOLES CRUZADOS A 102 M DE PROFUNDIDAD, PLAGIOCLASA REEMPLAZADA POR CALCITA. <b>B</b> , IMAGEN CON NÍCOLES CRUZADOS A 300 M, CRISTAL DE ANHIDRITA. <b>C, D Y E</b> , IMÁGENES DE LA MUESTRA A 325 M. BRECHA HIDROTERMAL CON CRISTALES FRACTURADOS (PRINCIPALMENTE DE PLAGIOCLASA Y FELDESPATO), LITOLOGÍAS DIFERENTES Y CALCITA HOJOSA. <b>F Y G</b> , NÍCOLES CRUZADOS A 825 M, CORRESPONDIENTES A UNA ROCA PIROCLÁSTICA, CON ALTERACIÓN PERVASIVA. PRESENTA VETILLAS QUE SE CRUZAN ENTRE SÍ RELLENAS DE CUARZO, CALCITA HOJOSA Y PLAGIOCLASA EN MENOR MEDIDA. <b>H</b> , NÍCOLES CRUZADOS A 1500 M DE UNA MUESTRA DE MÁRMOL.....	56
FIGURA 16. DIAGRAMA TAS DE CLASIFICACIÓN DE ROCAS VOLCÁNICAS. SE GRAFICAN LAS MUESTRAS SUPERFICIALES MENOS ALTERADAS.....	64
FIGURA 17. DIAGRAMA DE FLOYD-WINCHESTER. SE MUESTRAN VARIACIONES IMPORTANTES EN LA COMPOSICIÓN DE LAS ROCAS ALTERADAS. ESTO SIGNIFICA, QUE LOS ELEMENTOS INMÓVILES, NO LO ESTÁN SIENDO REALMENTE. AUNQUE LAS MUESTRAS SE PRESENTAN DISPERSAS EN LA GRÁFICA, SE PUEDEN IDENTIFICAR DOS ÁREAS PRINCIPALES DE AGLOMERACIÓN: (1) LÍNEA PUNTEADA COMPUESTA POR ROCAS SILICIFICADAS Y (2) MUESTRAS CON ALGÚN GRADO DE ARGILIZACIÓN O “FRESCAS”.....	65
FIGURA 18. DIAGRAMAS TERNARIOS A-CN-K. ALCAPARROSA (IMAGEN SUPERIOR) Y LA MINA TECNOARCILLAS (IMAGEN INFERIOR). ....	67

FIGURA 19. NORMALIZACIÓN DE TIERRAS RARAS A MANTO PRIMITIVO (McDONOUGH ET AL., 1991) Y A CONDRITA (McDONOUGH Y SUN, 1995), EN LAS ZONAS PRINCIPALES DE ESTUDIO: ALCAPARROSA Y LA MINA. ....	69
FIGURA 20. NORMALIZACIÓN DE TIERRAS RARAS A MANTO PRIMITIVO (McDONOUGH ET AL., 1991) Y A CONDRITA (McDONOUGH Y SUN, 1995) DE LAS ROCAS “FRESCAS”, ASÍ COMO DE OTRAS MUESTRAS RECOLECTADAS EN EL CENTRO DE LA CALDERA, PERO NO EN LAS ÁREAS PRINCIPALES DE ESTUDIO. ....	70
FIGURA 21. DENDROGRAMA DE ROCAS SUPERFICIALES. LAS MUESTRAS SE DIVIDEN EN DOS GRUPOS PRINCIPALES: I) ALTERACIÓN ARGÍLICA AVANZADA, ARGÍLICA Y ROCAS FRESCAS; II) ALTERACIONES SILÍCICA Y SÍLICE OQUEROSA, LAS MUESTRAS EN MORADO REPRESENTAN AQUELLAS QUE SE LOCALIZAN EN LA TRANSICIÓN ENTRE LA ALTERACIÓN SILÍCICA Y ARGÍLICAS AVANZADAS. ....	72
FIGURA 22. GRÁFICA DE COCIENTES ELEMENTALES DE LAS RIOLITAS AC-51 Y AC-19B. SE OBTIENE LA ECUACIÓN DE LA RECTA QUE MEJOR AJUSTA A LOS DATOS POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS Y EL VALOR DEL COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN $R^2$ .....	75
FIGURA 23. SE GRAFICAN ALGUNOS DE LOS COCIENTES ELEMENTALES (TOMANDO EN CUENTA TODAS LAS MUESTRAS DE COMPOSICIÓN RIOLÍTICA, (N=25) DE ELEMENTOS CONSIDERADOS GENERALMENTE INMÓVILES. SE PUEDE OBSERVAR QUE LOS QUE MEJOR AJUSTAN UNA RECTA SON EL ZR Y EL HF, CON UN VALOR DEL COEFICIENTE DE DETERMINACIÓN DE 0.98, ES DECIR QUE SU RELACIÓN SE MANTIENE SIMILAR EN TODAS LAS MUESTRAS. ....	77
FIGURA 24. IMÁGENES TOMADAS CON EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO EN MUESTRAS CON ALTERACIÓN SILÍCICA. IMAGEN <b>A</b> Y <b>B</b> , BARITA EN CAVIDADES Y FRACTURAS; IMAGEN <b>C</b> , FRACTURA RELLENA DE ÓXIDO DE TITANIO. ....	80
FIGURA 25. CRISTALES DE BARITA EN UNA MATRIZ DE ÓPALO Y ARCILLA EN MENOR MEDIDA. <b>A</b> Y <b>B</b> , CRISTAL DE BARITA. <b>C</b> Y <b>D</b> , AGREGADOS RADIALES DE CRISTALES TABULARES DE BARITA EMBEBIDOS EN LA MATRIZ. ....	88
FIGURA 26. EVENTOS DE ALTERACIÓN EN ROCAS SUPERFICIALES. EN EL PRIMER EVENTO SE MUESTRAN LAS IMÁGENES DE MINERALES PERTENECIENTES A BRECHAS HIDROTERMALES, QUE FUERON PREVIAMENTE ARGILIZADOS Y SILICIFICADOS. LA SEGUNDA IMAGEN PRESENTA EN LA PARTE SUPERIOR BRECHAS HIDROTERMALES Y EN LA INFERIOR FRACTURAS HIDRÁULICAS CEMENTADAS POR UN FLUIDO RICO EN SÍLICE. LOS MINERALES DEL TERCER EVENTO SON RESULTADO DE UN FLUIDO QUE ALCANZA LA SUPERFICIE, PRINCIPALMENTE PRODUCTO DE AGUAS CALENTADAS POR VAPOR Y ACIDIFICADAS POR LA OXIDACIÓN DE $CO_2$ Y $H_2S$ . FINALMENTE, SE OBSERVA HACIA LA SUPERFICIE LA EMISIÓN DE GASES FRÍOS, PRINCIPALMENTE $CO_2$ Y $H_2S$ .....	91
FIGURA 27. CRISTALES DE CALCITA. <b>A</b> REMPLAZANDO UNA PLAGIOCLASA. <b>B</b> , <b>C</b> Y <b>D</b> CALCITA RELLANANDO CAVIDADES.....	94
FIGURA 28. RANGOS DE TEMPERATURA DE ESTABILIDAD Y PH DE MINERALES HIDROTERMALES, CARACTERÍSTICOS DE LOS AMBIENTES EPITERMALES. TOMADO DE WHITE Y HEDENQUIST (1995). ....	96

FIGURA 29. DIAGRAMA DE MOVILIDAD ELEMENTAL, DE ACUERDO CON EL TIPO DE ALTERACIÓN EN EL SISTEMA GEOTÉRMICO DE ACOCULCO. SE PRESENTA UN ESQUEMA DEL PROCESO DE ACIDIFICACIÓN DE LOS CUERPOS DE AGUA SUBSUPERFICIALES, LOS MINERALES CARACTERÍSTICOS DE CADA TIPO DE ALTERACIÓN Y EL EMPOBRECIMIENTO O ENRIQUECIMIENTO DE ELEMENTOS PARA CADA UNA..... 99

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Autónoma de México por la oportunidad de tener una enseñanza de calidad en instalaciones de primera prácticamente regalada.

Este trabajo no hubiera sido posible sin el apoyo del proyecto GEMex PT 4.7 “Geoquímica del mercurio en zonas geotérmicas EGS”.

Agradezco a mi director de tesis el Dr. Carles Miquel Miguel, por brindarme su apoyo todos estos años, por darme confianza y por guiarme tan acertadamente siempre de la manera más amable.

Agradezco a mi comité tutor, el Dr. Eduardo González Partida y el Dr. José Luis Macías Vázquez por sus invaluable comentarios y su esfuerzo durante cuatro años.

Agradezco a mi jurado de tesis: la Dra. Teresa Pi Puig, el Dr. Augusto Rodríguez Díaz, Dr. Edgar Santoyo y al Dr. Giovanni Sosa Ceballos. Gracias por sus aportaciones y valiosos comentarios que enriquecieron el contenido de este trabajo.

Agradezco a los técnicos académicos, indispensables en la realización de la investigación. A la Dra. Teresa Pi Puig, responsable del laboratorio de Difracción de Rayos X, por su amabilidad y por su disposición a ayudarme siempre que fue necesario en los análisis de DRX. Al Ing. Carlos Linares del LUP-LANGEM, un gran amigo, que me apoyó en los análisis de microsonda electrónica. Agradezco al Dr. Augusto Rodríguez por las horas dedicadas a resolver todas mis dudas y por su apoyo en las salidas a campo. Al Dr. Antonio Pola y al Dr. Pedro Pacheco, por su valiosa ayuda en la medida de la densidad de las rocas en el Laboratorio de Petrofísica.

Agradezco a mi familia, en especial a Rollo García y a Chanté, por estar ahí cuando más los necesitaba, por darme consejos y apoyarme durante todos estos años. Los amo con todo el corazón.

Agradezco a todos mis amigos, especialmente a Violeta, Josefina, Chani y Miguel. Sin su amistad los tiempos más estresantes y difíciles de este periodo hubieran sido mucho más duros de soportar.

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Energía geotérmica

En los últimos años se ha presenciado un aumento en el interés por encontrar fuentes de energía que reduzcan la dependencia en los combustibles fósiles, reduciendo con ello la producción de gases de efecto invernadero (Glassley, 2010). El incremento en los gases de efecto invernadero está directamente relacionados con el cambio climático observado desde mediados del siglo XX (EPA, 2017). El incremento global en el consumo de energía ha resultado en la necesidad de buscar fuentes alternativas, que además produzcan un menor impacto ambiental (Gupta y Roy, 2007). Entre estas fuentes de energía están: la solar, la eólica, la hidráulica, la oceánica, la biomasa, y la geotérmica (SEMARNAT, 2018).

La energía geotérmica se refiere al calor contenido dentro de la Tierra que genera fenómenos geológicos a escala planetaria (Dickson y Fanelli, 2005). Proviene del calor remanente derivado de la formación del planeta, así como del calor producido por el decaimiento radiactivo natural de isótopos inestables (Dinwiddie *et al.*, 2011), como del potasio, el torio y el uranio (Lachner, 2019). Se le llama geotermia al estudio y utilización de la energía térmica que, transportada a través de la roca y/o de fluidos, se desplaza desde el interior de la corteza terrestre hacia los niveles superficiales de la misma (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010); fluye del interior de la tierra hacia la superficie, constantemente, de manera continua, desde la formación del planeta (Glassley, 2010). La energía geotérmica, en determinadas condiciones geológicas (presencia de acuíferos, recarga de agua, estructuras geológicas favorables etc.), técnicas (profundidad, características del fluido etc.) y económicas (demanda, rentabilidad etc.) puede llegar a ser aprovechada (Pous y Jutglar 2004) por y para el ser humano.

Entre los usos más comunes de la energía geotérmica están: (I) la generación de electricidad, (II) el acondicionamiento de viviendas mediante bombas de calor geotérmicas, (III) recreación (balnearios) y tratamientos medicinales, (IV) invernaderos, (V) criaderos de peces y mariscos, (VI) procesos industriales y de manufactura (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

Los sistemas geotérmicos son regiones de la corteza terrestre donde el flujo de calor y la energía almacenada asociada son anormalmente altos (Axelsson, 2008). El cálculo del potencial geotermal en cualquier región está relacionado con el valor del flujo de calor (Prol-Ledesma y Morán-Zenteno, 2019). El flujo de calor promedio anual, alrededor del mundo, varía entre 50 y 70 milliwatts por metro cuadrado ( $\text{mW}/\text{m}^2$ ) (Lachner, 2019). Sin embargo, las zonas donde se explota la energía geotérmica tienden a presentar valores del flujo de calor por arriba de los  $80 \text{ mW}/\text{m}^2$  (Glassley 2010).

El flujo de calor hacia la superficie está relacionado con el gradiente geotérmico, la conductividad térmica de las rocas (capacidad de conducir calor) y el régimen de transferencia de calor (por convección, conducción y radiación). El gradiente geotérmico está definido como el incremento de la temperatura con respecto a la profundidad en la Tierra. Normalmente, en la corteza terrestre el valor del gradiente geotérmico dentro de los primeros 3 a 5 km de la superficie es de  $25\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{Km}$  (DiPietro, 2013). Los gradientes geotérmicos anormalmente altos son el resultado de varios fenómenos geológicos (p.e. los asociados con la subducción y la colisión continental) (DiPietro, 2013). Estos valores se presentan en zonas con actividad volcánica reciente, en áreas a lo largo de límites entre placas, o en áreas que presentan un adelgazamiento de la corteza (Lachner, 2019).

Los sistemas geotérmicos se clasifican en: (1) sistemas convectivos hidrotermales; (2) sistemas geotérmicos mejorados (de roca seca caliente); (3) sistemas geopresurizados; (4) sistemas geotérmicos conductivos sedimentarios; (5) sistemas geotérmicos radiogénicos; (6) sistemas marinos; (7) sistemas magmáticos; (8) sistemas geotérmicos de agua caliente asociado con yacimientos de petróleo y gas; y (9) sistemas geotérmicos supercríticos (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010). Actualmente, los sistemas geotérmicos explotados para la producción de electricidad son los convectivos hidrotermales, aunque desde hace algún tiempo se está desarrollando la tecnología necesaria para la explotación de otros tipos de sistemas. Por ejemplo, se han llevado a cabo pruebas exitosas para la explotación de sistemas de roca seca caliente, como se expondrá más adelante en el texto.

En los sistemas hidrotermales convectivos, un cuerpo caliente a profundidad transfiere energía a la superficie por medio de fluidos que ascienden por fallas o fracturas en

las rocas. Estos sistemas están compuestos por una fuente de calor, fluido (líquido y/o vapor) con  $T \geq 200$  °C a profundidades promedio de 3 km (en un rango de perforación económicamente accesible) y roca encajonante, en donde se almacena el fluido geotérmico (yacimiento o reservorio) (Santoyo-Gutiérrez y Torres-Alvarado, 2010).

La capacidad instalada para la generación de electricidad a nivel mundial es de alrededor de 14.6 GW y de 70 GW para calentamiento (IRENA, 2017) Los principales países donde se produce electricidad por medio de energía geotérmica son: Estados Unidos, Indonesia, Filipinas, Turquía, Nueva Zelanda, México Italia, Islandia, Kenia, Japón Costa Rica, El Salvador, entre otros con capacidades instaladas mucho más bajas (IRENA, 2017) En los próximos cinco años se espera que el promedio anual de las instalaciones geotérmicas se incremente casi 700 MW, sobre todo como resultado de los proyectos que se están desarrollando en Indonesia, Filipinas, Kenia y Turquía, y en menor escala en otros 25 países (IEA, 2019).

Como se ha mencionado anteriormente, la energía geotérmica tiene más aplicaciones además de la producción de electricidad. Los miembros de la Alianza Global Geotermal son: Argentina, Burundi, Chile, Colombia, Comoras, Costa Rica, Yibuti, Ecuador, Egipto, El Salvador, Etiopía, Fiyi, Francia, Alemana, Guatemala, Honduras, Islandia, India, Indonesia, Italia, Japón, Kenia, Holanda, Malasia, México, Nueva Zelanda, Nicaragua, Paquistán, Papúa Nueva Guinea, Perú, Filipinas, Polonia, Portugal, Rumania, San Vicente y las Granadinas, Islas Salomón, Suiza, Tonga, Turquía, Uganda, República unida de Tanzania, Estados Unidos de América, Vanuatu, Zambia, Zimbabue (GGA, 2020). Por lo menos 72 países explotan comercialmente el calor geotérmico en forma directa (Arellano Gómez *et al.*, 2008).

A finales del siglo XIX Piero Conti desarrolló una idea para producir electricidad a través de la utilización del vapor producido naturalmente en el campo geotérmico de Larderello en Italia, lo cual logró en 1904. En 1928, Islandia comenzó la explotación de fluido geotermal para calefacción de casas, en 1950 Nueva Zelanda desarrolló la geotermia para uso comercial y en 1960, los Estados Unidos de América utilizaron la geotermia para producir electricidad (IGA, 2020). La primera exploración para encontrar fuentes de energía geotérmica en México se llevó a cabo en 1955 en el área de Pathé, en el límite entre los

estados de Querétaro e Hidalgo (DiPippo, 1978). La planta geotérmica estuvo en operaciones de 1959 a 1973 y tenía una capacidad de 3.5 MW (DiPippo, 1978). Se cerró debido a que su capacidad de producción era muy baja.

En 2017 en México, se generaron 329,162 GWh de energía eléctrica, de los cuales las centrales geotermoeléctricas representaron aproximadamente el 2% (SENER, 2018). Para 2018 había una capacidad energética instalada en México de 951 MW (Hanson, 2019). Los campos geotérmicos en explotación por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) son: (I) Cerro Prieto (Baja California), con una capacidad instalada de 570 MW; (II) Los Azufres (Michoacán), con 248 MW; (III) Los Humeros (Puebla), con una capacidad de 94 MW; y (IV) Las Tres Vírgenes (Baja California Sur), con una capacidad de 10 MW. Adicionalmente, (V) El Domo San Pedro (Nayarit) con una capacidad de 10 MW, es un proyecto geotermoeléctrico privado (CeMIEGeo, 2019).

Prol-Ledesma *et al.* (2018) desarrollaron un mapa de flujo de calor del territorio continental como herramienta para la exploración geotérmica en México. El cálculo del potencial geotermal en cualquier región está relacionado con el valor del flujo de calor (Prol-Ledesma y Morán-Zenteno, 2019). De acuerdo con los autores, el país presenta un gran potencial para la explotación de la energía geotérmica, ya que para diversas áreas sujetas a un régimen de esfuerzos predominantemente extensional (provincia extensional del Golfo de California, Faja Volcánica Trans-Mexicana y Sierra Madre Occidental) se obtienen valores promedio de flujo de calor de 100 mW/m<sup>2</sup> (Prol-Ledesma *et al.*, 2018), mayor que el promedio a nivel mundial (64.7 mW/m<sup>2</sup> para los continentes; Davies, 2013).

La Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) es un arco volcánico que se desarrolla sobre el margen sudoccidental de la Placa de Norteamérica como resultado de la subducción de las placas Cocos y Rivera a lo largo de la trinchera Mesoamericana (Demant, 1978; Ferrari, 2000). Dentro de ella se encuentran tres de los cinco campos geotérmicos en explotación de México: Los Azufres, Los Humeros y domo San Pedro. Además, cuenta con numerosas áreas geotérmicas prospectivas, principalmente: Aocolco (Puebla), Lago Cuitzeo (San Agustín del Maíz) (Michoacán), Los Negritos (Michoacán), San Bartolomé de los Baños (Guanajuato), El Molote (Nayarit), Pathé (Hidalgo), Ceboruco (Nayarit), Cerro Pinto

(Puebla), Ixcatán (Jalisco), Las Derrumbadas (Puebla), Araró-Simirao (Michoacán), Sanganguey (Nayarit), Ixtlán de los Hervores (Michoacán) y Mesillas (Nayarit) (Prol-Ledesma y Morán-Zenteno, 2019).

La zona geotérmica de Acoculco se ubica en una caldera localizada en el estado de Puebla, cerca del límite con Hidalgo, en un complejo volcánico de domos riolíticos emplazados en una estructura vagamente anular de 18 km de diámetro, en la intersección del sector este de la Faja Volcánica Transmexicana, y la Sierra Madre Oriental (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997). El área posee una secuencia volcánica calcoalcalina de espesor variable (500-900 m) y edad Plioceno-Pleistoceno, la cual sobreyace un basamento sedimentario Jurásico-Cretácico (López-Hernández *et al.*, 2009). La caldera de Acoculco carece de un termalismo superficial evidente; de hecho, las evidencias son únicamente unas modestas emisiones frías de gases (*mofetas*), así como rocas que presentan alteraciones a sílice oquerosa y argílica avanzada pervasiva. En Filipinas se han encontrado sistemas hidrotermales con características superficiales muy similares a las de Acoculco, denominados “*kaipohans*” (Bogie *et al.*, 1987).

La Comisión Federal de Electricidad (CFE) realizó exploraciones en Acoculco a principios de los ochentas y encontró áreas extensas de alteración hidrotermal, manantiales ácidos fríos y emanaciones de gases (principalmente de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S). Esto, aunado a las mediciones de <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, que arrojaron valores de 8.5 (R/R<sub>aire</sub> = 6.2), en un manantial (Alcaparrosa) cerca del centro de la caldera (Polak *et al.*, 1982), llevaron a la perforación de dos pozos exploratorios. Para elegir la zona de perforación se realizaron estudios de resistividad con el arreglo geométrico Schlumberger y análisis geoquímico de los fluidos de manantiales; el primer pozo se perforó en la zona de Los Azufres, cerca de un manantial con emanaciones de gases y con presencia de alteración hidrotermal en superficie (López Hernández y Castillo Hernández, 1997). El segundo pozo se perforó aproximadamente a medio kilómetro hacia el NE de Los Azufres.

La perforación de dos pozos exploratorios en el centro de la caldera de Acoculco (EAC1 en 1994 y EAC2 en 2008; Figs. 2 y 3) reveló la baja permeabilidad del sistema, temperaturas de alrededor de 300 °C a los 2000 m de profundidad, y una transferencia de calor por conducción (López Hernández *et al.*, 2009). Lo anterior ha llevado a clasificar a

Acoculco como un sistema geotérmico de roca seca caliente (Lorenzo-Pulido *et al.*, 2010). Como se mencionó anteriormente, dentro de los tipos de sistemas geotérmicos están los de roca seca caliente o mejorados (HDR o EGS, por sus siglas en inglés), caracterizados por la ausencia de fluidos y/o rocas no permeables (Tester *et al.*, 2007).

A principios de la década de los 70, en el laboratorio científico de los Álamos, Nuevo México, se inició la aplicación de tecnologías de fracturación hidráulica para la extracción de energía almacenada en la roca seca caliente (Duchane, 1995). La metodología que se ha propuesto para la explotación de sistemas geotérmicos de roca seca consiste primero en perforar un pozo de inyección en la roca caliente. Se inyecta agua a una presión que logre producir fracturas en las rocas del yacimiento o reabrir las fracturas naturalmente selladas. El agua circula a través de estas fracturas extrayendo la energía calorífica de las rocas y asciende a la superficie por los pozos de producción (Duchane y Brown, 2002).

El primer proyecto de roca caliente seca se realizó en Fenton Hill, Nuevo México, EUA. Se hicieron dos pruebas, entre 1974 y 1995, que de manera exitosa lograron producir energía eléctrica (DOE, 2006). Otra de las primeras investigaciones con éxito en este ramo se realizó en 1986 en la zona de Soultz-sous-Forêt, Alsacia, Francia, entre investigadores franceses y alemanes, hallándose temperaturas de 170 °C a una profundidad de entre 3,600 y 4,000 m (AAE, 2009). En el 2008 comenzó operaciones de prueba una planta geotérmica instalada en Soultz. Se utilizó el calor almacenado en el granito a 5,000 m de profundidad y a una temperatura de 200 °C (BINE, 2009) Para julio del 2010 la planta piloto de ciclo binario tenía una capacidad neta de 1.5 MWe. Los estudios realizados en esta planta de prueba han brindado información valiosa sobre la naturaleza del fracturamiento (Genter *et al.*, 2010).

Varios proyectos de sistemas geotermiales mejorados se han llevado a cabo en el mundo (Fig. 1). Entre estos destacan: Groß Schönebeck, GeneSys, Bad Urach y Landau en Alemania; Altheim en Austria; Rosemanowes Quarry en el Reino Unido; Fenton Hill, Nuevo México, EUA; Ogachi en Japón; Basel en Suiza; entre otros. Las principales dificultades que se han presentado en estos sistemas y por los que algunos han sido abandonados son: (a) sismicidad inducida por la inyección de fluidos a alta presión; (b) altos costos de perforación;

y (c) el fracturamiento inducido es bajo en compa comparación con las fracturas naturales a la hora de estimular el reservorio (Breede *et al.*, 2013).

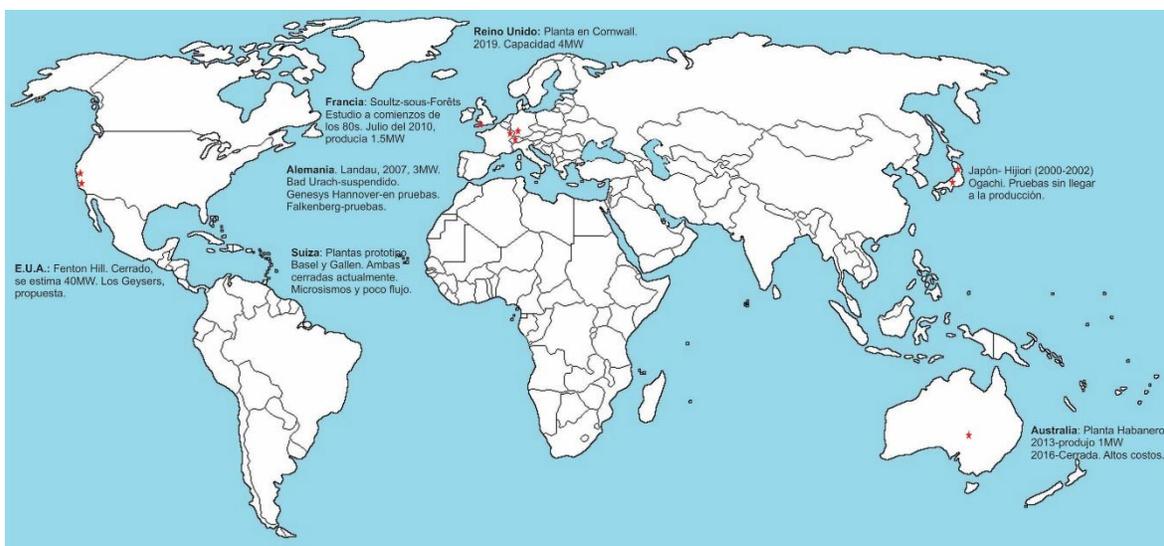


Figura 1. Localización mundial de los proyectos de sistemas geotérmicos de roca seca caliente.

## 1.2.Alteración hidrotermal como herramienta de exploración.

La alteración hidrotermal resulta de la interacción de fluidos acuosos y las rocas a través de las que estos circulan bajo condiciones fisicoquímicas que evolucionan con el tiempo; se trata de un proceso complejo que involucra cambios en la mineralogía, química y textura de los cuerpos rocosos (Pirajno, 2009). La alteración hidrotermal en las rocas volcánicas de Acoculco es una de las principales evidencias de la actividad geotérmica en la caldera, se presenta de manera extendida y con intensidad de moderada a alta (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997; Canet *et al.*, 2010, 2015). La caracterización y mapeo de las asociaciones de los minerales producto de la alteración es una herramienta importante en la exploración de zonas con potencial para la generación de electricidad (Wohletz y Heiken, 1992), sobre todo, en sistemas donde son escasas las manifestaciones hidrotermales superficiales (Bogie *et al.*, 1987), como en Acoculco.

En yacimientos minerales, tanto modernos como antiguos, se ha observado que los fluidos hidrotermales reaccionan con la roca encajonante (Browne, 1978). Estos fluidos ocasionan cambios en la composición de las rocas, por la remoción, adición o redistribución

de sus componentes (Lagat, 2010). Las asociaciones minerales secundarias, producto de la alteración, dependen de: (a) la temperatura del fluido, (b) la presión, (c) la permeabilidad de la roca encajonante, (d) la composición del fluido, (e) duración de la interacción fluido-roca, y (f) el tipo de roca (Browne, 1978). Debido a que los diferentes minerales de alteración son estables en determinados rangos de temperatura y pH, proveen información para la reconstrucción de la evolución térmica y geoquímica del sistema geotermal (White y Hedenquist, 1995).

### 1.3. Ecuación de Gresens para el estudio de la alteración metasomática.

Para el estudio del balance de masas se aplica la ecuación de Gresens (1967):

$$a \left[ f_v \left( \frac{g_B}{g_A} \right) c_i^B - c_i^A \right] = x_i,$$

En este caso, “a” es la cantidad en gramos de la muestra sin alterar que se analiza;  $c_i^B$  y  $c_i^A$  son las concentraciones del componente “i” en la roca alterada (B) y sin alterar (A), obtenidas de los análisis químicos; los valores de  $g_B$  y  $g_A$  son la densidad específica de la muestra alterada y sin alterar respectivamente;  $f_v$  es el factor de volumen, que determina cuánto ha cambiado el volumen final respecto el inicial; y  $x_i$  es la cantidad total, ganada o perdida, del componente “i”. Gresens (1967) resuelve el conjunto de ecuaciones otorgando valores arbitrarios a  $f_v$  y obtiene con esto valores para  $x_i$ . De esta forma se crean un conjunto de líneas rectas en una gráfica de  $x_i$  vs  $f_v$ . Gresens supone que algunos de estos elementos son inmóviles durante la alteración, por lo que una o varias de estas rectas deben intersectar a la línea horizontal cuyo valor es  $x_i=0$ , para algún  $f_v$  dado. Luego, teniendo conocimiento del proceso que se está llevando a cabo en la alteración, se elige un  $f_v$  de acuerdo con los elementos que se esperarían permanezcan sin cambios en dicho tipo de alteración.

Grant (1986), propone un método simple para obtener la solución a la ecuación de Gresens. La ecuación es reescrita en términos de la masa de la roca alterada ( $M^A$ ) y sin alterar ( $M^0$ ).

$$\Delta M_i = \left[ \left( \frac{M^A}{M^O} \right) C_i^A - C_i^O \right] M^O$$

Donde  $\Delta M_i$  es la pérdida o ganancia de masa de un componente en relación con su valor original. La variable  $M^A$  representa la masa de la roca alterada y  $M^O$  la de la roca sin alterar.  $C_i^A$  y  $C_i^O$  son la concentración del componente “i” en la roca alterada y original respectivamente. Grant reescribe la ecuación de la siguiente forma:

$$C_i^A = \frac{M^O}{M^A} (C_i^O + \Delta C_i)$$

Se obtiene un conjunto de ecuaciones para “N” componentes donde  $M^O/M^A$  tiene un valor constante. Con este método es posible hacer un estudio espacial de la alteración, siempre y cuando se tengan muestras del mismo cuerpo de roca y con diferentes grados de alteración; se analiza la movilidad de los diferentes componentes conforme la distancia al conducto de ascenso de fluidos hidrotermales. Las principales fuentes de error en este método son: (1) por una parte la instrumental, al medir las concentraciones elementales y en el caso de este trabajo también el de las densidades, (2) los errores derivados de la suposición de la inmovilidad de ciertos elementos, (3) los errores inherentes a la suposición de una masa o volumen constante durante la alteración, (4) al calcular la magnitud de la ganancia o pérdida de un elemento si se considera la distancia a la recta, para el caso de la representación gráfica de Grant y (5) la variabilidad geológica que introduce diferencias aleatorias (no predecibles) entre muestras y afloramientos, afectando la varianza de los datos. En la extensa literatura que trata la aplicación de este método en el estudio de la variabilidad elemental no existen reportes de las incertidumbres, esto puede deberse a que al no ser exactamente la misma muestra la fresca y la alterada (lo que sería muy difícil hacer si no fuera en las condiciones controladas de un laboratorio), siempre habrá un grado de incertidumbre que no es posible precisar. Lo que se hace en estos casos es una aproximación de la realidad que nos puede brindar información valiosa sin hay un cuidado en la selección y tratamiento de las muestras.

La ecuación de Gresens para el estudio de la pérdida y la ganancia de elementos, así como del cambio en el volumen en alteraciones metasomáticas, ha sido utilizada en una gran cantidad de estudios alrededor del mundo: sistemas geotérmicos, yacimientos minerales,

zonas de cizalla, migmatitas, paleosuelos, depósitos fumarólicos, entre otros. Entre estos estudios, se encuentran los realizados por Sketchley y Sinclair (1987), que utilizan la ecuación de Gresens para estudiar la movilidad elemental en la mina de oro Erickson en Canadá. Maxeiner y Watters (1992), hicieron un estudio similar en un área de rocas dacíticas alteradas por un fluido hidrotermal de origen marino en el lago Hanson, EUA. Cail y Cline (2001) estudiaron la alteración hidrotermal en el depósito de oro Getchell en Nevada, EUA. Mori *et al.* (2003) describen la transferencia de masa y la interacción fluido-roca en vetas carbonatadas encajonadas en esquistos máficos, en complejo metamórfico de Nishisonogi, al suroeste de Japón. La movilidad de elementos químicos en zonas de cizalla ha sido estudiada en el granito San Cristóbal en Argentina (Bellos y López, 2014). Izaguirre *et al.* (2012) aplican el método Gresens-Grant en el estudio de balance de masas en rocas encajonantes alteradas y vetas de cuarzo del Cinturón de Oro Orogénico Caborca en Sonora, México.

Los análisis llevados a cabo con la ecuación de Gresens-Grant ayudan a determinar cómo la roca original ha variado en volumen y/o masa, y composición química durante su interacción con determinados fluidos. Esto permite a los investigadores estudiar los procesos de alteración, que incluyen: (a) formación de nuevos minerales, (b) cambios en las propiedades físicas y químicas de las rocas, (c) y del fluido, (d) enriquecimiento o empobrecimiento (movilidad) en ciertos elementos y (e) cambios en la porosidad.

#### *1.4. Antecedentes de la zona de estudio*

A principios de los años ochenta del siglo XX se llevaron a cabo estudios exploratorios por parte de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) para encontrar sitios propicios para la explotación de energía geotérmica. Debido a la presencia de manantiales ácidos y a la extensa alteración *pervasiva* (p.e. penetrativa) de las rocas, Acoculco fue señalada como un área con potencial de explotación geotérmica (López-Hernández *et al.*, 2009).

Acoculco ha sido objeto de diversos estudios que incluyen análisis geofísicos (García-Estrada, 1995, 2000; Palma, 1995, los anteriores como reportes internos de la CFE; Lermo *et al.*, 2009; Campos-Enríquez *et al.*, 2003); geológicos (Castillo y De la Cruz, 1986, CFE; Avellán *et al.*, 2018; Sosa-Ceballos *et al.*, 2018 y referencias ahí citadas); de geoquímica de

fluidos (Quinto *et al.*, 1995 y referencias ahí; López-Hernández *et al.*, 2009; Peiffer *et al.*, 2014); de isótopos estables (Polak *et al.*, 1982; Peiffer *et al.*, 2014) y no estables (Verma, 2001); así como de mineralogía de alteración (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997; Viggiano-Guerra *et al.*, 2011; García-Vallès *et al.*, 2015; Canet *et al.*, 2010, 2015).

Como ya se ha mencionado, las primeras exploraciones geológicas en Acoculco se llevaron a cabo por parte de los geólogos de la CFE. Una de las más importantes fue realizada por Castillo y De la Cruz (en Lermo *et al.*, 2009), quienes describieron amplias zonas de alteración hidrotermal acompañadas de fuentes ácidas frías. Polak *et al.* (1982) obtuvieron un valor para la relación  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de 8.5 ( $R/R_{\text{aire}} = 6.2$ ) en un manantial cerca del centro de la caldera; este valor es el más alto reportado en la FVTM, y sugiere una fuente magmática activa (Polak *et al.*, 1982). Posteriormente, se llevaron a cabo investigaciones con el objetivo de determinar el lugar más propicio para la perforación de un pozo exploratorio.

Los estudios realizados incluyeron análisis por el método eléctrico de corriente directa con la configuración Schlumberger (Palma 1987 en López Hernández *et al.*, 2009) y análisis geoquímicos de fluidos termales (Tello-Hinojosa, 1986, 1987 en López Hernández *et al.*, 2009). El primer pozo, nombrado como EAC1, fue perforado en 1994 por la CFE cerca del sitio Los Azufres (Fig. 1), a una profundidad de 1810 m. Un segundo pozo -EAC2- fue excavado en 2008 y alcanzó una profundidad de 1900 m. Los registros de temperatura tomados durante la fase de evaluación, luego de casi 300 horas posterior a la perforación, revelaron temperaturas de fondo de más de 250 °C; así como un gradiente convectivo alto 13.8 °C/100 m (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997).

De acuerdo con López-Hernández *et al.* (2009), las alteraciones y las inclusiones fluidas en muestras (en recortes de núcleos recuperados) del pozo EAC1 sugieren que las rocas sedimentarias del basamento y las rocas volcánicas del complejo donde se ubica la caldera fueron sometidas a dos eventos hidrotermales principales. Los autores proponen que el primer evento ocurrió durante el emplazamiento de la intrusión granítica del Neógeno, y metamorfizó las rocas sedimentarias, dando lugar a mármoles; mientras que el segundo evento ocurrió durante la formación de la caldera Tulancingo y posteriormente la de Acoculco. Sin embargo, Avellán *et al.* (2018) revisaron el mapa geológico regional elaborado por De la Cruz-Martínez y Castillo-Hernández (1986), realizando con mayor

detalle estudios volcánicos y geocronológicos. Los autores no encontraron evidencia de la caldera Tulancingo (32 km de diámetro), descrita en López-Hernández *et al.* (2009) como una caldera de dimensiones mayores donde se ubicaría la caldera más pequeña de Acoculco (18 km de diámetro), siendo, de acuerdo con Avellán *et al.* (2018) la forma y dimensiones de esta (18-16 km) diferentes a las propuestas anteriormente.

Lermo *et al.* (2009) realizaron un monitoreo sísmico sobre la zona de Acoculco durante un periodo de cuatro meses, con el fin de localizar los epicentros y focos de eventos sísmicos, calcular sus magnitudes, determinar mecanismos de falla (simples y compuestos) y correlacionar la sismicidad con las estructuras geológicas locales y regionales. Sin embargo, aunque se sabe que en el área hay sismicidad cortical, durante el tiempo de estudio no se detectaron sismos locales o asociados a un sistema hidrotermal o magmático. Viggiano-Guerra *et al.* (2011) llevaron a cabo estudios petrográficos del segundo pozo (EAC2) y determinaron que el campo geotérmico de Acoculco se encuentra en su etapa hidrotermal final, produciéndose un cambio en el régimen convectivo hacia conductivo.

Canet *et al.* (2010) utilizaron un método estadístico para el procesamiento de los datos obtenidos mediante el espectroscopio de reflectividad infrarrojo de onda corta (SWIR) de los minerales alterados. Estos autores encontraron dos zonas principales de alteración. La más somera se extiende hasta una profundidad de 500-600 m, afectando la mayoría de la secuencia volcánica; en esta se encontró abundante illita de amonio (tobelita) que sugiere una temperatura por arriba de los 200 °C. En la más profunda, que alcanza casi los 1300 m, encontraron un conjunto de minerales de alteración compuesto epidota-calcita-clorita. Muestras superficiales, del sistema hidrotermal, fueron por su parte analizadas mediante SWIR por Canet *et al.* (2015a). Los autores encontraron que el principal mineral de alteración en la zona es el ópalo, que ocurre en asociación con tridimita y anatasa. La caolinita también se encuentra distribuida ampliamente, pero su presencia es mayor en las áreas con manifestaciones superficiales activas. Estas mismas áreas son el único lugar donde se registra la ocurrencia de alunita y amonio-jarosita. Canet *et al.* (2015a) detectaron la ocurrencia de buddingtonita en las mismas zonas que los sulfatos (Canet *et al.*, 2015a).

Canet *et al.* (2015b) desarrollan un modelo 1D para simular la distribución tiempo-profundidad de la temperatura en el campo de Acoculco. De acuerdo con su simulación, la

transición del régimen convectivo al conductivo se dio hace aproximadamente 7000 años. Sin embargo, por dataciones de radiocarbono en la zona de Alcaparrosa se ha determinado que posteriormente a esta fecha ha habido actividad explosiva hidrotermal. Estas manifestaciones se observan en zonas con emisiones de gas y de acuerdo con los autores, ocurren como consecuencia de la baja permeabilidad del sistema y el exceso de energía acumulada Canet *et al.* (2015b).

Estudios de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, de espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido realizados sobre la química y la mineralogía de depósitos de caolín en Acoculco (García-Valles *et al.*, 2015), revelaron que estos presentan baja concentración de Fe y relativamente alta en Zr, Sb y Pb. En los yacimientos de caolín, la caolinita es el principal mineral (alcanzando hasta 90%), pero también se encuentran concentraciones altas (6-40%) de polimorfos de sílice (cuarzo, tridimita y cristobalita); y en menor medida alunita (> 10%). El titanio alcanza valores altos en algunas muestras (2.63% en peso), presentándose principalmente en forma de anatasa. En depósitos de arena sílica en Acoculco se han encontrado muestras hasta con un 5% de TiO<sub>2</sub> (Quiroz Santiago, 2017)

Quinto *et al.* (1995) realizaron estudios geoquímicos de elementos mayores y trazas en diversos manantiales de la caldera –en Los Azufres y Alcaparrosa– y sus alrededores; los autores sugieren que, por sus características químicas y físicas, los manantiales de Los Azufres y Alcaparrosa tienen un origen en una fuente magmática. Peiffer *et al.* (2014) realizaron análisis isotópicos (<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He, δ<sup>13</sup>C, δ<sup>15</sup>N, δD, δ<sup>18</sup>O) y químicos para estudiar el origen de los fluidos (líquidos y gaseosos). Los resultados sugieren una contribución magmática de los gases con características tanto de MORB como de tipo arco. Utilizando el método de la cámara de acumulación se midieron los flujos de gas (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S) emitidos por el sistema a través del suelo de la caldera y su periferia.

Sosa-Ceballos *et al.* (2018) investigaron la relación entre el suministro de calor magmático y la evolución de los magmas. De acuerdo con los autores, el suministro de calor que mantiene activo al sistema magmático proviene probablemente de dos fuentes: de la mezcla magmática o de magmas no relacionados a la suite magmática de la caldera de Acoculco, que se acumulan fuera de los reservorios y los calientan. Asimismo, hacen un

análisis del origen y evolución de los magmas producidos antes, durante y después del colapso.

Avellán *et al.* (2020), llevaron a cabo un estudio detallado de la estratigrafía del complejo de la caldera de Acoculco, utilizando además fechamientos por  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  y  $^{14}\text{C}$ . Sus resultados difieren respecto a los de López-Hernández *et al.* (2009) en la descripción de la secuencia volcánica. Los autores dividen la secuencia de la caldera de Acoculco en 30 unidades volcánicas asociadas a la formación de la caldera, postcaldera y extracaldera (Avellán *et al.*, 2020).

### 1.5. Planteamiento del problema

Durante la alteración por fluidos hidrotermales las rocas sufren procesos que modifican su composición química, mineralógica y textural. Las características fisicoquímicas de estos fluidos, así como de las rocas con las que tienen contacto, y la duración de la interacción son responsables de la movilización de elementos y de la consiguiente formación de minerales secundarios, a partir de los primarios. En el caso de Acoculco se ha estudiado la mineralogía primaria y secundaria en muestras de dos pozos exploratorios perforados por la CFE. Por los conjuntos mineralógicos encontrados, autores como López-Hernández *et al.* (2009) han supuesto la existencia de tres eventos hidrotermales principales a lo largo de la historia hidrotermal de Acoculco. Asimismo, López-Hernández *et al.* (2009), Lorenzo-Pulido *et al.* (2010), Canet *et al.* (2010, 2015), entre otros, han identificado claramente zonas en profundidad con diferentes tipos de alteraciones. Los estudios llevados a cabo en superficie se han limitado casi exclusivamente al uso de equipos como la espectrometría de reflectancia infrarroja de onda corta (SWIR) y en algunos casos la difracción de rayos X (DRX) para la tipificación de las alteraciones. Sin embargo, se desconoce cuál es la huella de los distintos eventos que se han sucedido en este sistema de larga duración. Si bien los eventos recientes pueden enmascarar los eventos pasados, puede haber pistas en las rocas que nos ayuden a interpretar que ha sucedido en el pasado de un sistema. Aún más, pueden ayudarnos a identificar la situación actual de este, por ejemplo, si

este se encuentra sellado (como se piensa que es el caso de Acoculco) o no, así como los procesos previos a este fenómeno.

La clasificación mineralógica de las alteraciones nos ayuda a tipificar los sistemas, a encontrar zonas de descarga y a estudiar las variaciones en las propiedades físicoquímicas del sistema. Sin embargo, la caracterización de la movilidad elemental nos ayuda a estudiar de manera más profunda la interacción fluido-roca, ya que posibilita conocer si los elementos que conforman los minerales secundarios provienen todos de los minerales primarios que había originalmente, si hubo elementos que se tomaron del fluido o elementos que se incorporaron a este y en qué condiciones.

Muchos estudios acerca de la movilidad elemental durante la alteración metasomática, así como un gran número de diagramas de clasificación de rocas alteradas que son utilizados en el estudio de la evolución y caracterización de un sistema geológico, parten de la supuesta inmovilidad de ciertos elementos. Esto se asume especialmente en las partes superiores de los sistemas hidrotermales, donde la temperatura del fluido decrece y las condiciones en general son adecuadas sólo para la movilidad de elementos lábiles. En el presente estudio se cuestiona la fiabilidad de tales suposiciones. En este trabajo se desea dar respuesta a los siguientes interrogantes. ¿Pueden los estudios petrográficos, con ayuda de los mineralógicos y geoquímicos, ayudar a identificar los diversos procesos hidrotermales en el pasado reciente de Acoculco? Si se identifican estos eventos, ¿pueden ayudar a entender la evolución reciente del sistema y brindar información sobre si este se encuentra sellado? ¿Los elementos considerados inmóviles durante procesos de metasomatismo, realmente permanecen así? ¿Cuáles son las condiciones que pueden llevar a su movilidad?

### *1.6. Justificación*

El estudio de las alteraciones hidrotermales en superficie ha sido una herramienta ampliamente utilizada para detectar y caracterizar preliminarmente sistemas geotermales activos o fósiles. Los sistemas geotermales activos pueden ser fuente de energía aprovechable por el ser humano, mientras que los sistemas fósiles pueden ser fuente de minerales y metales económicos. El análisis de la mineralogía secundaria, producto de la alteración hidrotermal,

brinda información sobre las características fisicoquímicas del yacimiento y de los procesos de interacción agua/roca. Ningún sistema geotérmico es idéntico a otro, sin embargo, existen clasificaciones que los agrupan de acuerdo con su temperatura y características termodinámicas; otra alternativa es la clasificación por sus características geológicas o también llamadas *plays* geotermales (Moeck, 2014). La definición de *play* incluye la agrupación de sistemas geotérmicos similares en cuanto a la fuente de calor, permeabilidad de las rocas del yacimiento y el tipo de fluido en relación con un ambiente geológico (Moeck, 2014). En el mundo existen sistemas geotérmicos fáciles de identificar, con manifestaciones evidentes en su superficie (p.e. manantiales termales, suelos vaporizantes, pozas de lodo burbujeantes, fumarolas pozas de agua caliente y géiseres, entre otros). Sin embargo, también existen otros tipos cuyas manifestaciones superficiales no son tan obvias. A este grupo por ejemplo pertenecen los llamados sistemas *kaipohans* en Filipinas, en los cuales se encuentran áreas extensas de emisiones de gases fríos (*mofetas*), asociados a intensas alteraciones argílicas (Bogie *et al.*, 1987). Algunos autores (López-Hernández *et al.*, 2009; Viggiano-Guerra *et al.*, 2011) han comparado Acoculco con los *kaipohans* de Filipinas. Una de las pocas manifestaciones superficiales y más evidentes en Acoculco son las alteraciones hidrotermales, que se presentan en gran parte del centro de la caldera.

Acoculco se ha clasificado como un sistema de baja permeabilidad, sellado por minerales que se depositaron en las fracturas (principalmente sílice y calcita). Por otro lado, se tienen temperaturas altas (~300 °C) a profundidades económicamente rentables (~2 km) y una fuente magmática activa. La necesidad de encontrar nuevas fuentes de energía ha llevado a la búsqueda de sistemas geotérmicos cuyas manifestaciones no sean evidentes, pero que puedan ser explotados. Acoculco es actualmente el parteaguas para el estudio de sistemas de roca seca caliente en el país (CeMIEGeo, 2020). Ya que las alteraciones hidrotermales son de las pocas manifestaciones que se presentan en superficie, su estudio es muy relevante; tanto para entender procesos pasados como presentes. El mapeo de las alteraciones, además, puede indicar si las emanaciones han migrado y la dirección de la migración.

Se han realizado estudios previos de las alteraciones tanto en los testigos de los pozos (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997; López-Hernández *et al.*, 2009; Canet *et al.*, 2010; Canet *et al.*, 2015; Viggiano-Guerra *et al.*, 2011; Lorenzo-Pulido *et al.*, 2010) como en

las muestras superficiales (López-Hernández *et al.*, 2009; Canet et al, 2015). Estos trabajos no han llevado a cabo estudios detallados que incluyan análisis petrográficos y de la evolución paragenética en superficie. Tampoco se cuenta con datos sobre la movilidad elemental que sea característica de las alteraciones identificadas en este sistema. Las rocas superficiales y subsuperficiales a través de la paragénesis de alteración podrían brindar información sobre los procesos acaecidos y sobre las actividades actuales y recientes (a escala geológica) del sistema y sus variaciones hasta llegar al punto en el que pareciera ser un sistema sellado. La movilidad elemental está relacionada principalmente con las condiciones de temperatura, pH, composición del fluido y mineralogía primaria. Por lo tanto, el presente trabajo busca generar información, que pudiera posteriormente ser comparada con las de otros *plays* geotermales similares que se vayan identificando en el país.

### *1.7. Hipótesis*

El estudio de paragénesis de alteración hidrotermal superficial y subsuperficial, apoyado por un análisis cuantitativo de balance de masas, puede constituir una herramienta efectiva para comprender la evolución de un sistema geotérmico y sus procesos geoquímicos. La secuencia de eventos deducida de los análisis petrográficos y mineralógicos ayudará a determinar la secuencia de eventos que llevaron al estado actual del sistema, definido por trabajos previos como posiblemente sellado y con un régimen de transferencia de calor conductivo. Mediante el estudio del balance de masas determinado por la ecuación de Gresens-Grant será posible realizar una caracterización más profunda de cada tipo de alteración indicando qué elementos son ganados o perdidos en la formación de los nuevos minerales de alteración hidrotermal, brindando información valiosa de la labilidad de los elementos en condiciones superficiales y subsuperficiales. Lo anterior dependiente del grado de alteración, fuertemente relacionado con la temperatura y el pH. La información obtenida en este trabajo podrá ser utilizada en el estudio de *plays* geotermales similares y en general contribuirá al conocimiento de las alteraciones hidrotermales características de los depósitos epitermales en México.

## 1.8. Objetivos

### *General*

- Elaborar un modelo conceptual de la alteración hidrotermal (superficial), partiendo de las paragénesis y tomando en cuenta las características de la interacción fluido-roca que permitan explicar la distribución y removilización de los elementos químicos y la consecuente formación de asociaciones de minerales secundarios característicos de cada tipo de alteración para este tipo de *play* geotermal.

### *Particulares*

- Llevar a cabo análisis geoquímicos mediante espectrometría de emisión óptica y de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES e ICP-MS); mineralógicos mediante difracción de rayos X (DRX), reflectancia infrarroja de onda corta (SWIR), microscopio electrónico de barrido (SEM) y microscopio óptico; medidas de densidad, para la fracción muestra tomando en cuenta la porosidad y para la fracción sólida.
- Realizar un análisis de balance de masas con el método de Gresens-Grant, usado para estudiar la movilidad elemental característica de cada tipo de alteración, conforme la distancia a los paleo-conductos de circulación y descarga de fluidos. Investigando las limitaciones del método y utilizando métodos cuantitativos que nos permitan obtener resultados más precisos.
- Caracterizar las asociaciones mineralógicas producto de la alteración hidrotermal en superficie y determinar su evolución paragenética.
- De forma complementaria, analizar muestras de recortes de los núcleos recuperados que nos ayuden a tener una mejor comprensión de lo observado en superficie.

## 2. MARCO GEOLÓGICO

### 2.1. Geología regional

El sistema geotérmico de Acoculco yace en una caldera localizada en la frontera entre los estados de Puebla y de Hidalgo, en la parte centro-oriental de México. El área está asociada a un complejo volcánico emplazado por rocas volcánicas de finales del Neógeno y Cuaternario, pertenecientes al sector oriental de la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM), que sobreyacen a rocas calizas del Cretácico de la Sierra Madre Oriental (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997).

La FVTM cruza México desde el Océano Pacífico hasta el golfo de México, a una latitud aproximada de 19° N. Es un arco volcánico continental de ~1000 km de longitud y entre 80 y 230 km de ancho (Nixon, 1982; Ego y Ansan, 2002; García-Tovar *et al.*, 2015), que cuenta con cerca de 8000 estructuras volcánicas y algunos cuerpos intrusivos (Gómez-Tuena *et al.*, 2007). Ha estado activo desde el Mioceno, con volcanismo importante durante el Plioceno y Cuaternario (Ferrari *et al.*, 2000; Ego y Ansan, 2002). Su formación es, de acuerdo con la teoría más aceptada, resultado de la subducción de las placas de Rivera y de Cocos debajo de la Norteamericana, a lo largo de la Trinchera Mesoamericana (Nixon, 1982; Urrutia-Fucugauchi y Del Castillo, 1977; Ferrari *et al.*, 2000).

Algunos autores (ver García-Palomo *et al.*, 2002 y referencias ahí) sin embargo, han sugerido que la FVTM está relacionada a otros mecanismos, tales como: (a) una zona de rompimiento cortical; a un “*megashear*”; (b) una combinación entre una pluma del manto y la subducción de las placas Rivera y Cocos; o (c) una estructura tipo rift (p.e. Verma, 1999). Estudios petrológicos, que involucran el análisis isotópico del osmio, revelan que el magmatismo de la FVTM conlleva la asimilación de la corteza inferior (García Palomo *et al.*, 2000) combinado con procesos de cristalización fraccionada (Verma, 2001).

La FVTM ha sido dividida principalmente en tres zonas (occidental, central y oriental), de acuerdo con sus características volcánicas, petrológicas y estructurales (Pasquaré *et al.*, 1991). La parte oriental del arco magmático, donde se ubica la zona de estudio, abarca el área entre el sistema de fallas Taxco-San Miguel de Allende y el Golfo de México (Gómez-Tuena *et al.*, 2007). Esta zona del arco presenta una orientación E-O y se

caracteriza por la presencia de estratovolcanes andesítico-dacíticos, conos de escoria, volcanes escudo, domos y calderas, en general pertenecientes a la serie calco-alcalina (García-Palomo *et al.*, 2002).

En su parte oriental, la FVTM se sobrepone con la provincia de la Sierra Madre Oriental (SMO). La SMO es paralela a la margen del Golfo de México y está formada principalmente por rocas sedimentarias del Mesozoico, las cuales sufrieron un intenso plegamiento a principios del Cenozoico durante la orogénesis Laramide (López-Hernández *et al.*, 2009). A finales del Cretácico, una serie de eventos tectónicos compresivos produjeron un conjunto de pliegues y fallas inversas orientadas NO-SE. Posteriormente, una fase extensional produjo fallas normales con la misma dirección, cortando la secuencia sedimentaria (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997). Sobre las rocas sedimentaria sobreyace de manera discordante una secuencia volcánica, cuya mayor antigüedad data del Mioceno (Verma, 2001)

El basamento de rocas sedimentarias marinas Cretácicas no se puede observar dentro de la Caldera de Acoculco, pero se encuentra expuesto a largo de los cañones de Tenexapa y Ajajalpan, cerca de los pueblos de Chignahuapan y Zacatlán (Sosa-Ceballos *et al.*, 2018). Acerca de la caracterización y datación de la secuencia volcánica perteneciente a la región de la FVTM donde se ubica la caldera, se menciona los siguiente: en la región de Apán-Acoculco García-Palomo *et al.* (2002) hicieron fechamientos por K-Ar en la Andesita Apán y la Andesita el Peñón, y arrojaron valores de  $13.4 \pm 0.6$  y  $12.7 \pm 0.6$  Ma, respectivamente; asimismo determinaron que la Andesita basáltica Quetzalapa y la Ignimbrita Matamoros también se formaron durante el Mioceno. Posteriormente, de acuerdo con datos geocronológicos de García-Palomo *et al.* (2002), López-Hernández *et al.* (2009) y Avellán *et al.* (2018) se presenta un hiatus volcánico en el área de  $\sim 7$  Ma.

La secuencia volcánica Acoculco yace discordantemente sobre la Andesita basáltica Quetzalapa, y está cubierta por la Ignimbrita Tecoloquillo y por flujos de lava del Pleistoceno (Ledezma-Guerrero, 1987 en García-Palomo *et al.*, 2002). López-Hernández *et al.* (2009) obtuvieron un fechamiento de  $3.0 \pm 0.3$  Ma (datación por K-Ar) para las secuencias de dacitas, riodacitas e ignimbritas. Los autores proponen que esta secuencia está relacionada

con la formación de una caldera previa a la de Acoculco, que denominaron caldera Tulancingo.

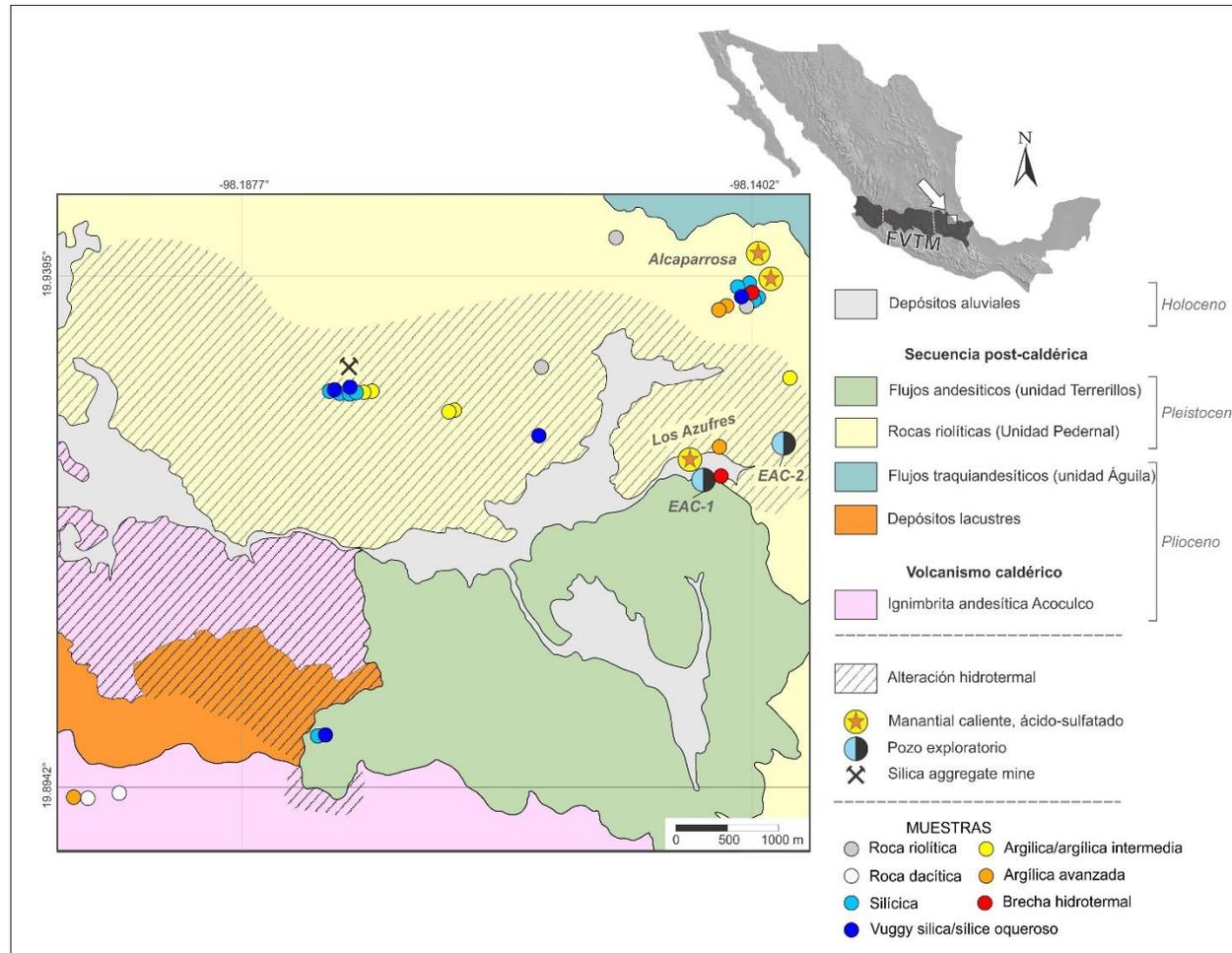


Figura 2. Mapa geológico del centro de la caldera de Acoculco (modificado de Avellán *et al.*, 2019). En el mapa se ilustran las zonas de recolección de las muestras y su tipo de alteración; asimismo, se indican las principales zonas de estudio (Alcaparrosa, Los azufres y la mina Tecnoarcillas de arena sílica) y la ubicación de los pozos exploratorios. El mapa de la República señala la zona donde se ubica la caldera en la FVTM, y se muestran su división entre las zonas occidental, central y oriental

En este periodo se formaron también flujos de lava basáltica, domos riolíticos-dacíticos y flujos piroclásticos ( $2.7 \pm 0.1$  Ma, edades Ar-Ar ; López-Hernández *et al.*, 2009). Estudios geológicos desarrollados en la zona (p.e. López-Hernández *et al.*, 2009 y Avellán *et al.*, 2018) difieren sobre la existencia de la caldera de Tulancingo, y por lo tanto en la fecha de la formación de la caldera de Acoculco. Los autores coinciden, sin embargo, en que la actividad en esta área de la FVTM se reactivó de manera importante hace aproximadamente  $\sim 3$  Ma (García-Palomo *et al.*, 2002; López-Hernández *et al.*, 2009; García-Tovar *et al.*, 2015; Avellán *et al.*, 2018).

Avellán *et al.* (2018 y 2020) definen la cronología de la caldera en cuatro etapas eruptivas: vulcanismo sincalderico, postcalderico temprano, postcalderico tardío y extracaldera. De acuerdo con los autores, la actividad empieza hace  $2.7 \pm 0.2$  Ma con la formación de la ignimbrita andesítica seguida por el colapso del techo de la cámara magmática. Este colapso dio lugar a la formación de la caldera de Acoculco con una dimensión aproximada de 18 x 16 km (Avellán *et al.*, 2018) . El vulcanismo postcaldera temprano lo definen mediante dataciones  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  aproximadamente entre 2.6 y 2.1 Ma y estuvo compuesto principalmente por lava basalto-traquiandecítica y conos de escoria. Durante el vulcanismo postcaldera tardío, definido por Avellán *et al.* (2020) por aquel producido entre 2.0 - 0.016 Ma, se produce vulcanismo riolítico y andesítico en la caldera, que resultó en la formación de domos riolíticos, flujos de lava, conos de escoria y dos ignimbritas, la ignimbrita Piedras Encimadas y la Ignimbrita Tecoloquillo (Avellán *et al.*, 2020).

De acuerdo con López-Hernández *et al.* (2009) la formación de la caldera Acoculco resultó de una erupción ignimbrítica datada en  $1.4 \pm 0.2$  Ma (K-Ar). Alrededor de esta fecha ( $1.3 \pm 0.2$  Ma; datación por  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) se produjo una erupción en el margen este de la caldera que formó la ignimbrita riolítica Piedras Encimadas, que reactivó la fractura anular (López-Hernández *et al.*, 2009). La actividad riolítica continuó con otro evento explosivo que ocurrió alrededor de  $0.8 \pm 0.1$  Ma ( $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ) en el margen sureste de la caldera, produciendo la ignimbrita riolítica Tecoloquillo (García-Palomo *et al.*, 2002; López-Hernández *et al.*, 2009; Avellán *et al.*, 2018 y Avellán *et al.*, 2020).

López-Hernández *et al* (2009) identifican el evento que dio origen a la Formación la Paila con una datación aproximada de  $0.24 \pm 0.04$  Ma, el cual estuvo caracterizado por conos de escoria y la emanación de flujos de lava basálticos y basáltico-andesíticos que cubrieron parcialmente los productos de la caldera. Avellán *et al.* (2018) ligan, además, a la evolución de la caldera el evento volcánico que resultó en el cono de lava basáltico-andesítico de Tulimán ( $63 \pm 9$  ka; datación por  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ), localizado al suroeste del borde de la caldera. La erupción más reciente se produjo al sureste del borde de la caldera, creando el cono de escoria Cuatzitzingo ( $< 16,710 \pm 50$  años; datación por  $^{14}\text{C}$  realizada en un paleosuelo por debajo de la tefra) (Avellán *et al.*, 2020).

Durante el Plioceno se produjo el último evento tectónico regional; se formaron fracturas y fallas normales NE-SO que afectaron la secuencia completa (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997). La región donde yace la caldera está afectada por estructuras NO-SE, NE-SO, E-O y N-S (Avellán *et al.*, 2020); entre ellas se han identificado tres fallas principales: las fallas de Apan-Tlaloc y Chignahuapan (con dirección N-E), y la falla Manzanito (con dirección N-O) (Avellán *et al.*, 2018). El Sistema de fallas NO-SE está representado por varias fallas principales normales y oblicuas (con componente lateral derecho), y fallas menores que se extienden entre 2 y 5 km (Avellán *et al.*, 2020). El Sistema de fallas NNO a NO contiene las estructuras regionales más antiguas, algunas de las cuales siguen la dirección de estructuras más antiguas, relacionadas con la orogenia Laramide (Avellán *et al.*, 2020).

Verma (2001) realizó estudios geoquímicos y de isótopos inestables (Sr-Nd-Pb) en rocas de Aocolco –de composición desde basáltica a riolítica– para determinar el origen del magma. Dicho autor propone que los magmas básicos se formaron por la fusión parcial del manto litosférico ascendente. Posteriormente, estos magmas experimentaron procesos de asimilación y de cristalización fraccionada, lo que produjo las composiciones andesíticas y riolíticas.

Sosa Ceballos *et al.* (2018) realizaron análisis petrográficos, isotópicos (Sr y Nd) y de geoquímica de elementos mayores y traza, con el fin de estudiar el origen de los magmas y los procesos que los modificaron, durante la etapa eruptiva de la caldera de Aocolco. De acuerdo con sus resultados, posterior al colapso de la caldera se modificó el campo de

esfuerzos local y ascendieron magmas peralcalinos producto de la fusión parcial del manto; el origen de estos magmas no está relacionado con el de los magmas calcoalcalinos que dominaron la actividad precaldérica (Sosa Ceballos *et al.*, 2018). Ambos magmas se mezclaron y formaron los domos postcolapso en el borde de la caldera. Posteriormente el magma peralcalino dominó y se formaron los domos postcolapso en el centro de la caldera (Sosa Ceballos *et al.*, 2018).

## 2.2. Sistema geotérmico de Acoculco

Dentro de la caldera, las manifestaciones superficiales de la actividad geotérmica son escasas. La alteración hidrotermal en tobas, brechas y lavas es uno de los rasgos más representativos, extendiéndose por varios kilómetros cuadrados, principalmente en su centro (Canet *et al.*, 2015a). La alteración hidrotermal varía desde sílice oquerosa (cuando se ha producido la lixiviación de la mayoría de los minerales (dejando una macroporosidad característica), silícica (los minerales y matriz han sido remplazados por sílice), argílica avanzada (caracterizada principalmente por alunita, jarosita, polimorfos de sílice y caolinita), argílica intermedia (se identifica principalmente por la presencia de caolinita) y argílica (esmectitas). En el área existen varias minas de caolín (García-Vallès *et al.*, 2015) y de arena sílica, algunas de ellas activas (p.e. la mina de agregados silicatados Tecnoarcillas: Fig. 2).

Otras manifestaciones superficiales en Acoculco consisten en manantiales ácido-sulfatados de baja temperatura, en un rango entre 12 a 25 °C (Peiffer *et al.*, 2009 y referencias ahí) con descarga de gases y burbujeo, en las zonas de Los Azufres y Alcaparrosa (Figs. 2 y 3). El CO<sub>2</sub> es el gas más abundante, con un volumen total del 93 al 98 %. Sin embargo, también se detectan concentraciones variables de H<sub>2</sub>S, He, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> (Tello, 1986 en Quinto *et al.*, 1995). Quinto *et al.* (1995) muestrearon siete manantiales en la región, incluyendo Alcaparrosa, Los Azufres y Chignahuapan. Los autores clasificaron los tipos de agua de acuerdo con su composición química en: sulfatadas y bicarbonatadas.

Tello-Hinojosa, en un reporte interno de la CFE, presenta los resultados de un muestreo de 39 manantiales en la zona, con temperaturas entre 13 y 49 °C (Tello-Hinojosa, 1986 en Viggiano-Guerra *et al.*, 2011). Los manantiales con mayores temperaturas (32 a 49 °C) se encontraron en áreas de descarga que se hallan aproximadamente a 18 km al sureste

del centro de la caldera, en Quetzalapan y Chignahuapan (López-Hernández y Castillo-Hernández, 1997; López-Hernández *et al.*, 2009). El agua en Chignahuapan presentó altos valores de cloruro (118 mg/l) y boro (3.2 mg/l), comparado con otros manantiales de los alrededores (López-Hernández *et al.*, 2009). Este hecho, junto con la presencia de fallas antiguas que conectan ambas zonas, ha sido interpretado como que el manantial caliente de Chignahuapan representa la descarga más lejana hacia la frontera sureste del sistema hidrotermal (López-Hernández *et al.*, 2009).



Figura 3. Manantiales fríos con emanaciones de gases en los Azufres (A y B) y Alcaparrosa (C y D).

Peiffer *et al.* (2014) hicieron mediciones de  $\delta D$  y  $\delta^{18}O$  en manantiales dentro de la caldera (Alcaparrosa y Los Azufres) y en la periferia (Chignahuapan y Jicolapa, al sureste de la caldera; y El Rincón y Quetzalapa al este) y determinaron que el agua es de origen meteórico con gases disueltos de  $CO_2$  y  $H_2S$ . El agua de los manantiales dentro de la caldera se clasificó como calco-sulfatada, con pH ácido para Alcaparrosa y casi neutro para Los Azufres. Tanto en Alcaparrosa como en Los Azufres se detectaron concentraciones significativas de  $H_2S$  (1.85-2.96 mol%). En Alcaparrosa hallaron concentraciones relativamente altas de  $CH_4$  (1.28-2.53 mol%). El flujo de  $CO_2$  más alto reportado fue en Alcaparrosa, con un promedio de  $18 \text{ g m}^{-2}\text{día}^{-1}$ , en algunas zonas de Alcaparrosa y sólo en pocas de los Azufres el promedio fue de  $5543 \text{ g m}^{-2}\text{día}^{-1}$ .

En el área de Alcaparrosa, Canet *et al.* (2015b) encontraron escombros (detritos) de metros de diámetro de rocas volcánicas alteradas, resultado de la actividad hidrotermal. El más reciente de estos eventos dio una datación (obtenida de un horizonte de suelo rico en materia orgánica) de  $680 \pm 65$  años A.P. y produjo montículos cónicos de escombros hidrotermales (Canet *et al.*, 2015b).

En 1995, la CFE perforó el pozo EAC1 ( $19.92121^\circ$  latitud.;  $-98.143236^\circ$  longitud; Fig. 4) en el área de Los Azufres, alcanzando una profundidad de 2000 m por debajo de la superficie. Los primeros 800 m del núcleo extraído están compuestos de roca volcánica (Fig. 5). El resto de este está compuesto por roca sedimentaria, en algunas zonas metamorfoseada a skarn y mármol por diques andesíticos y por el intrusivo granítico, que se observa a partir de los  $\sim 1600$  m de la superficie (López-Hernández *et al.*, 2009). Sosa-Ceballos *et al.* (2018) dataron esta intrusión granítica por  $^{40}Ar/^{39}Ar$  y obtuvieron una edad de  $183 \pm 36$  ka (Sosa-Ceballos *et al.*, 2018).

En el pozo EAC1 se midió una temperatura de  $260^\circ C$  a una profundidad de 1500 m (Viggiano-Guerra *et al.*, 2011). Los registros de temperatura obtenidos durante el periodo de estabilización muestran gradientes correspondientes a un régimen de transferencia de calor conductivo, lo cual indica que la perforación penetró una capa de roca cuasi impermeable (Lorenzo Pulido *et al.*, 2010). Durante pausas que se hicieron a lo largo de la perforación del pozo se fueron tomando registros de temperatura y se detectaron tres zonas anómalas que pudieran estar relacionadas con fenómenos conductivos. Estas anomalías se observaron a las

profundidades de: (a) 300 a 450 m, (b) entre 1200 y 1250 m, y (c) entre 1600 y 1650 m (López-Castillo y Castillo-Hernández, 1997).

En 2008 la CFE perforó un segundo pozo, EAC2 (19.923203° lat.; -98.138533° long.), de 1900 m de profundidad (Fig. 5) y a 500 m al noreste de EAC1. De acuerdo con Viggiano-Guerra *et al.* (2011), los primeros 340 m del núcleo están compuestos por rocas volcánicas, seguidos de ~110 m de calizas lutíticas y hornfels (450 a 1580 m), producidos por graníticos y cuarzomonzonitas (~1580 m) (Viggiano-Guerra *et al.*, 2011). Otros estudios (González-Partida *et al.*, en preparación) señalan que el paquete de rocas volcánicas alcanza hasta los 650 m de profundidad.



Figura 4. Pozo EAC1 perforado por la CFE en 1995 cerca de la zona de los Azufres.

López-Hernández *et al.* (2009) reportan una alteración hidrotermal pervasiva en las rocas volcánicas del núcleo EAC1; particularmente entre 0-200 m y 350-500 m de profundidad. De acuerdo con Canet *et al.* (2010), los primeros 500 o 600 m de roca volcánica presentan alteración pervasiva amonio-argílica de ignimbritas y lavas dacíticas y riodacíticas;

mientras que los restantes 200 m de la secuencia volcánica se desarrolló una zona de alteración con la asociación mineral epidota-calcita-clorita. Viggiano-Guerra *et al.* (2011), por su parte reportan que la alteración hidrotermal en EAC2 se concentra principalmente en los primeros 340 m, donde se observa la alteración pervasiva de ignimbritas riolíticas y lavas dacíticas; los minerales de alteración son principalmente ópalo, pirita, calcita y arcillas.

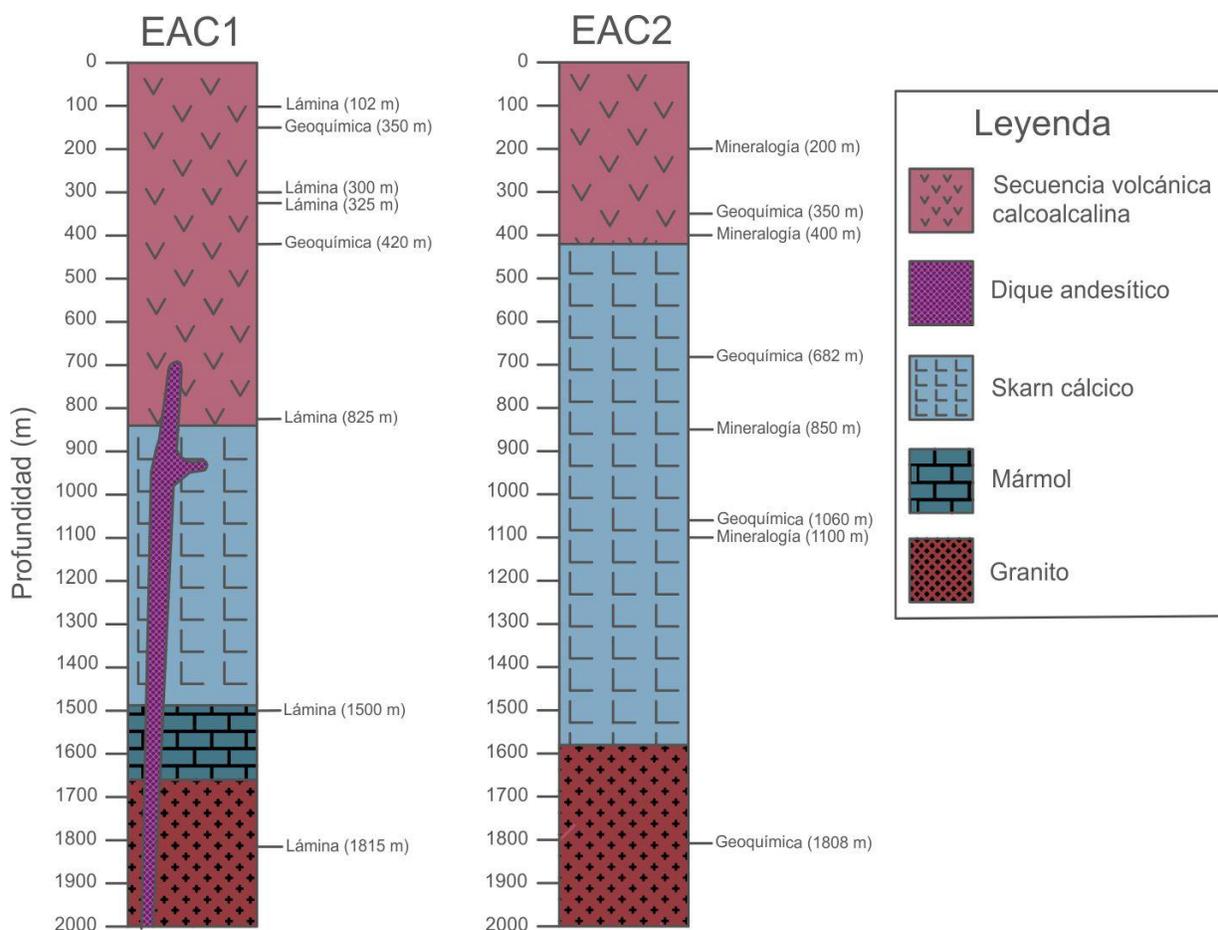


Figura 5. Columnas estratigráficas de los pozos EAC1 y EAC2 (modificados de López-Hernández *et al.*, 2009 y Lorenzo-Pulido *et al.*, 2010. En la imagen se pueden apreciar las profundidades a las que, en el presente trabajo, se realizaron diversos análisis petrográficos. De microscopio electrónico de barrido geoquímico y mineralógicos.

Para calderas que son producto de un colapso, como es el caso de Acoculco, se piensa comúnmente que el sistema geotermal se mantiene activo debido al calor remanente del yacimiento colapsado y/o a los cuerpos intrusivos que proveen la energía necesaria (Sosa-

Ceballos *et al.*, 2018). La deformación posterior al colapso promueve la formación de enjambres de diques y filones por arriba del reservorio colapsado, que en el caso del sistema geotérmico de Acoculco fueron rellenados por material magmático reciente y son la fuente de calor que mantiene el sistema activo (Sosa-Ceballos *et al.*, 2018).

Avellán *et al.* (2020) utilizan los datos aeromagnéticos obtenidos del Servicio Geológico Mexicano y detectan cuatro anomalías magnéticas dentro de la caldera, una en su parte central, otra en la parte suroeste del borde de la caldera, una tercera en la zona centro sur y la cuarta en la parte oeste de Acoculco. Los autores sugieren que estas anomalías pueden estar relacionadas con la presencia de *horsts* y *grabens* a pequeña escala combinados con cuerpos intrusivos someros de composición basáltica e intermedia –los cuales serían la fuente de energía que mantiene al sistema activo– que intrusionan a las calizas cretácicas a profundidades mayores a un kilómetro (Avellán *et al.*, 2020).

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Muestreo

La tarea de muestrear rocas frescas en el área de estudio fue complicada debido a que: (1) presentan grados de meteorización moderados a altos por las condiciones climáticas, clima templado con una temperatura promedio de 12 °C y una precipitación media anual de 700 mm al año (CONAGUA, 2019); y (2) a la intensidad de la alteración hidrotermal.

De acuerdo con el grado de alteración en muestra de mano y de su ubicación con respecto a zonas de actividad hidrotermal antigua y de *mofetas* en el presente, se seleccionaron veintiocho muestras de roca volcánica superficial del centro de la caldera Acoculco. La recolección se hizo en dos diferentes fases: en la primera se tomaron muestras principalmente del centro de la caldera; en la segunda se muestrearon principalmente las zonas de Alcaparrosa, Los azufres y la mina de arena sílica Tecnoarcillas (Figs. 2 y 3). Se eligieron estos sitios por su alto grado de alteración hidrotermal y porque en algunas de ellas (Alcaparrosa y Los Azufres) se observan las manifestaciones activas (manantiales gasohidrotermales). Para este trabajo, se seleccionaron muestras que presentaran diferentes grados de alteración; hasta donde esto pudo ser determinado en muestra de mano en campo. Para el estudio del material de los núcleos, se contaba con seis láminas delgadas del pozo exploratorio EAC1 y esquirlas de ambos núcleos.

#### 3.2. Métodos analíticos cualitativos y semicuantitativos

##### 3.2.1. Petrografía

Las láminas de las muestras recolectadas en la primera salida se realizaron en el laboratorio de Wagner Petrographic, Estados Unidos. El resto de las láminas se elaboró en el laboratorio de preparación de muestras de Petroanálisis Ingeniería S. de R.L. de C.V. Como método de cuantificación petrográfica, para una estimación modal de los distintos componentes de las rocas se utilizó la tabla de Terry y Chilingar (1955). Posteriormente, con la proporción estimada de minerales de cuarzo, feldespatos alcalinos y plagioclasas se

grafican, recalculando los valores a un 100%, en el diagrama ternario superior del diagrama Q-A-P-F (Streckeisen, 1976), utilizando en la hoja de cálculo excel el programa Asistente para la Clasificación Modal de las Rocas Ígneas, Modal v1.0, desarrollado en la Universidad de Granada por Bea et al, (*s.f.*). Las muestras, aún las “frescas”, presentan un grado de alteración por el que es difícil identificar los minerales esenciales.

Para estudiar la paragénesis de alteración, se analizaron veintiocho muestras superficiales y subsuperficiales; así como seis muestras de núcleo del pozo exploratorio EAC1. Las láminas se observaron bajo un microscopio óptico Zeiss (en luz transmitida y reflejada), que cuenta con una cámara digital para obtener imágenes de las muestras, en el Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

### 3.2.2. Mineralogía

Las muestras superficiales/subsuperficiales fueron analizadas mediante espectrometría de reflectancia infrarroja de onda corta (SWIR), usando un equipo portátil LabSpec Pro Spectrophotometer (Analytical Spectral Devices, Inc.) ubicado en el Departamento de Recursos Naturales del Instituto de Geofísica, UNAM. Para el análisis de las muestras no se requirió de ninguna preparación previa. Esta técnica presenta una alta resolución espectral en la determinación de arcillas y otros minerales como carbonatos, sulfatos y sílice opalina, entre otros. En general la espectroscopía de reflectancia de los minerales cubre la región de SWIR del espectro electromagnético, de 1300 a 2500 nm (Canet *et al.*, 2010), que es sensible a los enlaces OH (y catión -OH), H<sub>2</sub>O, SO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub> y NH<sub>4</sub> (Thompson *et al.*, 1999). La identificación de los espectros de absorción de cada mineral se realizó comparando la posición de las longitudes de onda y las formas de los espectros característicos, establecidas en tablas y librerías (Spectral International Inc., 1994; USGS Spectroscopy Lab, Clark *et al.*, 2007).

La técnica de difracción de rayos X (DRX) fue utilizada para determinar las fases mineralógicas de las muestras superficiales/subsuperficiales y de cuatro muestras del núcleo EAC2. Los análisis de DRX se realizaron en el Laboratorio de Difracción de Rayos X, que forma parte del Laboratorio Nacional de geoquímica y Mineralogía (LANGEM), en el

Instituto de Geología, UNAM. Las muestras fueron pulverizadas en un mortero de ágata hasta una malla  $<75 \mu\text{m}$  y posteriormente montada en un soporte de aluminio. Las medidas se hicieron usando un difractómetro EMPYREAN de la marca PANalytical equipado con un filtro de Ni, un tubo Cu, un detector de estado sólido PixCel 3D. La muestra de roca total fue medida sobre un ángulo de  $2\theta$  en un rango de  $5-80^\circ$ , en pasos de  $0.003^\circ$  y un tiempo de integración de 40 s. Las muestras fueron analizadas como preparaciones de polvo orientadas al azar. Para la identificación de fases mineralógicas se utilizó el software HIGHSCORE versión 4.5 y el método de Rietveld implementado en el mismo. Las bases de datos utilizadas fueron ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) y ICDD (International Center for Diffraction Data).

Las láminas delgadas de muestras de roca alterada superficiales/subsuperficiales y las seis láminas del núcleo EAC1 fueron analizadas utilizando una Microsonda Electrónica de Barrido (EPMA, por *Electron Probe Micro Analyzer*) en el Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica, UNAM. El EPMA es un equipo JEOL JXA-8900-R con un sistema EDS (espectroscopia de energía dispersiva) y cinco espectrómetros WDS (espectroscopía de dispersión de longitud de onda). Los análisis se realizaron con un voltaje para acelerar los electrones de 20 kV, una corriente de 20 nA, tamaño de haz de  $1 \mu\text{m}$  y un tiempo de adquisición de 10-30 s. El sistema EDS (análisis semicuantitativo) se utilizó en todas las láminas; lo cual ayudó a identificar fases mineralógicas que no se pueden determinar correctamente en el microscopio petrográfico o a identificar cristales de minerales cuyo tamaño de grano es muy pequeño y/o que se encuentran en bajas concentraciones.

Con microscopía electrónica de barrido (SEM, por scanning electron microscope) se obtuvieron las imágenes. Estas son formadas por un haz de electrones que se hace incidir sobre la lámina delgada, siendo su poder de resolución de 3-6 nm, a diferencia del microscopio óptico moderno que sólo alcanza hasta 200 nm. La imagen no se produce de manera óptica, como en el microscopio óptico; sino que se produce por medio de un detector de electrones retrodispersados y la señal enviada a un tubo de rayos catódicos. En el SEM, es el diámetro del haz lo que determina la resolución. Las interacciones entre la muestra y el haz producen diversos de productos secundarios como: electrones, rayos X, calor y luz;

muchos de los cuales son usados para producir las imágenes de la muestra y datos adicionales. Una muestra para SEM debe ser conductiva; para su análisis se cubre la lámina con una capa delgada de carbono.

### 3.2.3. Geoquímica

Las veintiocho muestras de roca alterada superficiales/subsuperficiales, más las cuatro muestras del pozo EAC1 y dos del EAC2, fueron analizadas para determinar sus concentraciones en elementos mayores y traza en roca total. Los análisis se realizaron en el *Activation Laboratories Ltd.* (Actlabs), en Canadá. Para ello se pulverizaron en un mortero de ágata 5 g de roca, hasta una malla >74 µm, y se mandaron en sus respectivos viales. Las concentraciones elementales fueron obtenidas mediante los métodos de Espectrometría de Emisión Óptica y Espectrometría de Masas por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES e ICP-MS respectivamente, por sus siglas en inglés) (con el código de paquete 4litho; Actlabs Service Guide, 2016).

El último paquete de 10 muestras, correspondientes a las rocas obtenidas en la segunda visita a campo, fueron además analizadas para determinar la concentración de azufre, para lo cual en Actlabs se realizó un proceso adicional de digestión multiácida. El laboratorio utiliza estándares internacionales para la calibración de sus equipos. Para el cálculo de los valores de la exactitud de la medición de elementos mayores se utilizó el material de referencia GBW 07113 (riolita), para el azufre se utilizó el SGR-1b (lutita). Para los elementos trazas se utilizaron diferentes estándares: JR-1 (riolita), SY-4 (sienita) y BIR-1A (basalto). NCS DC70009 (mena de wolframio). La fórmula utilizada para el cálculo de la exactitud es:

$$\% \text{ error} = \left( \frac{|\text{Valor obtenido} - \text{valor certificado}|}{\text{valor certificado}} \right) \times 100$$

El laboratorio realizó tres veces la medición de la concentración de cada elemento. La precisión reportada por el laboratorio es: en elementos mayores, para el caso en que la medición de la concentración sea de 10 veces el límite de detección el valor de la desviación

estándar es de  $\pm 15\%$  o mejor para un nivel de confianza del 95%. Si es de 20 veces el límite de detección, la desviación estándar es de  $\pm 10\%$  o mejor. Para valores de 100 veces el límite de detección, la desviación estándar es de  $\pm 3-5\%$  o mejor. En elementos traza, para el caso en que la medición de la concentración sea de 10 veces el límite de detección el valor de la desviación estándar es de  $\pm 25-30\%$  o mejor. Si es de 20 veces el límite de detección, la desviación estándar es de  $\pm 20\%$  o mejor. Para valores de 100 veces el límite de detección, la desviación estándar es de  $\pm 10\%$  o mejor.

#### 3.2.4. Densidad

La densidad de las rocas alteradas de Acoculco fue calculada por dos métodos diferentes. En el primero se utilizó un picnómetro de helio, para calcular la densidad de la parte sólida de la muestra. El segundo fue mediante el método de la cera, con el que se puede calcular la densidad tomando en cuenta la porosidad del material. El primer método se llevó a cabo en la Unidad de Petrofísica del Centro Mexicano de Innovación en Energía Geotérmica (CeMIEGeo), Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). El equipo usado fue un picnómetro de helio ULTRAPYC 1200e. Para la preparación de las muestras, pequeños especímenes de roca, de alrededor de 2-3 cm, fueron previamente secados durante 24 horas y posteriormente pesados utilizando una balanza analítica. A continuación, los fragmentos se colocaron en un contenedor dentro del picnómetro y se saturó con helio ultrapuro.

El picnómetro calcula el volumen real de los sólidos utilizando el principio de Arquímedes de desplazamiento de fluido (gas) y la ley de Boyle de expansión de gas (Quantachrome Corporation, 2010). El gas (en este caso helio) se usa como el fluido desplazante, penetrando en todos los poros del material. Con el cálculo del volumen e introduciendo como input el peso de la muestra, el equipo calcula la densidad ( $\rho=m/v$ ) real promedio (ya que realiza tres mediciones para cada muestra). La densidad real viene dada por la relación entre el peso de los sólidos y el volumen que estos ocupan (no toma en cuenta la porosidad).

El método de la cera fue usado para obtener la densidad de la roca incluyendo su porosidad; por lo tanto, es siempre menor a la que se obtiene por el método anterior. Los

análisis se realizaron en el mismo laboratorio que los del picnómetro de helio. En este método se calculó primero la densidad de la parafina. Para esto, se calentó la parafina hasta fundirla y en este estado se colocó en un recipiente cilíndrico de dimensiones conocidas que luego fue pesado, con lo que se obtuvo un valor de  $0.8810 \pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ . La densidad de las rocas fue entonces calculada de acuerdo con Crawford (2013). La muestra se seca durante 24 horas y se pesa ( $P_{\text{aire}}$ ). Posteriormente, se calienta parafina en un recipiente y se recubre al espécimen de una capa fina. Luego se pesa en aire ( $P_{\text{aire-cera}}$ ). Finalmente, se introduce en agua y se pesa ( $P_{\text{agua-cera}}$ ); las ecuaciones para el cálculo de la densidad son (Crawford, 2013):

$$V_{\text{muestra-cera}} = (P_{\text{aire-cera}} - P_{\text{agua-cera}})\rho_0$$

Donde,

$V_{\text{muestra-cera}}$ : es el volumen de la muestra con la cubierta de cera.

$\rho_0$ : es la densidad del agua.

$$V_{\text{cubierta-cera}} = \frac{P_{\text{muestra-cera}} - P_{\text{aire}}}{\rho_{\text{cera}}}$$

$V_{\text{cubierta-cera}}$ : es el volumen de cubierta de cera.

$\rho_{\text{cera}}$ : es la densidad de la cera.

$$V = V_{\text{muestra-cera}} - V_{\text{cubierta-cera}}$$

V: volumen de la muestra sin la cubierta de cera.

$$\rho = \frac{P_{\text{aire}}}{V}$$

Los errores se calcularon con la fórmula general de propagación de errores. Para una función  $f(x, y)$ , viene dado en términos de las derivadas parciales:

$$\sigma f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma y^2 + 2 \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \text{COV}_{xy}$$

Si las variables son independientes el valor de la covarianza (COV xy) es cero y entonces la ecuación queda de la forma:

$$\sigma f^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 \sigma x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 \sigma y^2$$

### 3.2.5. Diagrama A-CN-K, TAS, Floyd-Winchester y normalización de tierras raras

El diagrama TAS (*Total Alkali-Silica*, por sus siglas en inglés; Le Maitre *et al.*, 1989), se utilizó con el objetivo de clasificar a las rocas volcánicas menos alteradas. En este diagrama se grafica la concentración de SiO<sub>2</sub> (medida en porcentaje en peso) versus la concentración de Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O (los valores fueron recalculados al 100 % en base anhidra). El Diagrama de Floyd-Winchester (1978) se empleó para la clasificación de rocas volcánicas alteradas, ya que se basa en los valores de cocientes de elementos incompatibles (Nb/Y y Zr/Ti) y generalmente clasificados como inmóviles durante la alteración. El valor del titanio se normaliza a base anhidra y se convierte a ppm.

El software *Microsoft Excel* (2016) fue utilizado para elaborar el diagrama ternario A-CN-K de Nesbitt y Young (1984, 1989), donde se grafican los valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO\*+NaO-K<sub>2</sub>O). En el diagrama se recalculan los valores para que la suma de los porcentajes de los cuatro óxidos sea del 100%. Este diagrama es principalmente usado para estudiar la tendencia en la composición química en rocas alteradas por intemperismo. Sin embargo, hay autores como Pirajno (2009) que lo han aplicado al estudio de las alteraciones hidrotermales en rocas. El valor de CaO\* representa el contenido de CaO incorporado únicamente en la fracción silicatada (haciendo una corrección para el contenido de Ca asociados con los carbonatos y los fosfatos). Pero en este caso, de acuerdo con los minerales hallados en las muestras, CaO\* es igual a CaO. Se hizo un diagrama para las muestras de La Mina y otro para Alcaparrosa.

Las tierras raras (REE por sus siglas en inglés) comprenden los elementos trazas con números atómicos entre 57 y 71. Los lantánidos (los elementos lantano-lutecio, La-Lu) tienen propiedades que se relacionan fuertemente; todos ellos son trivalentes (+3), aunque algunos de ellos también pueden presentar estados de oxidación +2 y +4 (Voncken, 2015). En sistemas magmáticos, los REE son generalmente litófilos; asimismo se les considera “elementos incompatibles”, debido a que presentan un radio iónico grande (Voncken, 2015). Las similitudes químicas de los REE los hacen únicos, y esto puede ocasionar que sea relativamente difícil separarlos unos de otros. Sin embargo, en general se presentan diferencias entre las tierras raras ligeras (LREE, por sus siglas en inglés) que comprenden

del La al Gd y las tierras raras pesadas (HREE, por sus siglas en inglés), que abarcan del Tb al Lu (Atwood, 2012), aunque estos intervalos pueden variar para diferentes autores debido a una tercera clasificación “tierras raras medias”, que en general no se utiliza. Su concentración en las rocas generalmente se normaliza a un estándar de referencia (Rollinson, 1993). Comúnmente para la estandarización han sido utilizadas los meteoritos condritos, porque se piensa que son muestras relativamente sin fraccionamiento del sistema solar en sus inicios (Rollinson, 1993). Algunos autores utilizan una muestra en particular para la normalización de las REE, seleccionada de un conjunto muestreado, generalmente la menos alterada, como una forma de estudiar el cambio relativo en sus concentraciones. Para estudiar el comportamiento de la variación de las concentraciones de los elementos de las REE se utiliza el diagrama Masuda-Coryell, en el que se grafican los valores normalizados de las concentraciones de estos elementos. En este trabajo, para la normalización de los datos se utilizan los valores para la condrita reportados por McDonough y Sun (1995) y los valores para el manto primitivo de McDonough (1991). Como complemento, los datos se normalizan también tomando en cuenta los valores de las rocas menos alteradas AC-51 y AC-19B.

### 3.2.6. Estadística

El análisis estadístico se realizó en un conjunto de datos de 25 muestras comprendiendo 31 variables (8 elementos mayores y 23 trazas). Los análisis de cálculo de la matriz de correlación y de clúster de jerarquías se hicieron sólo con los elementos cuyas concentraciones estaban por arriba del límite de detección en todas las muestras de roca. La matriz de correlación se calculó con el fin de estudiar la relación lineal entre elementos. Para calcular la matriz de correlación, se utilizó el método de correlación lineal de Pearson. Los coeficientes de correlación ( $r$ ) entre elementos (mayores y trazas) varían entre -1 y 1; siendo que en tanto el valor de  $r$  es más cercano a estos límites la relación positiva (relación lineal perfecta cuando  $r = 1$ ) o negativa (relación lineal perfecta opuesta cuando  $r = -1$ ) entre ellos es más alta, mientras que si el valor de  $r$  se acerca a 0 la correlación disminuye. Los cálculos se realizaron con el software analítico *STATISTICA (StatSoft.Statistica.v10)*. Con base en la correlación del coeficiente lineal entre los elementos mayores y trazas se construyó un diagrama de clúster de jerarquías (dendrograma), el cual asocia a las muestras en diferentes

grupos con características similares. Para el análisis clúster se tomaron en cuenta las características químicas (valores de elementos mayores y traza) que describen a cada individuo (muestra de roca, excepto por las brechas AC-01 y AC-10A) como referencia para establecer las agrupaciones. El dendrograma se construye a partir de un método jerárquico aglomerativo. Se usó, para un total de 28 muestras, el método de la distancia mínima o similitud máxima (*single linkage*, en inglés), que considera que la distancia o similitud entre dos clústeres viene dada por la distancia mínima entre sus componentes (Gallardo, 2018). Antes del agrupamiento se tiene que determinar la matriz de distancia que indica la distancia entre cada punto de datos usando una función de distancia (Perceptive Analytics, 2017); en este caso se usó la distancia Euclidiana.

### 3.2.7. Balance de masas con la ecuación Gresens-Grant

Gresens propone una serie de ecuaciones para el estudio del cambio en el volumen y la composición química de las rocas en su interacción con los fluidos hidrotermales. Analiza la relación volumen-composición de una roca alterada en relación con su contraparte sin alterar, mediante la fórmula:

$$a \left[ f_v \left( \frac{g_B}{g_A} \right) c_i^B - c_i^A \right] = x_i ,$$

Para resolver las  $n$  ecuaciones ( $i = n$ ) es necesario conocer la composición química de las muestras y la densidad específica o la densidad. En este caso, " $a$ " es la cantidad en gramos de la muestra sin alterar que se analiza;  $c_i^B$  y  $c_i^A$  son las concentraciones del componente " $i$ " en la roca alterada (B) y sin alterar (A), obtenidas de los análisis químicos; los valores de  $g_B$  y  $g_A$  son la densidad específica de la muestra alterada y sin alterar, respectivamente;  $f_v$  es el factor de volumen, que determina cuánto ha cambiado el volumen final respecto el inicial; y  $x_i$  es la cantidad total, ganada o perdida, del componente " $i$ ".

Los valores de  $a$ ,  $c_i^B$ ,  $c_i^A$ ,  $g_B$  y  $g_A$  se obtienen con métodos analíticos. Sin embargo, la ecuación sigue teniendo dos incógnitas  $f_v$  y  $x_i$ ; por lo que para que se pueda resolver es necesario hacer alguna suposición que permita que el problema se reduzca a determinar sólo

el valor de una de las variables. Estas suposiciones pueden ser que: (1) durante el proceso de metasomatismo el volumen de la roca no cambió, por lo que el valor de  $f_v$  es 1; (2) que la concentración del componente “ $i$ ” permaneció constante, por lo que  $x_i$  es cero. La elección de cualquiera de estas suposiciones tiene que estar justificada; para ello es necesario tener una idea de los procesos que se llevan a cabo en los diferentes tipos de alteraciones. Los análisis petrográficos, de difracción, SEM y SWIR, pueden ayudar a conocer estos procesos.

Grant (1986), propone un método simple para obtener la solución a la ecuación de Gresens. La ecuación es reescrita en términos de la masa de la roca alterada ( $M^A$ ) y sin alterar ( $M^O$ ).

$$\Delta M_i = \left[ \left( \frac{M^A}{M^O} \right) C_i^A - C_i^O \right] M^O$$

Donde  $\Delta M_i$  es la pérdida o ganancia de masa de un componente en relación con su valor original. La variable  $M^A$  representa la masa de la roca alterada y  $M^O$  la de la roca sin alterar.  $C_i^A$  y  $C_i^O$  son la concentración del componente “ $i$ ” en la roca alterada y original respectivamente. Esta última ecuación es posible reacomodarla para obtener una relación lineal entre  $C_i^A$  y  $C_i^O$ .

$$C_i^A = \frac{M^O}{M^A} (C_i^O + \Delta C_i)$$

De la misma forma que la ecuación originalmente propuesta por Gresens, se obtiene un conjunto de ecuaciones para “ $n$ ” componentes donde  $M^O/M^A$  tiene un valor constante. Grant (1986) propone un método gráfico diferente de solución. En este método se grafican los valores de  $C_i^A$  contra  $C_i^O$ . Posteriormente se aplica una regresión lineal por mínimos cuadrados y se obtiene la recta que mejor ajusta a los datos. De esta manera es posible obtener una isocona, que será una línea recta que pasa por el origen y estará definida por los componentes inmóviles para los cuales  $\Delta C_i$  es cero; siendo  $M^O/M^A$  la pendiente de la recta. Sin embargo, con este último método hay que tener cuidado, ya que los componentes que están relacionados entre sí, es decir aquellos que cuando uno se incrementa o disminuye el otro también, porque puede ser que la isocona pase equivocadamente sobre o cerca de ellos aun cuando no son inmóviles. La pendiente de la recta brinda información sobre el aumento

o la disminución en la masa de la roca alterada respecto a la original. Asimismo, el aumento o disminución en la concentración de un elemento, depende de en qué lado de la isocona se grafique cada punto y de su distancia a esta. Cuanto más cerca, menos la variación de ese componente respecto a la roca original. Sin embargo, hay que tener cuidado con los componentes que se encuentren en bajas concentraciones y se grafiquen cerca del origen, ya que es más probable que aparezcan cercanos a la isocona, aun cuando su concentración pudo haber variado de manera significativa.

Debido al número de variables que podemos conocer mediante mediciones directas, para resolver el conjunto de ecuaciones, como ya se mencionó, se tienen que partir de alguna de las siguientes suposiciones: de que existen elementos que permanecen inmóviles durante la alteración, que el volumen permanece constante o que la masa permanece constante. En la mayoría de los trabajos se obtiene un valor empírico del cambio de la masa al obtener una recta con el método de mínimos cuadrados. Sin embargo, no creemos que sea el método más confiable en este caso. Las concentraciones se presentan en partes por millón y esto lleva a que haya elementos que pareciera que son inmóviles ya que se encuentran cerca del origen (con concentraciones muy pequeñas) de la recta, mientras que los elementos con concentraciones muy altas pueden resultar también en interpretaciones erróneas

$$\frac{\Delta C_i}{C_i^O} = \left(\frac{\rho^A}{\rho^O}\right) \left(\frac{C_i^A}{C_i^O}\right) - 1$$

La ecuación Gresens-Grant se utilizó en dos áreas para estudiar la movilidad elemental durante la alteración hidrotermal. Estas áreas son: (1) el área de La Mina, que cubre las muestras tomadas en la mina Tecnoarcillas y la AC-19B como muestra menos alterada; (2) el área de Alcaparrosa, donde las muestras menos alteradas son AC-51 y AC-17-22 (esta última más intemperizada que la primera). Estos transectos se eligieron por sus altos grados de alteración, por lo que son zonas en las que hubo circulación intensa de fluido hidrotermal. Aunque no es posible asegurar que todas las rocas pertenezcan a la misma unidad litológica, por las alteraciones que en muchos casos imposibilitan su clasificación, suponemos que al menos todas ellas son originalmente (previo a la alteración) de composición riolítica. Dicha suposición parte de los resultados petrográficos y mineralógicos de las rocas menos alteradas,

del diagrama de clasificación TAS, de los valores de los cocientes elementales y del mapa geológico realizado por Avellán *et al.* (2019). Debido a lo anterior, partimos de que es posible aplicar la ecuación de balance de masas a dos clústeres de rocas, asumiendo que las pocas rocas frescas recolectadas son representativas del resto, previo a la alteración hidrotermal.

Aunque únicamente se tomaron dos transectos para el análisis de movilidad elemental, se observaron en afloramientos expuestos en varias minas inactivas, donde en el pasado hubo conductos de descarga de fluidos hidrotermales, que presentan la misma distribución de la alteración; esta distribución es producto de condiciones similares a las que se estudiaron, por lo que en las zonas de la caldera donde se identifiquen estas características, la movilidad elemental debería ser semejante a las estudiadas en la caldera.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. Mineralogía de alteración hidrotermal

#### 4.1.1. Alteraciones superficiales

Con ayuda de los mapas geológicos de la zona (Avellán *et al.*, 2019), la clasificación geoquímica de las rocas y utilizando herramientas como los microscopios óptico y electrónico, se pudo determinar que las muestras “frescas” recolectadas son de composición riolítica y dacítica (Figs. 2, 6, 7 y 8). Las muestras presentan, sin embargo, un grado de intemperismo que complica la clasificación de sus componentes, algunos minerales han sido alterados al punto en que han perdido algunas de sus propiedades ópticas (p.e. color, extinción, pleocroísmo), y a menudo ni el maclado es posible distinguir en las plagioclasas y feldespatos alcalinos, lo cual dificulta un conteo modal. Se realizó una clasificación por estimación visual, de acuerdo con la tabla de Terry y Chilingar (1955). Con ayuda de las herramientas expuestas previamente se determinó que el primer grupo de rocas “frescas” recolectadas cerca de Alcaparrosa y de la cantera Tecnoarcillas (Fig. 2) son riolitas con un contenido modal aproximado de 10% de cristales. Estos se componen principalmente por plagioclasa (3%), feldespatos alcalinos (2%) –cuyos tamaños varían, en la mayoría de los casos, entre 2 mm y 100  $\mu\text{m}$ – y cuarzo (2%), seguido por biotita (1%), anfíbol (1%) y minerales opacos (1%) –óxidos de hierro, ilmenita y ¿titanomagnetita?–, soportados en una matriz vítrea (Figs. 7-C, D, E y F; Fig. 6; Tabla 1). El segundo grupo, recolectado hacia el suroeste de la caldera, está compuesto por lavas dacíticas que presentan una textura porfídica (los cristales más grandes alcanzan entre 100 y 400  $\mu\text{m}$ ), y están conformadas principalmente por plagioclasas (5%), seguido de cuarzo (2%), óxidos de Ti-Fe (2%), anfíbol y piroxeno (1%) en una matriz cristalina compuesta principalmente por microcristales de plagioclasa (Fig. 8; Tabla 1).

La composición mineralógica y textural de las muestras alteradas de Acoculco revela que estas han sido expuestas a diversos eventos hidrotermales, por lo cual puede presentarse una sobreimpresión haciendo complicado determinar o clasificar a qué tipo de alteración en específico pertenece el conjunto mineralógico resultante. Como ya se mencionó

anteriormente en los apartados de estudios previos de la zona, la alteración hidrotermal afecta un área extensa del centro de la caldera (Fig. 2).

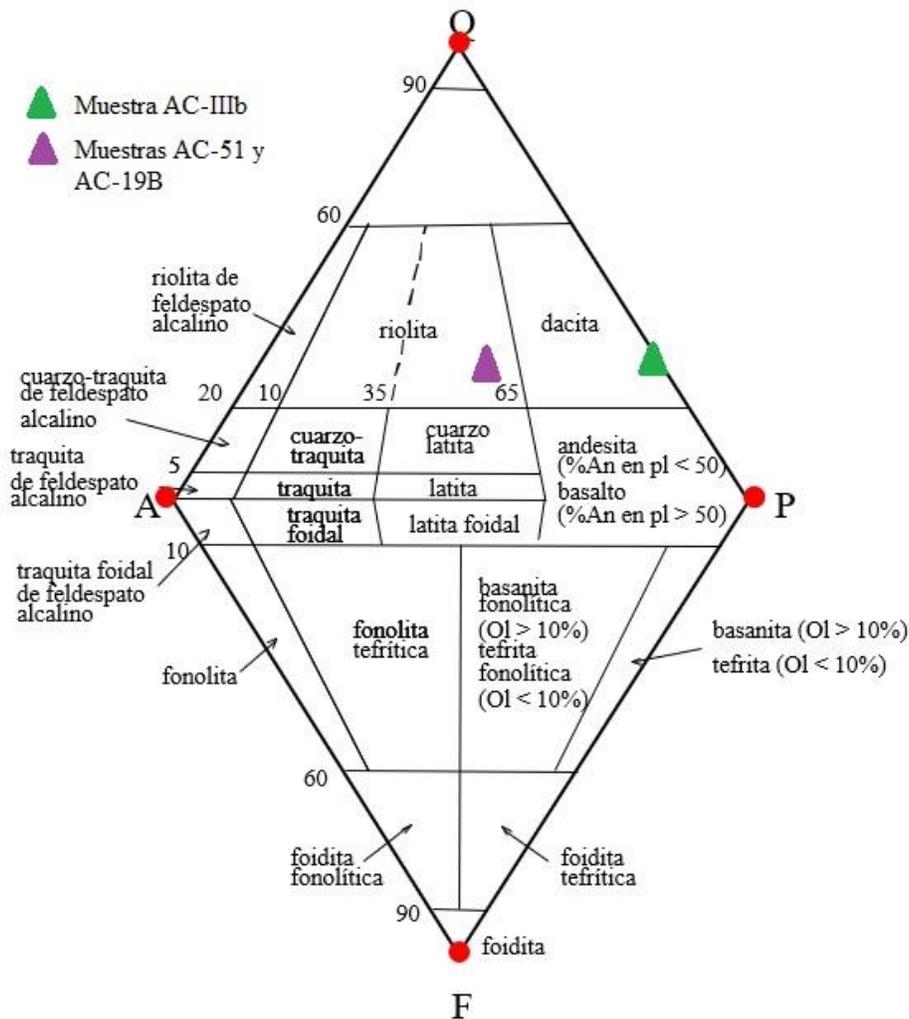


Figura 6. Clasificación modal de rocas volcánicas "frescas" del centro de la caldera de Acoculco en el diagrama Q-A-P-F (Streckeisen, 1976). El triángulo morado representa a las muestras AC-19B y AC-51, y el triángulo verde a AC-IIIb.

Basándonos en el criterio de clasificación de Thompson y Thompson (1998) acerca del conjunto de minerales secundarios que caracterizan cada tipo de alteración, así como en la textura de las muestras, se determinó que las alteraciones hidrotermales presentes en Acoculco son del tipo: a) sílice oquerosa (*vuggy silica*), b) silícica, c) argílica avanzada, d) argílica intermedia y e) argílica. En Acoculco, la alteración sílice oquerosa ocurre en el núcleo de zonas de descarga. Esta alteración se forma generalmente por la interacción de las rocas con fluidos ácidos ( $\text{pH} < 2$ ) (Thompson y Thompson, 1998). Es el resultado de la

lixiviación de la mayoría de los componentes de la roca, lo que provoca que presente una gran cantidad de oquedades (Figs. 8-A y B). La lixiviación se puede producir hasta el punto de que no sea posible distinguir casi ningún relicto de su protolito (Fig. 9-C). Los minerales primarios que perduran después de la lixiviación son principalmente cristales de cuarzo. Las muestras están casi totalmente reemplazadas por sílice, principalmente como calcedonia (Fig. 10) y ópalo (Fig. 9-D). Localmente, en ciertas muestras (Tabla 1 y 2) también se observan minerales secundarios como barita, y pirita depositados en las oquedades y en la matriz.

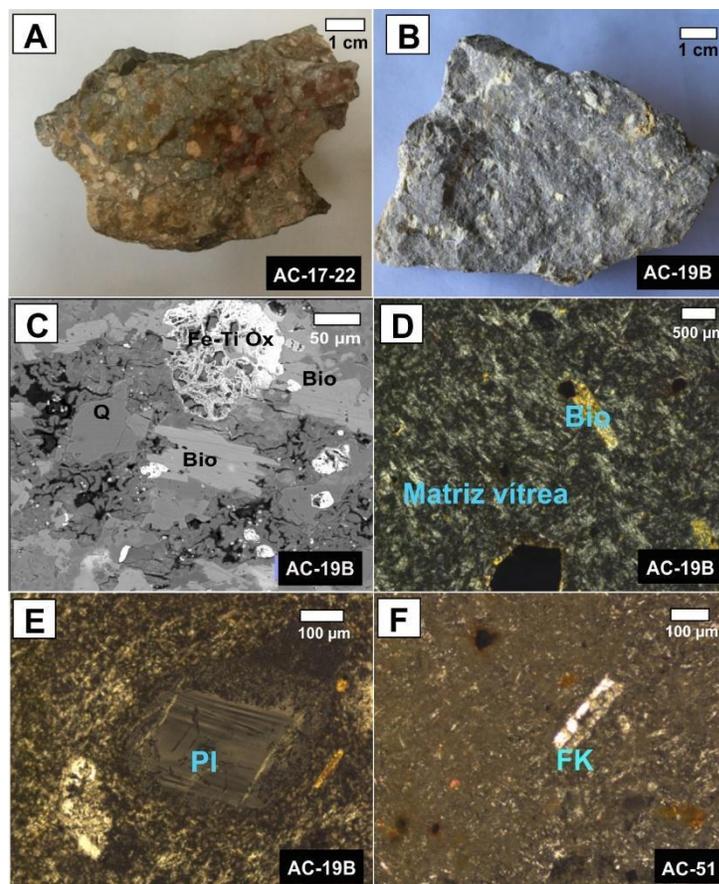


Figura 7. Imágenes de muestras de rocas “frescas” o menos alteradas (los recuadros negros indican la clave de la muestra), de composición riolítica. **A** y **B**, muestras de mano. **C**, imagen de microscopio electrónico (electrones retrodispersados). **D**, **E** y **F**, imágenes tomadas con nícoles cruzados en microscopio óptico. Abreviaturas: Q-cuarzo; Bio-biotita; Fe-Ti-Ox-óxidos de hierro y titanio; Pl-plagioclasa; Fk-feldespatos potásico.

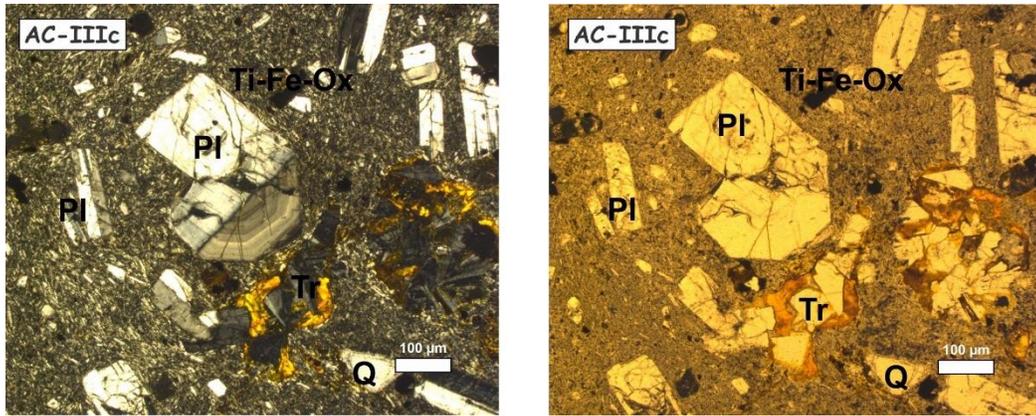


Figura 8. Lava dacítica con textura afanítica, bajo luz transmitida con nícoles cruzados (izquierda) y nícoles paralelos (derecha). Abreviaturas: Q-cuarzo; Pl-plagioclasa; Tr-tridimita (SEM). Los microlitos son cristales de plagioclasa y los cristales opacos son óxidos de hierro y titanio (SEM), El mineral amarillento alrededor de las tridimitas es un mineral con Fe y por sus características, semejantes a las de la muestra AC-10B se trata probablemente de goethita intersticial producto del intemperismo.

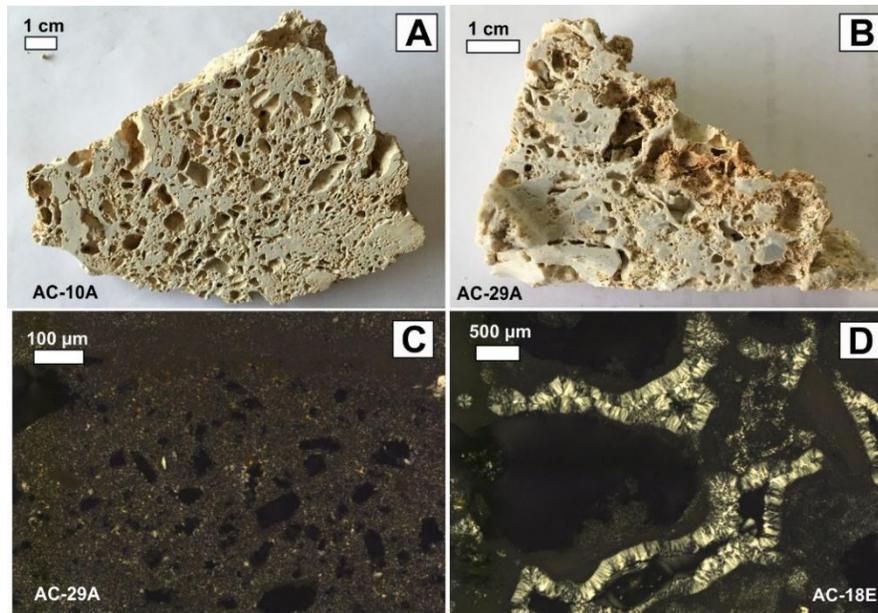


Figura 9. Alteración sílice oquerosa. A y B, muestras de mano. C y D, imágenes tomadas en microscopio óptico con nícoles cruzados. En las imágenes A y B se aprecia la lixiviación y formación de porosidad secundaria. En la imagen C se observa la presencia de “fantasmas” de cristales, debido a la lixiviación; mientras que en D se observa la formación de calcedonia en vetillas y tapizando las oquedades.

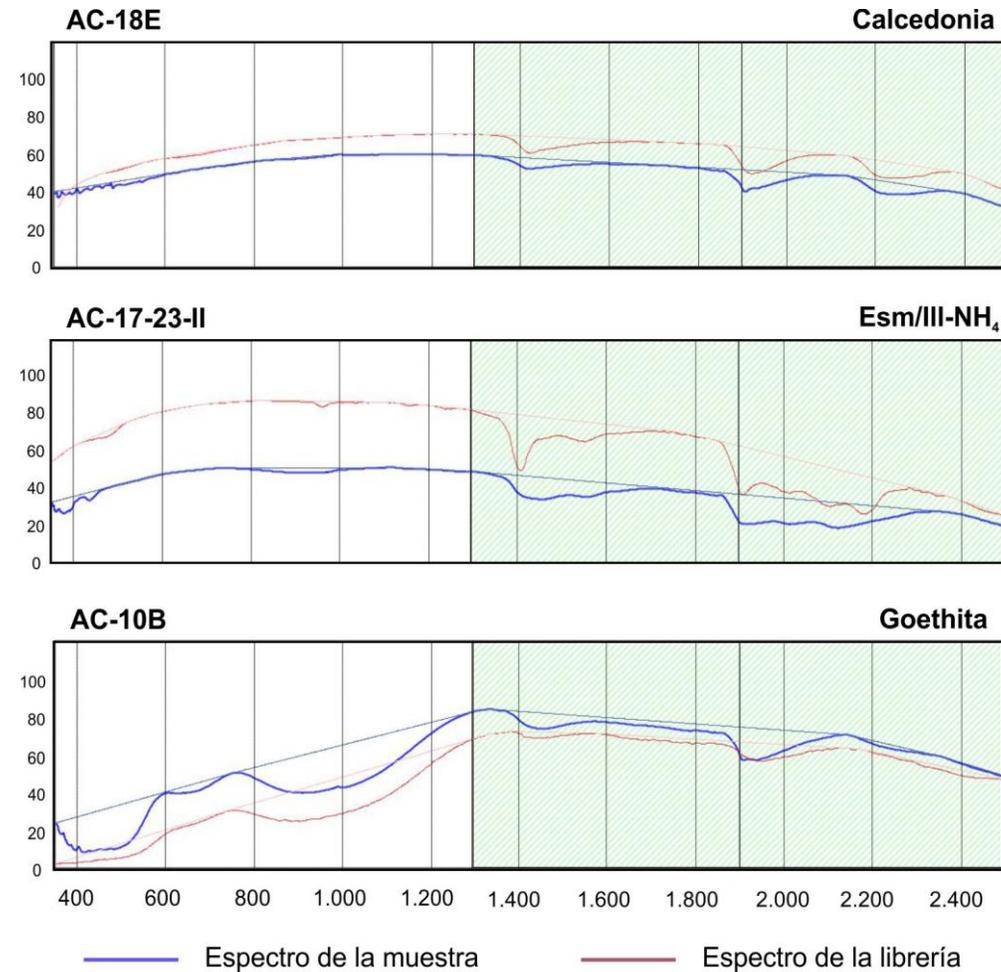


Figura 10. Espectros obtenidos con el método VIS-NIR-SWIR (región visible - cerca del infrarrojo - infrarrojo de onda corta) que abarca de los 350 a 2500 nm. La SWIR es la región que está rellena de azul claro.

La asociación mineralógica característica de la alteración silícica es similar a la de la sílice oquerosa (*vuggy sílica*); sin embargo, sí presentan cierta diferencia, principalmente textural y en la proporción de los minerales secundarios (Tabla 1). En la alteración silícica se observan bajo microscopio pseudomorfos, mientras que en la sílice oquerosa la mayoría de los cristales han sido lixiviados. Las muestras de mano presentan una textura masiva y homogénea (Figs. 11-A, B y C), y bajo microscopio óptico se observan fantasmas de cristales rellenos de SiO<sub>2</sub> (Fig. 11-E). En algunas muestras la alteración silícica es selectiva y se detecta también la presencia de arcillas en pseudomorfos y en la matriz (Fig. 11-D).

La alteración silícica se extiende en el centro de la caldera (Canet *et al.*, 2015a), envolviendo a las alteraciones oquerosas en los sitios gasohidrotermales de Los Azufres y Alcaparrosa; están particularmente expuestas en minas de agregados de sílice y caolín (activas e inactivas) que se encuentran dispersas en el área. La mayoría de los minerales primarios y de la matriz vítrea han sido reemplazados por polimorfos de sílice (cristobalita y tridimita), ópalo y microcristales de cuarzo (Fig. 11-F, G y H). Como productos de alteración se encuentran en cantidades subordinadas cristales de anatasa, alunita, buddingtonita, barita y caolinita; determinados mediante DRX, SWIR y SEM (Fig. 11-I; Tabla 2).

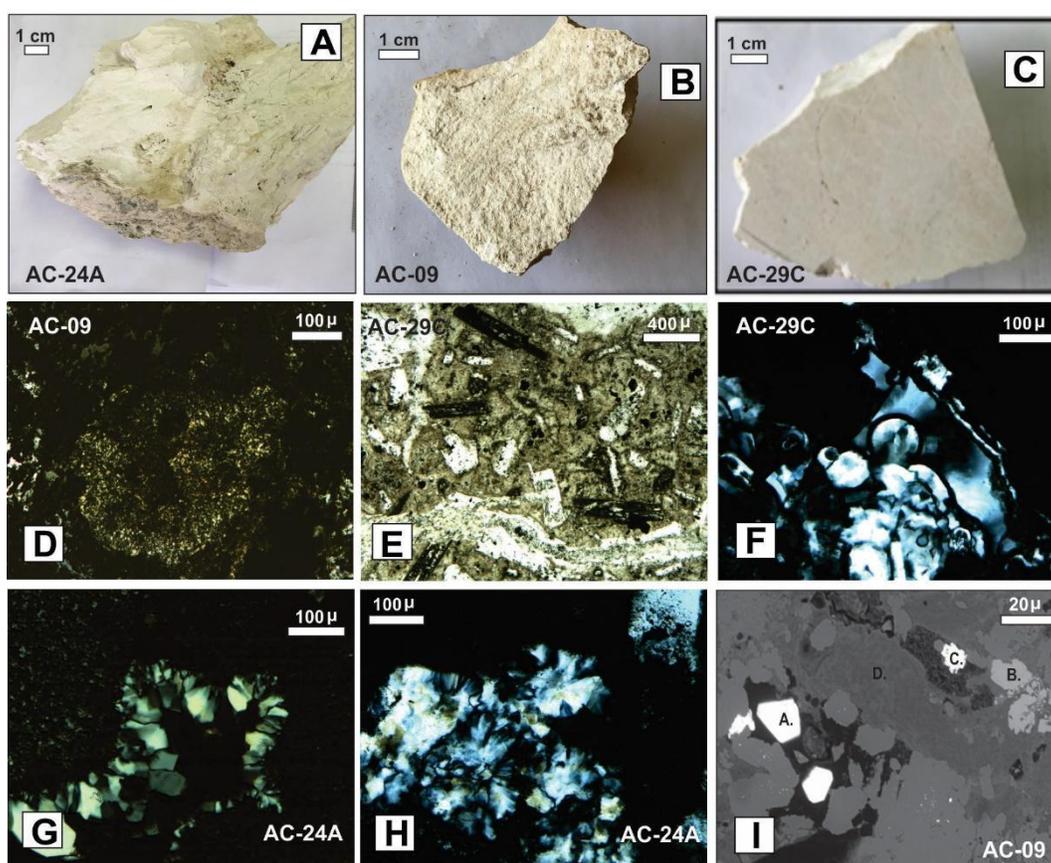


Figura 11. **A, B** y **C**, fragmentos de rocas silicificadas. **D-H** imágenes tomadas con microscopio óptico. **D**, imagen de arcilla (¿Illita/esmectita?, SWIR); **E**, pseudomorfos rellenos de sílice; **F, G** y **H**, cuarzo secundario relleno de cavidades. Imagen **I**, tomada con el microscopio electrónico, **A** y **C** son cristales de barita, **B** es un mineral de titanio, posiblemente anatasa, **D** es arcilla con cuarzo, y la zona gris clara es principalmente sílice.

Tabla 1. Composición mineralógica de las alteraciones hidrotermales de Acoculco

# Muestra	Descripción <sup>a</sup>	Minerales identificados		
		DRX	SWIR	SEM-EDS
<u>Muestras Superficiales</u>				
AC-01	Brecha hidrotermal	s.d.	Op	Op, Alu, Bar, Fk, Pir, ¿Arc?
AC-02	Argílica avanzada con fracturas hidráulicas	Op, Crt/Trd, Alu, ¿Cao?	Alu	Alu, Op
AC-07	Argílica avanzada	Qz, Op, Trd, Alu	Alu	Alu, ¿Jrs?, Fe-Ti-Ox
AC-08C	Argílica avanzada con fracturas hidráulicas	Crt/¿Trd?, Alu, Ill/¿Esm?	Alu	Alu, Ana, Op, Bar, ¿Arc?
AC-09	Silícica/argílica, con fracturas hidráulicas	s.d.	Ill/Esm?	Op, Bar, Ti-Ox, ¿Arc?
AC-10A	Vuggy silica	s.d.	s.d.	Op, Zr, Bar, Ti-Ox, ¿Cao?
AC-10B	Brecha hidrotermal	Qz, ¿Cao?	Op	Op, Fe-Ti-Ox, Cin, Bar, Pir
AC-14	Roca riolítica intemperizada	Qz	Fk, Pl, Zr, Goe	Fe-Ti-Ox, ¿Arc?
AC-18E	Vuggy silica	Crt/Trd, Op, ¿Esm?	Op, Cdn	Op, Pir, Zr, Bar, Cin, Fe-Ti-Ox
AC-19B	Roca riolítica intemperizada	Pl, Qz, Trid, ¿Esm?	s.d.	Qz, Fk, Pl, Fe-Ti-Ox, Bio, Anf
AC-21A	Argílica intermedia	Cao, ¿Esm?	Cao, Op	Fe-Ti-Ox, ¿Arc?
AC-24A	Silícica	Qz, Ana, ¿Esm?	Op	Op, ¿Gal?
AC-29A	Vuggy silica	Qz, Ana, ¿Esm?	Op	Op, Pir, Zr, Fe-Ti-Ox, ¿Gal?, ¿Arc?
AC-29C	Silícica	s.d.	s.d.	Op
AC-51	Roca riolítica intemperizada	s.d.	s.d.	Qz, Pl, Fk, Fe-Ti-Ox, Bio, Anf
AC-IIIa	Argílica avanzada	Op, Alu, Crt, Cao, Yeso	s.d.	s.d.
AC-IIIb	Roca dacítica intemperizada	s.d.	s.d.	Op, Pl, Bar, Anf, Ox-Fe
AC-IIIc	Roca dacítica intemperizada	s.d.	s.d.	Pl, Fk, Anf, ¿Prx?
AC-17-2-I	Silícica/argílica avanzada	Qz, Ana, Budd, Alu	Op, Cdn, zeolita	Op, Ti-Ox, Pir
AC-17-2-II	Silícica	Qz, Trd, Budd Op	Op	Op, Pir
AC-17-2-III	Silícica	Qz, Trd/Crt, Ana, Op	Op	Op
AC-17-3	Silícica/argílica avanzada	Qz, Ana, Budd, Alu	Op	Op, Ti-Ox
AC-17-6	Silícica	Qz, Trd/Crt, Op	Op, Esm	Op, Bar, Ti-Ox
AC-17-7	Argílica intermedia	Qz, Budd, Cao, Ill/Esm	Esm-NH <sub>4</sub>	Op, Bar, ¿Arc?
AC-17-20	Silícica	Qz, Trd/Crt, Op	Op	s.d.
AC-17-22	Roca riolítica intemperizada	Pl, ¿Cao?	FK, Esm-NH <sub>4</sub>	Fe-Ti-Ox, Fk, Pl, Bar, ¿Arc?
AC-17-23-II	Silícica/argílica	Qz, Op, Trd	Op, Budd, Esm-NH <sub>4</sub> , ¿Jrs-NH <sub>4</sub> ?	Ti-Ox, Zr, Pir, Bar
AC-17-24	Silícica	Qz, Op, Crt/Trd	Op	Op, Ti-Ox, Zr, Bar, Pir
<u>Muestras de núcleo</u>				
EAC1-102m	Ignimbrita	(Qz, Ill-NH <sub>4</sub> , Cao, Cal, Pir)*	s.d.	Cal, Pir, Op, Ap
EAC1-300m	Dacita	(Fk, Qz, Budd, Pir, Ill, Anh) *	s.d.	Pl, Cal, Anf, Op, Anh
EAC1-325m	Brecha	(Pl, Hb, Aug, Bio, Clo, Esm, Op, Cal)*	s.d.	Op, Cal, Pir, Anf, Prx, Pl, Bar
EAC2-200m	-	Qz, Budd, Kao, Py, Cal, Alu	s.d.	s.d.
EAC2-400m	-	Qz, Ill, Pl, Cal, Cao, Budd, Pir	s.d.	s.d.
EAC1-825m		(Pl, Cal, Qz, Clo, Kao, Pir)*	s.d.	Q, Cal, Pir, Pl
EAC2-850m	Skarn cálcico	Cal, Gro, Woll, Qz, Diop	s.d.	s.d.
EAC2-1100m	Skarn cálcico	Cal, Woll, Gro, Ves, Fe-Ti-Ox,	s.d.	s.d.
EAC1-1500m	Mármol	(Cal, Qz)*	s.d.	Cal, Pir
EAC1-1815m	Granito	(Pl, FK, Qz, Hb, Bio, Clo, Ill)*	s.d.	Qz, Pl, Fk, Fe-Ti-Ox, Anf, All, Bio

Símbolos: Arc-arcilla, Ana-anatasa, Anf-anfíbol, Alb-albita, All-allanita, Alu-alunita, Ap-apatita, Bar-barita, Cal-calcita, Cao-caolinita, Cdn-calcedonia, Cin-cinabrio, Clo-clorita, Crt-cristobalita, Ep-epidota, Fk-feldespató potásico, Goe-goetita, Gro-grosularia, Ill-illita, Jrs-jarrosita, Esm-esmectita, Pl-plagioclasa, Prx-piroxeno, Qz-cuarzo, Trd-tridimita, Ves-vesuvianita, Woll-wollastonita, Zr-circón.

\*Datos tomados de Canet et al. (2010).

<sup>a</sup>Láminas delgadas; s.d.-sin datos.

DRX-difracción de rayos X; SWIR-espectroscopía de reflectancia infrarroja de onda corta; SEM-microscopio electrónico de barrido.

La alteración argílica avanzada ocurre principalmente en halos alrededor de zonas con alteración *vuggy*, en algunas zonas de manifestaciones gasohidrotermales, como Los Azufres y Alcaparrosa, así como localmente en minas de agregados de sílice. Los minerales primarios son selectivamente alterados (incluyendo feldespatos, plagioclasas, honblenda, biotita e ilmenita) y reemplazados (excepto el cuarzo y el circón). Como resultado de esta alteración encontramos pseudomorfos, de plagioclasa, feldespato potásico, biotita y anfíbol, rellenos por minerales de arcilla (caolinita), alunita y ópalo (Figs. 12-C, D, E y F). El conjunto de minerales secundarios también incluye anatasa, tridimita, cristobalita y trazas de barita. En algunas se detectó la presencia de buddingtonita y jarosita (Tabla 2).

La alteración está caracterizada principalmente por la presencia de caolinita y alunita. La caolinita se muestra principalmente en la matriz como microcristales o en pseudomorfos. La alunita se presenta, junto con el cuarzo, como microcristales en la matriz. Esta alteración se forma típicamente por la acción de fluidos con pH entre 2 y 4 (Corbett y Leach, 1997). La alunita puede formarse en un amplio rango de temperatura entre 50 y 330 °C (Reyes, 2000).

Respecto a las muestras con alteración argílica intermedia y argílica, en algunos casos fue difícil determinar si la formación de minerales secundarios es producto de la interacción con fluidos hidrotermales o simplemente meteorización. Dicha alteración ocurre: (a) de manera pervasiva, cuando la muestra es casi en su totalidad transformada a arcillas (caolinita; Fig. 13 B-D); y (b) de manera selectiva (Fig. 13 A, E y F). La argilización ocurre lejos de los conductos de descarga de fluidos hidrotermales, donde la temperatura del fluido disminuye casi hasta condiciones ambientales y el valor del pH incrementa a 4-6 (Corbett and Leach, 1997). La alteración se produce principalmente en feldespato potásico, plagioclasa, biotita y anfíbol. El conjunto de minerales de alteración está caracterizado por la presencia de arcillas (principalmente de los grupos de la caolinita y esmectita), minerales del grupo de la sílice (tridimita y cristobalita) y zeolitas (heulandita).

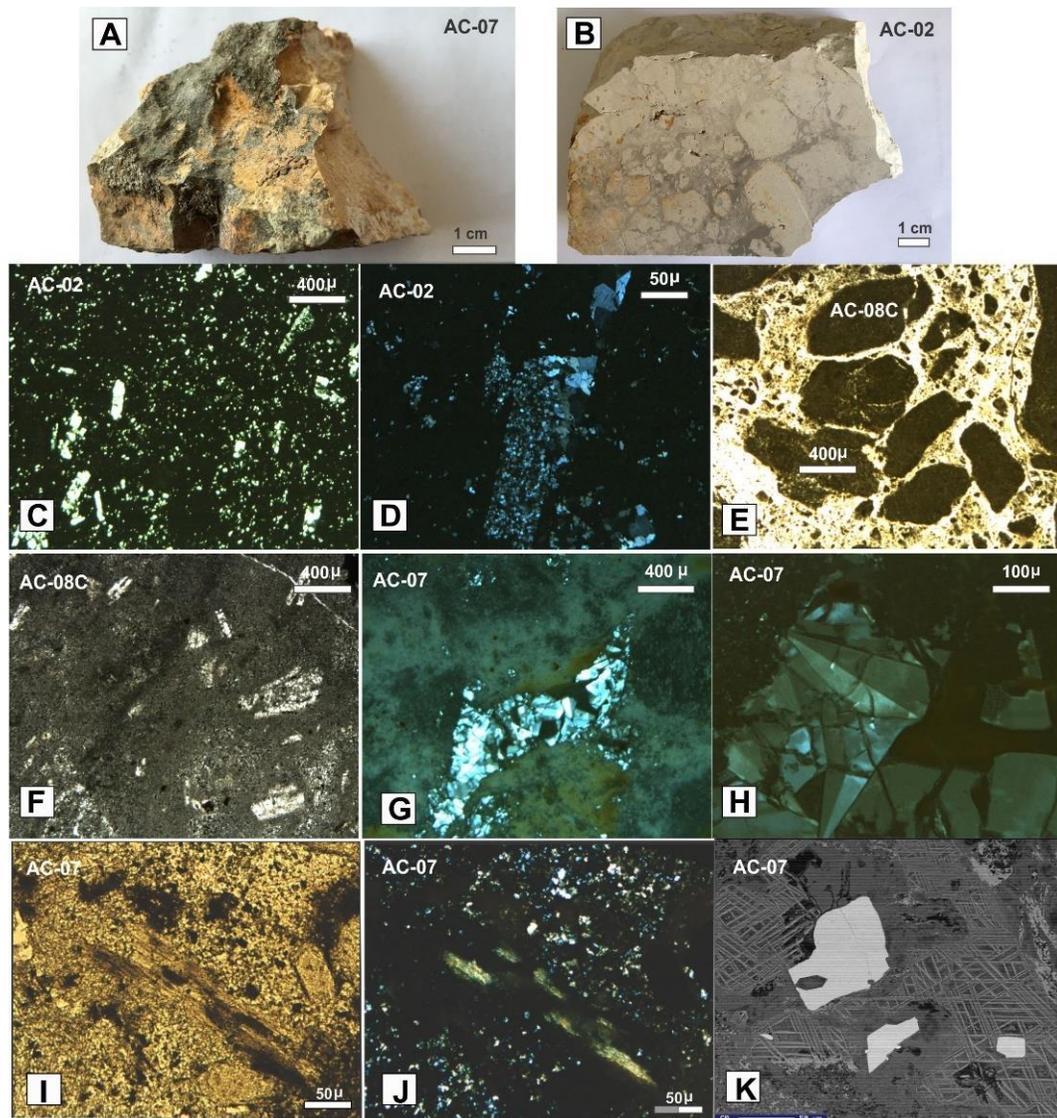


Figura 12. **A** y **B**, muestras en mano con alteración argílica avanzada. **C-H**, imágenes tomadas con microscopio óptico. **C** y **D**, matriz compuesta por sílice y microcristales de alunita; pseudomorfo relleno de sílice. **E** y **F**, fracturamiento hidráulico por un fluido rico en sílice; presenta también microcristales de alunita que sólo se pudieron detectar con el SEM. **G** y **H**, fracturas rellenas de sílice principalmente en forma de tridimita (DRX y SEM) y microcristales de alunita. **I** y **J**, biotita alterada. **K**, óxido de Fe y Ti alterado (ilmenita o titanomagnetita), formando una estructura de malla, las partes claras de la malla están compuestas de Si y Ti, los minerales claros son circones.

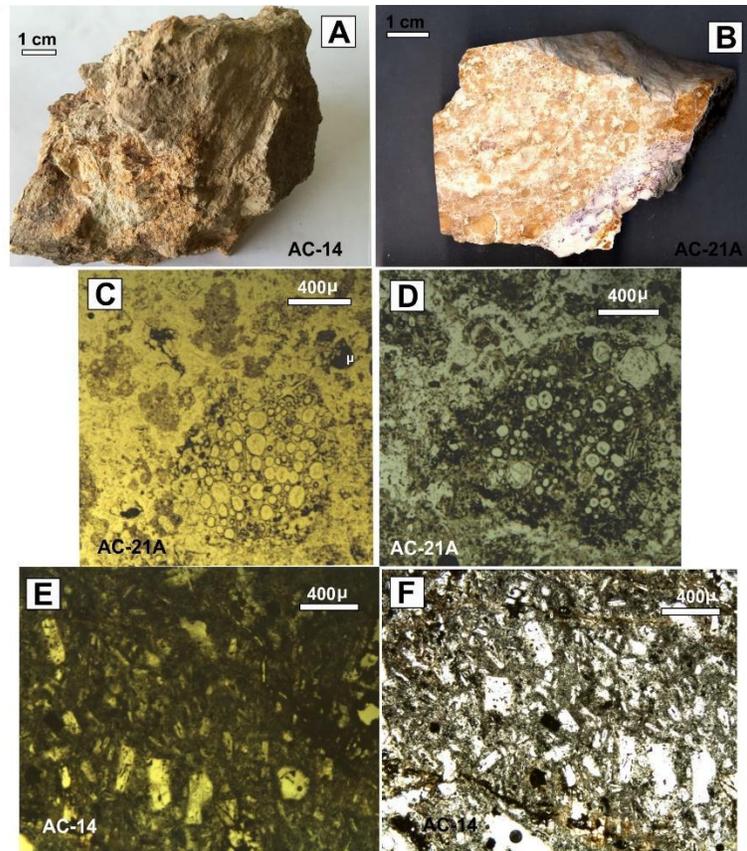


Figura 13. **A** y **B**, muestras de mano de rocas con argilización intermedia. **C** y **D**, clastos con vesículas esféricas principalmente rellenas por caolinita y sílice. **E** y **F**, el protolito pudo haber sido una lava riolítica; los cristales de feldespato y principalmente de los de plagioclasa han sido alterados parcialmente a caolinita.

#### 4.1.2. Brechas hidrotermales

Las brechas hidrotermales son una subclase de las brechas, en las que la roca brechada es formada por soluciones hidrotermales –generalmente ricas en agua– (Jébrak, 1997). Se encontraron brechas hidrotermales en dos de las zonas estudiadas, Alcaparrosa y Los Azufres (Figs. 2 y 3). En el primero sitio, se observan montículos que alcanzan hasta los metros de altura (3~10 m), compuestos de escombros de rocas volcánicas alteradas, los cuales fueron interpretados por Canet *et al.* (2015b) como producto de erupciones hidrotermales. En Alcaparrosa se detectaron fragmentos de roca (~30 a ~70 cm) esparcidos cerca de un manantial y de donde Canet *et al.* (2015b) observan la presencia de un cráter formado por explosión hidrotermal. Estos fragmentos están silicificados y presentan clastos rojizos, que a

simple vista parecieran pertenecer a otra litología, de aproximadamente entre 5 y 10 cm, subangulosos a subredondeados.

Las brechas hidrotermales observadas en Alcaparrosa varían en dimensión desde metros hasta micrómetros (Figs. 14-A, B, D, E, F y G; excepto por 14-C) que pertenece al área de Los Azufres). En la lámina AC-10B, recolectada en Alcaparrosa, se puede observar bajo el microscopio óptico una alteración silícica pervasiva con escasos relictos de minerales, un brechamiento posterior y finalmente la cementación por ópalo y goethita (Figs. 14 E, F y G). La brecha es monomítica y clasto soportada con fragmentos angulosos. La brecha hidráulica es el resultado del fracturamiento hidráulico y generalmente exhiben una geometría de rompecabezas con una estructura monogenética, los fragmentos no se encuentran en contacto (Chauvet, 2019).

Cerca de la manifestación de Los Azufres, encontramos muestras brechadas. La muestra AC-01 es una brecha polimítica y clasto soportada, cementada por ópalo. Los clastos varían de subredondeados a subangulosos con tamaños aproximados entre 0.5 y 5 mm, están conformados por lavas con microlitos alterados a sílice y arcilla, clastos sin cristales con alteración silícica y argílica, y por cristales (feldespatos, plagioclasas y trazas de hornblenda) poco alterados pero fracturados y cementados por sílice (Figs. 14-I y J).

Posteriormente a la brechificación y cementación por ópalo, se depositaron cristales de barita en las zonas aledañas a los manantiales ácido-sulfatados. De acuerdo con la clasificación presentada por Jébrak (1997), sugerimos que esta brecha podría haber sido producto de una explosión hidrotermal. Las explosiones hidrotermales pueden ser provocadas por reacción química, descompresión rápida o explosión freática (Jébrak, 1997). Tanto en Alcaparrosa como cerca de Los Azufres se tomaron muestras de roca en las cuales se pueden detectar brechamientos monomíticos causados por hidrofracturamiento con fluidos ricos en sílice (Fig. 14 C y D).

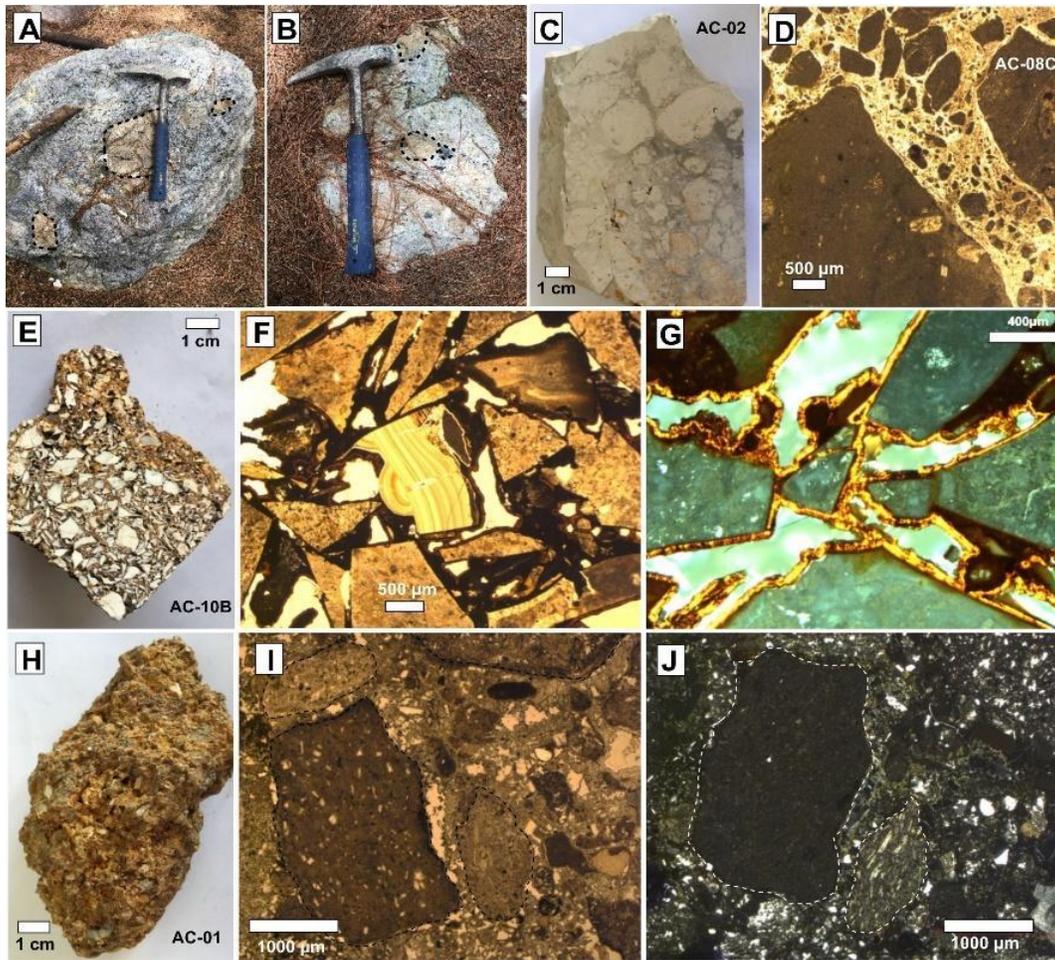


Figura 14. Fracturamiento hidráulico y brechamiento hidrotermal. Imágenes **A** y **B**, brechas con fragmentos alcanzan tamaños de varios centímetros, encontrados cerca de los cráteres hidrotermales reportados por Canet *et al.* (2015) y los manantiales en la zona de Alcaparrosa. **C** y **D**, fracturamiento hidráulico en rocas silicificadas de Los azufres y Alcaparrosa, respectivamente. **E**, brecha monomíctica silicificada y cementada por ópalo y goethita de Alcaparrosa en muestra de mano. **F** y **G**, imágenes de la brecha **E** bajo microscopio óptico con NP y NC. **H**, brecha hidrotermal en muestra de mano de Los Azufres; **I** y **J** imágenes bajo microscopio óptico de la brecha polimíctica **H** con clastos con características y grados de alteración diferentes en una matriz de ópalo.

#### 4.1.3. Alteración hidrotermal profunda (muestras de pozo)

La alteración *pervasiva* se concentra principalmente en la secuencia volcánica (Tabla 1). Alrededor de los 100 m de profundidad, se observa una ignimbrita riolítica con alteración *pervasiva* argílica intermedia y muy porosa, donde se encuentran cristales de cuarzo, caolinita y pirita. A esta profundidad se detectaron diversos cristales de calcita, algunos remplazando plagioclasas y otros relleno de cavidades (Fig. 15A).

López-Hernández *et al.* (2009) describen una zona subsuperficial (< 200 m de profundidad) de rocas ácidas alteradas en las que encontraron caolinita, pirita y calcita; ellos relacionan la presencia de la calcita con un evento diferente, sin embargo, no indican la forma en la que esta se presenta en la roca como mineral secundario. Mediante los análisis de DRX en muestras subsuperficiales de EAC2 (< 400 m de profundidad), se detectó la presencia de cuarzo, buddingtonita, caolinita, illita/esmectita, pirita, calcita y alunita. Canet *et al.* (2010) reportaron la presencia de illita de amonio en los primeros 500-600 m de la secuencia volcánica (en el sondeo de EAC1).

La muestra en lámina de la unidad de la ignimbrita Alcholoaya (200 a ~600 m de profundidad en EAC1) (López-Hernández *et al.*, 2009) muestra a 300 m un bajo grado de alteración hidrotermal, con recristalización de la matriz vítrea. Las fases secundarias incluyen pirita y anhídrita (Figura 15B; Tabla 1), con cantidades menores de calcita hojosa (Tabla 1) (López-Hernández *et al.*, 2009). Unos metros más abajo (325 m) aumenta el contenido de cristales como plagioclasas, feldespatos potásicos, cuarzo, anfíbol y piroxeno (augita), pero se encuentran en general rotos y con alteración selectiva de baja a moderada. De la misma forma, se observan fragmentos líticos y pómez (Fig. 15C y D) y se detecta un incremento en la concentración de calcita, que pareciera producto de procesos de ebullición. Lo anterior parece indicar que a esta profundidad se produjo un brechamiento. Los minerales de alteración incluyen esmectitas, calcita, ópalo, pirita, clorita, y cantidades accesorias de apatita y barita. En lo que generalmente se ha propuesto como perteneciente a la secuencia calcáreas (~800 m profundidad en el pozo EAC1), la lámina observada bajo microscopio parece pertenecer a una roca piroclástica que presenta alteración silícica pervasiva con cristales de pirita y vetillas que se entrecruzan, rellenas de cuarzo, plagioclasa y calcita hojosa (Figs. 15F y G).

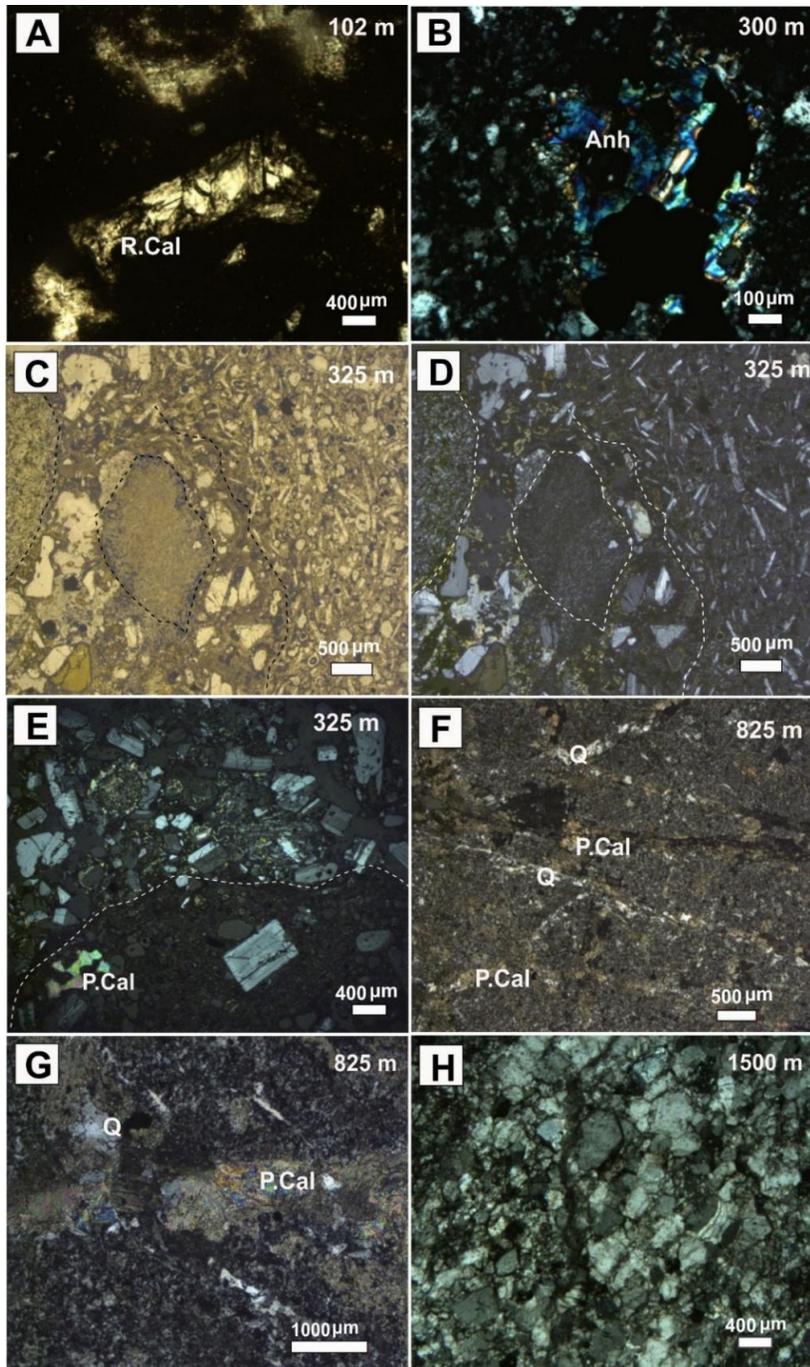


Figura 15. Imágenes de láminas delgadas del núcleo tomadas con el microscopio óptico. **A**, imagen con nícoles cruzados a 102 m de profundidad, plagioclasa remplazada por calcita. **B**, imagen con nícoles cruzados a 300 m, cristal de anhidrita. **C**, **D** y **E**, imágenes de la muestra a 325 m, la primera con nícoles paralelos y las siguientes con nícoles cruzados, brecha hidrotermal con cristales fracturados (principalmente de plagioclasa y feldespato), litologías diferentes y calcita hojosa. **F** y **G**, nícoles cruzados a 825 m, correspondientes a una roca piroclástica, con alteración pervasiva. presenta vetillas que se cruzan entre sí rellenas de cuarzo, calcita hojosa y plagioclasa en menor medida. **H**, nícoles cruzados a 1500 m de una muestra de mármol.

La secuencia calcárea ha sufrido procesos de metamorfismo y muestran una transición de mármol (Fig. 15H) a skarn cálcico, en relación con la profundidad y distancia a la intrusión granítica. En el skarn cálcico la fase predominante es calcita, seguido por una menor abundancia de cristales de grosularia, wollastonita, cuarzo, diópsido, vesuvianita e ilmenita-hematita. De los análisis de DRX se detectó en el núcleo EAC2 a 682 m calcita, grosularia, wollastonita, cuarzo y diópsido; asimismo a los 1100 m se encontraron cristales de calcita, wollastonita, grosularia, vesuvianita e ilmenita-hematita. La muestra laminada a 1815 m de profundidad en el pozo EAC1 corresponde a la intrusión granítica, reportada en ambos núcleos (López-Hernández *et al.*, 2009; Viggiano-Guerra *et al.*, 2011; Lorenzo-Pulido *et al.*, 2010) está compuesta por cristales de feldespato potásico, plagioclasa, cuarzo, hornblenda, óxidos de Fe-Ti y allanita (SEM; Tabla 1). Canet *et al.* (2015a), encontraron, además, clorita e illita como minerales secundarios.

#### 4.2. Análisis de datos geoquímicos

##### 4.2.1. Descripción geoquímica de la alteración superficial

En la tabla 2 se presentan los resultados de los análisis geoquímicos de elementos mayores y traza. En dicha tabla, puede observarse que las muestras AC-09, AC-10A, AC-18E, AC-24A, AC-29A, AC-29C, AC-17-2-I, AC-17-2-III, AC-17-3, AC-17-6, AC-17-7, AC-17-20 y AC-17-24 presentan valores de SiO<sub>2</sub> que superan el 90%. Esto es de esperarse ya que todas ellas están clasificadas como alteración silícica o sílice oquerosa; sólo la muestra silícica AC-17-23-II muestra un valor por debajo del 90%, probablemente por un ligero aumento en el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relacionado a la presencia en concentraciones bajas de buddingtonita y esmectita-NH<sub>4</sub>. La brecha volcánica AC-10B presenta un valor anormalmente alto de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (24.95%); el cementante de la muestra está compuesto por ópalo y óxido de hierro.

Las muestras AC-01, AC-02, AC-07, AC-08C, AC-14, AC-19B, AC-17-22, AC-51, AC-17-7 y AC-21A presentan altos contenidos de aluminio (entre 7.47 y 26.40%). La muestra AC-01 corresponde a una brecha hidrotermal friable, cementada por ópalo. Está compuesta por diversos tipos de clastos: fragmentos líticos y vítreos. Los fragmentos líticos están principalmente compuestos por microlitos alterados principalmente a sílice y arcilla.

Bajo microscopio electrónico se reconoció la presencia de caolinita y en menor grado alunita; fases que explican el valor alto de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los valores altos de aluminio en las muestras AC-02, AC-17-2-I, AC-17-3, AC-07 y AC-08C, clasificadas dentro de la alteración ácido-sulfatada, están relacionados con el alto contenido de arcillas y alunita. Las muestras AC-14, AC-17-7 y AC-21A se clasificaron como muestras con alteración argílica; los valores altos del aluminio se observan en concordancia con la abundancia de arcillas. La muestra AC-21A está compuesta principalmente por caolinita y minerales de sílice; su contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es el más alto (26.40%).

En general, los valores  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  en las alteraciones vuggy ( $\text{SiO}_2$ : 90.76 - 95.49 %; y  $\text{TiO}_2$ : 0.87 - 5.02 %) y silícica ( $\text{SiO}_2$ : 88.85 - 95.60 %; y  $\text{TiO}_2$ : 0.35 - 2.57 %) son más altos que en los otros tipos de alteraciones y que en las rocas “frescas” ( $\text{SiO}_2$ : 68.94 - 70.35 %; y  $\text{TiO}_2$ : 0.46 - 0.47 %) (Tabla 3). Las muestras con alteración argílica avanzada tienen en general valores  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17.01-7.47 %) y  $\text{K}_2\text{O}$  (4.07-1.77 %), en concordancia con la ocurrencia de caolinita y alunita. Las muestras argílicas tienen, en comparación con los otros tipos de alteración, altos contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (26.40-15.46 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4.98-1.95 %),  $\text{CaO}$  (0.95-0.08 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4.49-0.02 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (4.38-0.02 %),  $\text{MgO}$  (0.16-0.02 %).

#### 4.2.2. Caracterización geoquímica de la alteración profunda

López-Hernández *et al.* (2009) y Canet *et al.* (2010) reportan para los primeros 600 a ~700 m de núcleo EAC1 rocas ácidas principalmente argílicas, en algunos casos de forma pervasiva. De acuerdo con los datos obtenidos en este trabajo, la geoquímica de la muestra a 150 m de profundidad es similar a la que presentaría una dacita con un grado de alteración bajo. A los 420 m se analizó otra muestra perteneciente a este núcleo; los resultados revelan una alta concentración de  $\text{CaO}$  (35.99%), relativamente baja de  $\text{SiO}_2$  (42.04%) y un valor alto del LOI (16.63%). Posteriormente, la muestra a 682 m presenta un aumento en la concentración de  $\text{CaO}$ , LOI y un descenso en el  $\text{SiO}_2$ . Los datos de geoquímica de la muestra a 1060 m los podemos relacionar con los datos de DRX obtenidos a los 1100 m, lo que corresponde a un skarn cálcico. Finalmente, a los 1808 m la geoquímica representa al granito observado en la base de ambos pozos exploratorios

Tabla 2. Geoquímica de elementos mayores y trazas en rocas superficiales volcánicas y de ambos pozos en Acoculco.

<i>Muestra</i>	<i>AC-17-2-III</i>	<i>EAC1-150</i>	<i>EAC1-420</i>	<i>EAC2-350</i>	<i>EAC2-682</i>	<i>L.D.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>Precision</i>
*SiO <sub>2</sub>	94.62	73.42	42.04	35.06	25.42	0.01	2.06 %	± 3-5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.67	12.82	2.35	3.22	2.97	0.01	2.15 %	± 3-5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	0.17	3.34	0.96	2.9	2.33	0.01	1.87 %	± 3-5 %
MnO	0.004	0.013	0.047	0.045	0.353	0.001	1.43 %	± 15 %
MgO	0.04	0.1	0.5	0.94	0.76	0.01	6.25 %	± 15 %
CaO	0.06	0.45	35.99	34.96	42.01	0.01	3.39 %	± 15 %
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.21	0.45	0.11	0.04	0.01	1.56 %	± 15 %
K <sub>2</sub> O	0.08	2.89	0.37	0.2	0.6	0.01	0.18 %	± 10 %
TiO <sub>2</sub>	1.665	0.159	0.096	0.173	0.117	0.001	7.00 %	± 3-5 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	dld	Dld	0.05	0.06	0.12	0.01	40.00 %	± 10 %
S	0.03	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.01	1.96 %	± 10 %
LOI	2.23	5.94	16.63	18.63	24.84			
<i>Total</i>	99.59	99.34	99.49	96.31	99.55	0.01		
**Sc	8	4	2	3	3	1	2.27 %	± 20-30 %
V	14	8	142	51	134	5	20 %	± 20 %
Ba	390	782	4250	22860	817	2	1.38 %	± 10 %
Sr	13	24	476	1438	494	2	6.97 %	± 10-30 %
Y	439	37	11	8	12	1	4.65 %	± 25-30 %
Zr	439	263	54	124	36	2	7.44 %	± 10 %
Cr	30	Dld	30	100	60	20	0.5 %	± 20 %
Co	28	9	37	9	14	1	9.61 %	± 30 %
Ni	30	Dld	30	50	50	20	0.5 %	± 20 %
Cu	dld	Dld	20	20	30	10	4 %	±30-25 %
Zn	dld	110	110	30	70	30	10 %	± 20 %
Ga	1	21	3	4	4	1	0.62 %	± 20-30 %
Ge	dld	Dld	dld	dld	dld	1	6.38 %	± 30 %
As	dld	Dld	6	5	62	5	4.29 %	± 10-30 %
Rb	2	72	8	6	9	2	0.77 %	± 30 %
Nb	27	15	2	3	2	1	5.23 %	± 30 %
Mo	dld	6	4	2	3	2	7.69 %	± 30 %
Ag	1.6	0.8	dld	dld	dld	0.5	5.55 %	±25-30%
Sn	2	2	dld	1	dld	1	4.89 %	±30%
Sb	10.8	0.6	2	0.7	3.8	0.5	3.22 %	±20-30 %
Cs	dld	1.1	dld	dld	dld	0.5	8.17 %	±10-30 %
La	2	44.7	8	10	10.7	0.1	6.09 %	±10-30 %
Ce	5	94.1	12.7	18.8	16.8	0.1	6.14 %	±10-30 %
Pr	0.55	11.2	1.66	2.24	2.14	0.05	7.59 %	±10-20 %
Nd	2.3	41.5	6.6	8.2	8.5	0.1	3.82 %	±10-20 %
Sm	0.9	8.1	1.3	1.8	1.9	0.1	1.16 %	±10-25 %
Eu	0.32	1.35	0.36	0.64	0.41	0.05	3.33 %	±10-30 %
Gd	1.8	7.4	1.6	1.7	2.1	0.1	10.13 %	±10-25 %
Tb	0.4	1.2	0.2	0.3	0.3	0.1	3.03 %	±10-20 %
Dy	3.3	6.9	1.5	1.5	1.9	0.1	8.69 %	±20-25 %
Ho	0.9	1.4	0.3	0.3	0.4	0.1	2.22 %	±20-25 %
Er	2.9	4.2	1	0.9	1.2	0.1	9.14 %	±10-30 %
Tm	0.49	0.63	0.14	0.14	0.17	0.05	2.98 %	±10-30 %
Yb	3.8	4.4	0.9	0.9	1.1	0.1	5.49 %	±20-30 %
Lu	0.6	0.71	0.15	0.14	0.17	0.01	4.22 %	±10-20 %
Hf	10.1	7.4	1.3	3.1	1	0.2	9.09 %	±10-20 %
Ta	7.7	3.9	0.3	0.4	0.6	0.1	3.22 %	±10-20 %
W	291	99	217	104	33	1	25.78 %	±10-20 %
Pb	dld	16	5	54	dld	5	10.25 %	±20-30 %
Th	6.7	7.6	1.1	2.3	1.4	0.1	2.24 %	±10-20 %
U	2.1	2.4	4.6	1.9	2.9	0.1	3.15 %	±20 %

<i>Muestra</i>	<i>AC-17-22</i>	<i>AC-17-23-II</i>	<i>AC-17-24</i>	<i>AC-17-2-I</i>	<i>AC-17-2-II</i>	<i>AC-17-7</i>	<i>L.D.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>Precision</i>
*SiO <sub>2</sub>	70.35	88.85	90.38	95.49	93.42	68.16	0.01	2.06 %	± 3-5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.87	1.23	0.45	0.81	0.39	19.06	0.01	2.15 %	± 3-5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	0.49	1.23	1.93	0.31	0.25	0.51	0.01	1.87 %	± 3-5 %
MnO	0.004	0.004	0.004	0.005	0.004	0.031	0.001	1.43 %	± 15 %
MgO	0.02	0.07	0.02	0.04	0.03	0.88	0.01	6.25 %	± 15 %
CaO	0.4	0.04	0.04	0.06	0.05	0.03	0.01	3.39 %	± 15 %
Na <sub>2</sub> O	3.86	0.04	0.08	0.06	0.05	0.09	0.01	1.56 %	± 15 %
K <sub>2</sub> O	4.65	0.13	0.03	0.06	0.04	4.78	0.01	0.18 %	± 10 %
TiO <sub>2</sub>	0.471	0.968	1.358	2.386	0.923	0.61	0.001	7.00 %	± 3-5 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.01	0.1	dld	dld	0.03	0.01	40.00 %	± 10 %
S	0.52	1.19	0.08	0.02	0.06	0.05	0.01	1.96 %	± 10 %
LOI	3.64	6.02	4.28	0.83	3.79	5.43			
Total	99.78	98.59	98.67	100.1	98.94	99.63	0.01		
**Sc	6	12	5	14	6	5	1	2.27 %	± 20-30 %
V	7	7	35	21	6	22	5	20 %	± 20 %
Ba	785	839	153	380	62	1099	2	1.38 %	± 10 %
Sr	136	18	8	30	9	92	2	6.97 %	± 10-30 %
Y	515	823	292	796	398	605	1	4.65 %	± 25-30 %
Zr	515	823	292	796	398	605	2	7.44 %	± 10 %
Cr	dld	30	30	50	30	dld	20	0.5 %	± 20 %
Co	51	78	54	131	63	8	1	9.61 %	± 30 %
Ni	dld	20	20	50	dld	dld	20	0.5 %	± 20 %
Cu	dld	dld	dld	10	dld	dld	10	4 %	±30-25 %
Zn	dld	dld	dld	dld	dld	dld	30	10 %	± 20 %
Ga	24	3	1	1	dld	25	1	0.62 %	± 20-30 %
Ge	2	dld	dld	dld	dld	dld	1	6.38 %	± 30 %
As	dld	dld	30	dld	dld	6	5	4.29 %	± 10-30 %
Rb	119	3	dld	4	dld	104	2	0.77 %	± 30 %
Nb	35	58	19	57	24	28	1	5.23 %	± 30 %
Mo	4	3	12	3	3	4	2	7.69 %	± 30 %
Ag	1.7	2.9	1.2	2.6	1.4	1.8	0.5	5.55 %	±25-30%
Sn	3	2	4	7	dld	2	1	4.89 %	±30%
Sb	dld	8.2	64.3	30.6	10.4	8.8	0.5	3.22 %	±20-30 %
Cs	1.5	dld	dld	dld	dld	1.1	0.5	8.17 %	±10-30 %
La	58.4	51.1	1.2	2.7	1.8	42.4	0.1	6.09 %	±10-30 %
Ce	113	94.3	2.7	6.6	4	83.2	0.1	6.14 %	±10-30 %
Pr	13.6	10.3	0.32	0.76	0.47	8.69	0.05	7.59 %	±10-20 %
Nd	44.5	37.6	1.4	3.9	1.9	28.1	0.1	3.82 %	±10-20 %
Sm	8.2	7.9	0.6	1.8	0.9	5.2	0.1	1.16 %	±10-25 %
Eu	1.92	2.31	0.37	0.7	0.25	1.39	0.05	3.33 %	±10-30 %
Gd	5.7	8.6	1.4	3.5	1.6	5.1	0.1	10.13 %	±10-25 %
Tb	1	1.5	0.3	0.8	0.4	0.9	0.1	3.03 %	±10-20 %
Dy	5.9	10.1	2.4	6.7	3.3	5.7	0.1	8.69 %	±20-25 %
Ho	1.2	2.2	0.6	1.7	0.8	1.2	0.1	2.22 %	±20-25 %
Er	3.7	6.8	1.8	5.7	2.7	3.9	0.1	9.14 %	±10-30 %
Tm	0.58	1.15	0.32	0.93	0.45	0.63	0.05	2.98 %	±10-30 %
Yb	4.1	7.6	2.2	6.8	3.2	4.6	0.1	5.49 %	±20-30 %
Lu	0.66	1.17	0.35	1.12	0.5	0.73	0.01	4.22 %	±10-20 %
Hf	11	16.1	5.8	16.6	8.5	11.7	0.2	9.09 %	±10-20 %
Ta	6.6	20.1	9.9	36	10.6	2.6	0.1	3.22 %	±10-20 %
W	222	494	301	1110	414	53	1	25.78 %	±10-20 %
Pb	16	12	dld	dld	dld	dld	5	10.25 %	±20-30 %
Th	13.8	10.9	3.7	12.6	8.2	10.7	0.1	2.24 %	±10-20 %
U	4.1	3.2	1.9	3.5	2.3	3.8	0.1	3.15 %	±20 %

<i>Muestra</i>	<i>AC-14</i>	<i>AC-18E</i>	<i>AC-29A</i>	<i>AC-29C</i>	<i>AC-IIIB</i>	<i>AC-IIIC</i>	<i>AC-IIIA</i>	<i>L.D.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>Precision</i>
*SiO <sub>2</sub>	65.98	92.9	95.49	95.32	68.15	63.64	56.6	0.01	2.06 %	± 3-5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.9	0.79	0.79	0.39	12.76	17.86	22.79	0.01	2.15 %	± 3-5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	4.98	0.44	0.25	0.03	2.05	3.97	0.3	0.01	1.87 %	± 3-5 %
MnO	0.014	0.003	0.002	0.003	0.017	0.051	0.006	0.001	1.43 %	± 15 %
MgO	0.06	0.02	0.02	0.02	0.5	0.27	0.28	0.01	6.25 %	± 15 %
CaO	0.95	0.05	0.03	0.07	2.11	4.59	0.12	0.01	3.39 %	± 15 %
Na <sub>2</sub> O	4.49	0.11	dld	dld	1.84	4.99	0.69	0.01	1.56 %	± 15 %
K <sub>2</sub> O	2.68	0.03	dld	0.03	3.19	1.9	0.76	0.01	0.18 %	± 10 %
TiO <sub>2</sub>	0.746	0.867	1.342	1.294	0.411	1.086	1.039	0.001	7.00 %	± 3-5 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	dld	dld	dld	dld	dld	0.28	0.12	0.01	40.00 %	± 10 %
S	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.		n.a.	± 10 %
LOI	3.81	4.14	1.22	2.41	8.03	1.95	16.09			
Total	99.61	99.37	99.15	99.56	99.06	100.6	98.78	0.01		
**Sc	11	7	6	8	5	11	12	1	2.27 %	± 20-30 %
V	37	18	16	16	39	81	98	5	20 %	± 20 %
Ba	711	374	466	81	4149	683	377	2	1.38 %	± 10 %
Sr	126	13	11	6	721	552	220	2	6.97 %	± 10-30 %
Y	35	62	17	27	27	72	29	1	4.65 %	± 25-30 %
Zr	289	821	453	394	163	238	481	2	7.44 %	± 10 %
Cr	dld	dld	80	dld	dld	dld	30	20	0.5 %	± 20 %
Co	3	39	48	23	11	5	3	1	9.61 %	± 30 %
Ni	dld	dld	dld	dld	dld	dld	Dld	20	0.5 %	± 20 %
Cu	dld	dld	20	dld	dld	dld	Dld	10	4 %	±30-25 %
Zn	40	dld	dld	dld	dld	50	Dld	30	10 %	± 20 %
Ga	35	3	1	dld	15	22	26	1	0.62 %	± 20-30 %
Ge	2	dld	dld	dld	dld	dld	2	1	6.38 %	± 30 %
As	6	dld	dld	dld	dld	dld	Dld	5	4.29 %	± 10-30 %
Rb	72	dld	dld	3	91	34	10	2	0.77 %	± 30 %
Nb	18	60	37	26	17	12	27	1	5.23 %	± 30 %
Mo	12	6	2	dld	dld	dld	Dld	2	7.69 %	± 30 %
Ag	0.9	2.7	1.4	1.2	dld	0.7	1.4	0.5	5.55 %	±25-30%
Sn	4	12	6	2	1	2	10	1	4.89 %	±30%
Sb	0.8	1.8	1.5	dld	dld	dld	4.7	0.5	3.22 %	±20-30 %
Cs	2.8	dld	dld	dld	3.7	dld	Dld	0.5	8.17 %	±10-30 %
La	14.7	12.7	1.8	0.8	42.2	36.9	59.7	0.1	6.09 %	±10-30 %
Ce	25.7	27.8	2.2	1.6	69.9	57.3	115	0.1	6.14 %	±10-30 %
Pr	2.83	3.61	0.38	0.31	9.21	9.48	14.2	0.05	7.59 %	±10-20 %
Nd	9.6	15.7	1.6	1.7	34	37.7	50.7	0.1	3.82 %	±10-20 %
Sm	2	5.2	0.8	1.1	6.4	8.3	8.6	0.1	1.16 %	±10-25 %
Eu	1.09	0.93	0.31	0.41	1.58	2.6	1.72	0.05	3.33 %	±10-30 %
Gd	2.6	8.3	1.4	2.1	5.8	9.6	6.4	0.1	10.13 %	±10-25 %
Tb	0.6	1.6	0.3	0.5	0.8	1.6	1	0.1	3.03 %	±10-20 %
Dy	4.7	11	2.7	4.2	4.9	10.4	5.8	0.1	8.69 %	±20-25 %
Ho	1.2	2.3	0.6	1	0.9	2.3	1.1	0.1	2.22 %	±20-25 %
Er	4.1	7.2	2.3	3.3	2.9	7	3.5	0.1	9.14 %	±10-30 %
Tm	0.63	1.16	0.38	0.57	0.42	1	0.56	0.05	2.98 %	±10-30 %
Yb	4.7	8.1	3.1	4.1	2.9	6.6	4.2	0.1	5.49 %	±20-30 %
Lu	0.78	1.33	0.51	0.65	0.48	1.11	0.63	0.01	4.22 %	±10-20 %
Hf	7.8	21.2	11.2	9.2	3.7	5.8	12.9	0.2	9.09 %	±10-20 %
Ta	1.4	5.5	20.4	10.3	1.7	0.9	2.1	0.1	3.22 %	±10-20 %
W	37	287	520	211	21	7	11	1	25.78 %	±10-20 %
Pb	13	9	dld	dld	dld	12	Dld	5	10.25 %	±20-30 %
Th	9.5	12.2	4.1	6	9.7	3.7	8.6	0.1	2.24 %	±10-20 %
U	2.3	4.8	1.9	3	2.3	1.4	2.2	0.1	3.15 %	±20 %

<i>Muestra</i>	<i>EAC2-1060</i>	<i>EAC2-1808</i>	<i>L.D.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>Precision</i>
*SiO <sub>2</sub>	73.42	42.04	0.01	2.06 %	± 3-5 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.82	2.35	0.01	2.15 %	± 3-5 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	3.34	0.96	0.01	1.87 %	± 3-5 %
MnO	0.013	0.047	0.001	1.43 %	± 15 %
MgO	0.1	0.5	0.01	6.25 %	± 15 %
CaO	0.45	35.99	0.01	3.39 %	± 15 %
Na <sub>2</sub> O	0.21	0.45	0.01	1.56 %	± 15 %
K <sub>2</sub> O	2.89	0.37	0.01	0.18 %	± 10 %
TiO <sub>2</sub>	0.159	0.096	0.001	7.00 %	± 3-5 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	dld	0.05	0.01	40.00 %	± 10 %
S	n.a.	n.a.		n.a.	
LOI	5.94	16.63			
<i>Total</i>	99.34	99.49	0.01		
**Sc	4	2	1	2.27 %	± 20-30 %
V	8	142	5	20 %	± 20 %
Ba	782	4250	2	1.38 %	± 10 %
Sr	24	476	2	6.97 %	± 10-30 %
Y	37	11	1	4.65 %	± 25-30 %
Zr	263	54	2	7.44 %	± 10 %
Cr	dld	30	20	0.5 %	± 20 %
Co	9	37	1	9.61 %	± 30 %
Ni	dld	30	20	0.5 %	± 20 %
Cu	dld	20	10	4 %	±30-25 %
Zn	110	110	30	10 %	± 20 %
Ga	21	3	1	0.62 %	± 20-30 %
Ge	dld	dld	1	6.38 %	± 30 %
As	dld	6	5	4.29 %	± 10-30 %
Rb	72	8	2	0.77 %	± 30 %
Nb	15	2	1	5.23 %	± 30 %
Mo	6	4	2	7.69 %	± 30 %
Ag	0.8	dld	0.5	5.55 %	±25-30%
Sn	2	dld	1	4.89 %	±30%
Sb	0.6	2	0.5	3.22 %	±20-30 %
Cs	1.1	dld	0.5	8.17 %	±10-30 %
La	44.7	8	0.1	6.09 %	±10-30 %
Ce	94.1	12.7	0.1	6.14 %	±10-30 %
Pr	11.2	1.66	0.05	7.59 %	±10-20 %
Nd	41.5	6.6	0.1	3.82 %	±10-20 %
Sm	8.1	1.3	0.1	1.16 %	±10-25 %
Eu	1.35	0.36	0.05	3.33 %	±10-30 %
Gd	7.4	1.6	0.1	10.13 %	±10-25 %
Tb	1.2	0.2	0.1	3.03 %	±10-20 %
Dy	6.9	1.5	0.1	8.69 %	±20-25 %
Ho	1.4	0.3	0.1	2.22 %	±20-25 %
Er	4.2	1	0.1	9.14 %	±10-30 %
Tm	0.63	0.14	0.05	2.98 %	±10-30 %
Yb	4.4	0.9	0.1	5.49 %	±20-30 %
Lu	0.71	0.15	0.01	4.22 %	±10-20 %
Hf	7.4	1.3	0.2	9.09 %	±10-20 %
Ta	3.9	0.3	0.1	3.22 %	±10-20 %
W	99	217	1	25.78 %	±10-20 %
Pb	16	5	5	10.25 %	±20-30 %
Th	7.6	1.1	0.1	2.24 %	±10-20 %
U	2.4	4.6	0.1	3.15 %	±20 %

<i>Muestra</i>	<i>AC-17-3</i>	<i>AC-17-6</i>	<i>AC-19b</i>	<i>AC-21A</i>	<i>AC-24A</i>	<i>AC-51</i>	<i>AC-17-20</i>	<i>L.D.</i>	<i>Exactitud</i>	<i>Precision</i>
<i>*SiO<sub>2</sub></i>	93.13	95.50	68.94	57.43	95.6	70.04	95.32	0.01	2.06 %	± 3-5 %
<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	1.46	0.61	15.46	26.4	0.69	14.88	0.72	0.01	2.15 %	± 3-5 %
<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T)</i>	0.24	0.15	2.23	1.95	0.13	2.53	0.09	0.01	1.87 %	± 3-5 %
<i>MnO</i>	0.005	0.004	0.023	0.002	0.004	0.038	0.003	0.001	1.43 %	± 15 %
<i>MgO</i>	0.07	0.03	0.16	0.02	0.03	0.12	0.01	0.01	6.25 %	± 15 %
<i>CaO</i>	0.08	0.05	0.69	0.08	0.07	0.66	0.03	0.01	3.39 %	± 15 %
<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0.04	0.04	4.37	0.02	0.02	4.73	0.11	0.01	1.56 %	± 15 %
<i>K<sub>2</sub>O</i>	0.18	0.05	4.38	0.02	0.07	4.44	0.04	0.01	0.18 %	± 10 %
<i>TiO<sub>2</sub></i>	2.89	0.741	0.457	2.036	2.573	0.471	1.434	0.001	7.00 %	± 3-5 %
<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0.07	dld	0.04	0.16	dld	0.05	0.03	0.01	40.00 %	± 10 %
<i>S</i>	n.a.	dld	n.a.	n.a.	n.a.	0.003	dld	0.01	1.96 %	± 10 %
<i>LOI</i>	0.82	1.92	2.24	11.02	0.63	1.18	1.68			
<i>Total</i>	98.98	99.11	98.99	99.13	99.81	99.15	99.46	0.01		
<i>**Sc</i>	17	4	6	11	16	6	16	1	2.27 %	± 20-30 %
<i>V</i>	31	7	12	59	23	11	27	5	20 %	± 20 %
<i>Ba</i>	203	278	706	175	206	632	21	2	1.38 %	± 10 %
<i>Sr</i>	45	13	138	50	29	122	35	2	6.97 %	± 10-30 %
<i>Y</i>	512	653	69	15	49	449	1386	1	4.65 %	± 25-30 %
<i>Zr</i>	512	653	445	204	860	449	1386	2	7.44 %	± 10 %
<i>Cr</i>	dld	dld	dld	dld	50	Dld	dld	20	0.5 %	± 20 %
<i>Co</i>	40	20	26	1	45	7	6	1	9.61 %	± 30 %
<i>Ni</i>	30	dld	dld	dld	dld	2	30	20	0.5 %	± 20 %
<i>Cu</i>	dld	dld	dld	dld	dld	3	dld	10	4 %	±30-25 %
<i>Zn</i>	dld	dld	60	dld	dld	72	dld	30	10 %	± 20 %
<i>Ga</i>	3	1	24	6	1	24	2	1	0.62 %	± 20-30 %
<i>Ge</i>	dld	dld	2	2	dld	1.8	dld	1	6.38 %	± 30 %
<i>As</i>	dld	dld	dld	8	dld	Dld	dld	5	4.29 %	± 10-30 %
<i>Rb</i>	4	3	120	2	3	121	2	2	0.77 %	± 30 %
<i>Nb</i>	37	38	32	17	45	33.1	105	1	5.23 %	± 30 %
<i>Mo</i>	5	dld	4	dld	dld	4	dld	2	7.69 %	± 30 %
<i>Ag</i>	2.4	2.1	1.4	0.6	2.8	dld	4.4	0.5	5.55 %	±25-30%
<i>Sn</i>	3	4	4	11	13	3	10	1	4.89 %	±30%
<i>Sb</i>	16.9	13.2	dld	60.4	20.7	0.4	1	0.5	3.22 %	±20-30 %
<i>Cs</i>	dld	dld	1.4	dld	dld	1.3	dld	0.5	8.17 %	±10-30 %
<i>La</i>	48.2	7.6	69.2	29.5	2.8	51.1	34.1	0.1	6.09 %	±10-30 %
<i>Ce</i>	99.7	15.9	144	66.8	7.1	110	65.5	0.1	6.14 %	±10-30 %
<i>Pr</i>	11.8	1.78	18.7	8.73	0.9	11.9	6.95	0.05	7.59 %	±10-20 %
<i>Nd</i>	46.3	6.6	73.8	37.5	4.3	42.3	22.5	0.1	3.82 %	±10-20 %
<i>Sm</i>	10.4	2.6	15.4	8.4	1.9	8.98	4.8	0.1	1.16 %	±10-25 %
<i>Eu</i>	2.84	0.91	3.18	2.45	0.71	2.22	0.9	0.05	3.33 %	±10-30 %
<i>Gd</i>	8	4.1	14.6	7.1	3.4	7.79	6	0.1	10.13 %	±10-25 %
<i>Tb</i>	1.2	0.8	2.3	0.9	0.9	1.36	1.2	0.1	3.03 %	±10-20 %
<i>Dy</i>	7	6.1	13.6	4.4	7.4	8.11	8.6	0.1	8.69 %	±20-25 %
<i>Ho</i>	1.5	1.3	2.6	0.7	1.9	1.5	2	0.1	2.22 %	±20-25 %
<i>Er</i>	4.8	4.1	7.3	1.8	6.3	4.64	6.9	0.1	9.14 %	±10-30 %
<i>Tm</i>	0.72	0.68	1.03	0.25	1.03	0.69	1.13	0.05	2.98 %	±10-30 %
<i>Yb</i>	5.5	4.9	7.4	1.6	7.7	4.83	8.2	0.1	5.49 %	±20-30 %
<i>Lu</i>	0.84	0.79	1.12	0.23	1.27	0.72	1.35	0.01	4.22 %	±10-20 %
<i>Hf</i>	9.9	13.7	11	4.4	20.1	11.7	29.3	0.2	9.09 %	±10-20 %
<i>Ta</i>	7.5	7.8	7.3	1.2	17.8	2.77	9.9	0.1	3.22 %	±10-20 %
<i>W</i>	332	171	143	9	391	58.3	88	1	25.78 %	±10-20 %
<i>Pb</i>	7	7	13	dld	7	15	dld	5	10.25 %	±20-30 %
<i>Th</i>	8.6	11.2	11.7	3.4	14.4	11.7	16.9	0.1	2.24 %	±10-20 %
<i>U</i>	2.6	3.8	3.7	0.6	4.8	3.54	10.4	0.1	3.15 %	±20 %

dld- debajo del límite de detección.

n.a.- no analizada.

L.D.-límite de detección.

\*Los óxidos de los elementos mayores están dados en porcentaje en peso.

\*\*Los elementos trazas están dados en partes por millón (ppm).

#### 4.2.3. Diagramas TAS y Floyd-Winchester

En el diagrama TAS (*Total Alkali Silica*) de Le Maitre *et al.* (1989), podemos observar que, de acuerdo con las concentraciones de  $\text{SiO}_2$  y de  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  (normalizadas a base anhidro), las muestras AC-51, AC-19B y AC-17-22 (antes clasificadas modalmente como “frescas” de composición riolítica) se grafican dentro del área correspondiente a las rocas de composición riolítica. Las muestras AC-IIIIC y AC-14 se grafican dentro del área de las rocas de composición dacítica (Fig. 16). Por otro lado, el diagrama de Floyd y Winchester (1978) se utiliza para la clasificación de rocas volcánicas alteradas. Se grafican (a base anhidro y en unidades ppm) los cocientes de elementos incompatibles ( $\text{Nb}/\text{Y}$  y  $\text{Zr}/\text{Ti}$ ), usualmente descritos como inmóviles en los procesos de alteración. En el Diagrama Floyd-Winchester se muestran variaciones importantes en la composición de las rocas alteradas. Aunque las muestras se presentan dispersas en la gráfica, se pueden identificar dos áreas principales de muestras aglomeradas: (1) línea punteada compuesta por rocas silicificadas y (2) muestras con algún grado de argilización o “frescas” (Fig. 17).

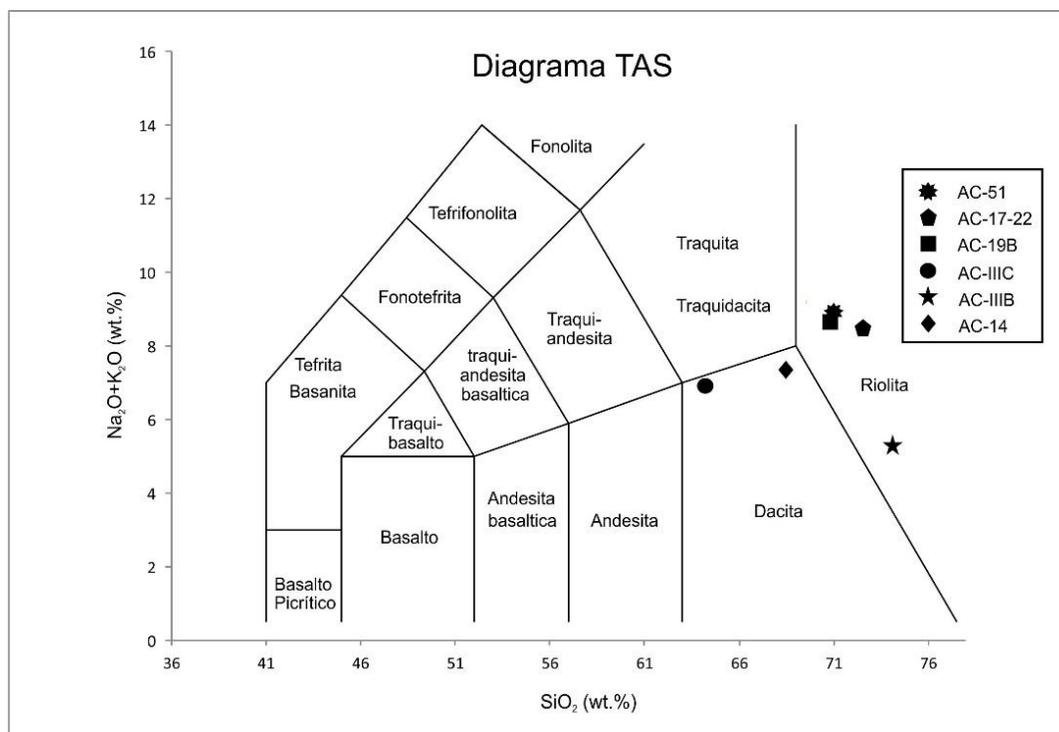


Figura 16. Diagrama TAS de clasificación de rocas volcánicas. Se grafican las muestras superficiales menos alteradas.

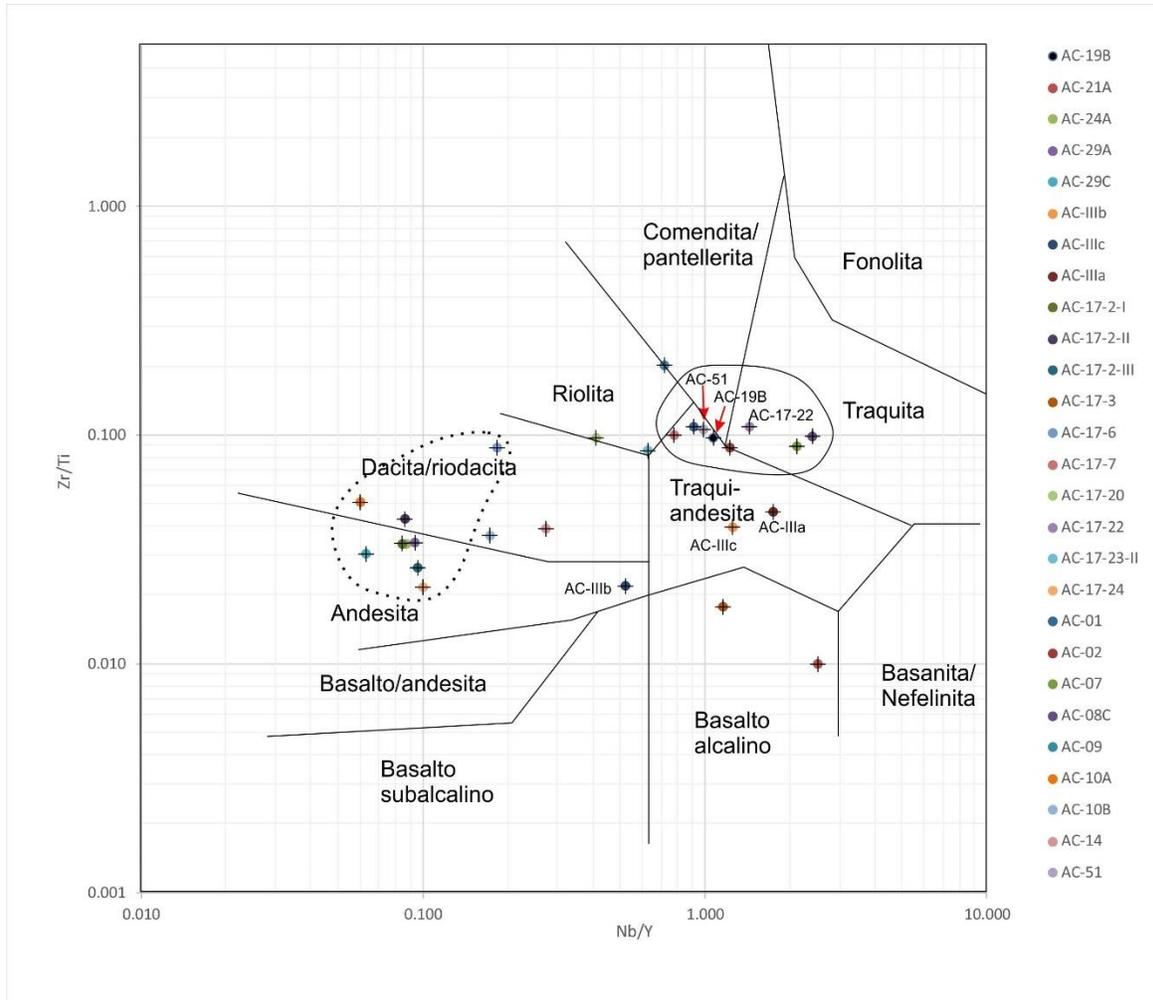


Figura 17. Diagrama de Floyd-Winchester. Se muestran variaciones importantes en la composición de las rocas alteradas. Esto significa, que los elementos inmóviles, no lo están siendo realmente. Aunque las muestras se presentan dispersas en la gráfica, se pueden identificar dos áreas principales de aglomeración: (1) línea punteada compuesta por rocas silicificadas y (2) muestras con algún grado de argilización o “frescas”.

#### 4.2.3. Diagrama ternario AC-N-K

En el diagrama de óxidos de Aluminio–Calcio+Sodio–Potásio (A-CN-K, por sus siglas en inglés; Fig. 18), plagioclasas (Pl) y feldespatos potásicos (Fk) se grafican al 50% del  $Al_2O_3$  (línea de los feldespatos en color negro). En promedio, una roca fresca granítica (cuya composición química es la misma que la de la riolita), se grafica sobre la línea de los feldespatos, una tercera parte más cercana a la línea CN-A (~65% Pl y 35% Fk) (Fedo *et al.*,

1995). Los minerales illita (Ill) se grafican sobre la línea A-K entre 75 y 85 % de  $Al_2O_3$ , mientras que la esmectita (Es) se grafica en la línea A-CN al 75 y 85 % de  $Al_2O_3$ . La caolinita (Cao), por su parte, se grafican al 100 % de  $Al_2O_3$ . La flecha negra indica teóricamente la tendencia de meteorización que tendrían que seguir las rocas al incrementarse su alteración (Nesbitt y Young, 1984). La flecha es paralela a la línea CN-A, lo que indica que durante el proceso el Ca y el Na son removidos de la roca previo a la remoción del potasio. Grant (1963) realizó estudios mineralógicos y químicos en granitos meteorizados, y concluyó que las plagioclasas se alteran más rápido que los feldespatos potásicos. De acuerdo con lo anterior, la flecha es el recorrido que tendrían que seguir las muestras si sufrieran procesos normales de meteorización; una vez alcanzada la línea K-A, las muestras más alteradas irían perdiendo K y ganando Al, hasta alcanzar el ápice A.

En la imagen superior, correspondiente a los análisis de la mina, se puede apreciar que las muestras AC-51, AC-19B y AC-17-20 se grafican sobre la línea de las rocas de composición riolítica, pero que han sufrido un grado de meteorización bajo (ver Fedo *et al.*, 1995). Las rocas argílicas avanzadas se grafican cerca de la línea A-K. La mineralogía de esta muestra indica la presencia de arcillas (caolinita e illita/esmectita). La muestra AC-21A, localizada en el ápice del diagrama, pertenece a una alteración argílica pervasiva compuesta por minerales del grupo de la sílice y caolinita; de igual forma la roca AC-10A que presenta una alteración sílice oquerosa.

En las muestras argílicas avanzadas e intermedias (AC-07, AC-08C y AC-17-7) las plagioclasas han sido alteradas y casi no quedan rastros del Ca y el Na, pero el K se ha incorporado a la alunita, buddingtonita o en los estratificados de illita/esmectita. La muestra AC-09 presenta un comportamiento anómalo se grafica cerca de la zona definida para la illita. El resto de las muestras son rocas con alteración silícica o sílice oquerosa (con concentraciones muy bajas de Al, Ca, Na y K), que sin embargo contienen cantidades trazas de alunita, buddingtonita y esmectita (Tabla 2).

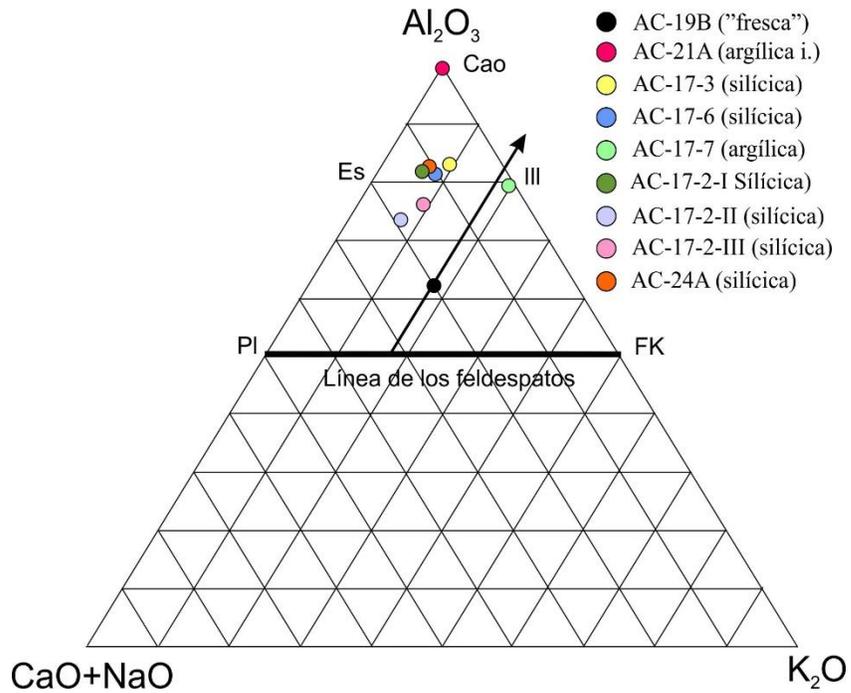
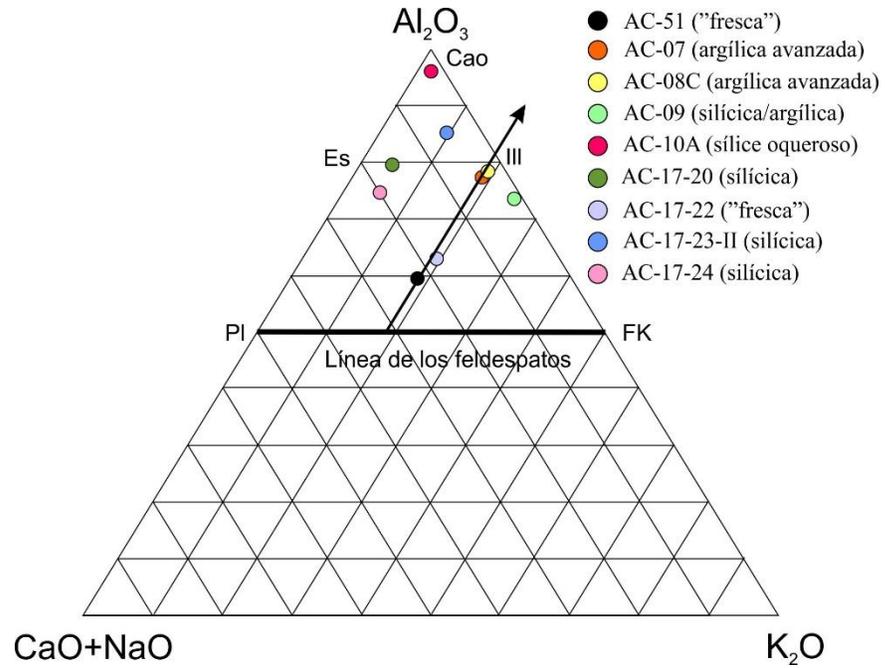


Figura 18. Diagramas ternarios A-CN-K. Alcaparrosa (imagen superior) y La Mina Tecnoarcillas (imagen inferior).

#### 4.2.4. Geoquímica de REE y análisis estadístico

Las muestras con alteración oquerosa y silícica presentan un empobrecimiento LREE, en comparación con sus contrapartes menos alteradas (Figs. 18 y 19). En las alteraciones argílicas intermedias y argílicas, los patrones seguidos por las REE son prácticamente iguales a sus rocas frescas equivalentes. En este respecto, se observa que en la matriz de correlación (Tabla 3), el Al y el K presentan valores positivos del coeficiente de correlación (CC), de moderado a alto ( $0.5 \leq CC \leq 1.0$ ), con las LREE; del mismo modo que el Na, el Mn y el Rb. Por otra parte, el Si presenta valores negativos moderados a altos ( $0.5 \leq CC \leq 1.0$ ) con las LREE. Asimismo, el Si presenta valores negativos moderados a altos ( $-1.0 \leq CC \leq -0.5$ ) con el Al, el K, el Sr; y positivos con la Ag, el Ta y el W. El Ti tiene valores CC negativos moderados a altos con el K. El Zr, el Nb y el Hf tienen valores altos positivos entre ellos y con la Ag y las REE pesadas.

Con el fin de utilizar herramientas complementarias en la caracterización y clasificación de las muestras de acuerdo con su composición química, se utilizó un método de representación gráfica llamado dendrograma (Fig. 21). En este se presenta una agrupación jerárquica donde el nivel de distancia o similitud entre elementos del clúster y entre otros clústeres se mide en el eje X (entre menor distancia, mayor similitud entre clústeres). De lo anterior se puede observar que las muestras se clasifican en dos clústeres principales: (1) agrupa a las muestras argílicas avanzadas, argílicas intermedias y también a las consideradas “frescas” (tanto de composición riolítica como dacítica), y (2) engloba a las muestras con alteración silícica. En este clúster hay muestras (AC-03, AC-17-23-II, AC-09 y AC-17-2-I) cuya alteración (por los análisis mineralógicos y geoquímicos) corresponde a la zona de transición entre silícicas y argílicas avanzadas.

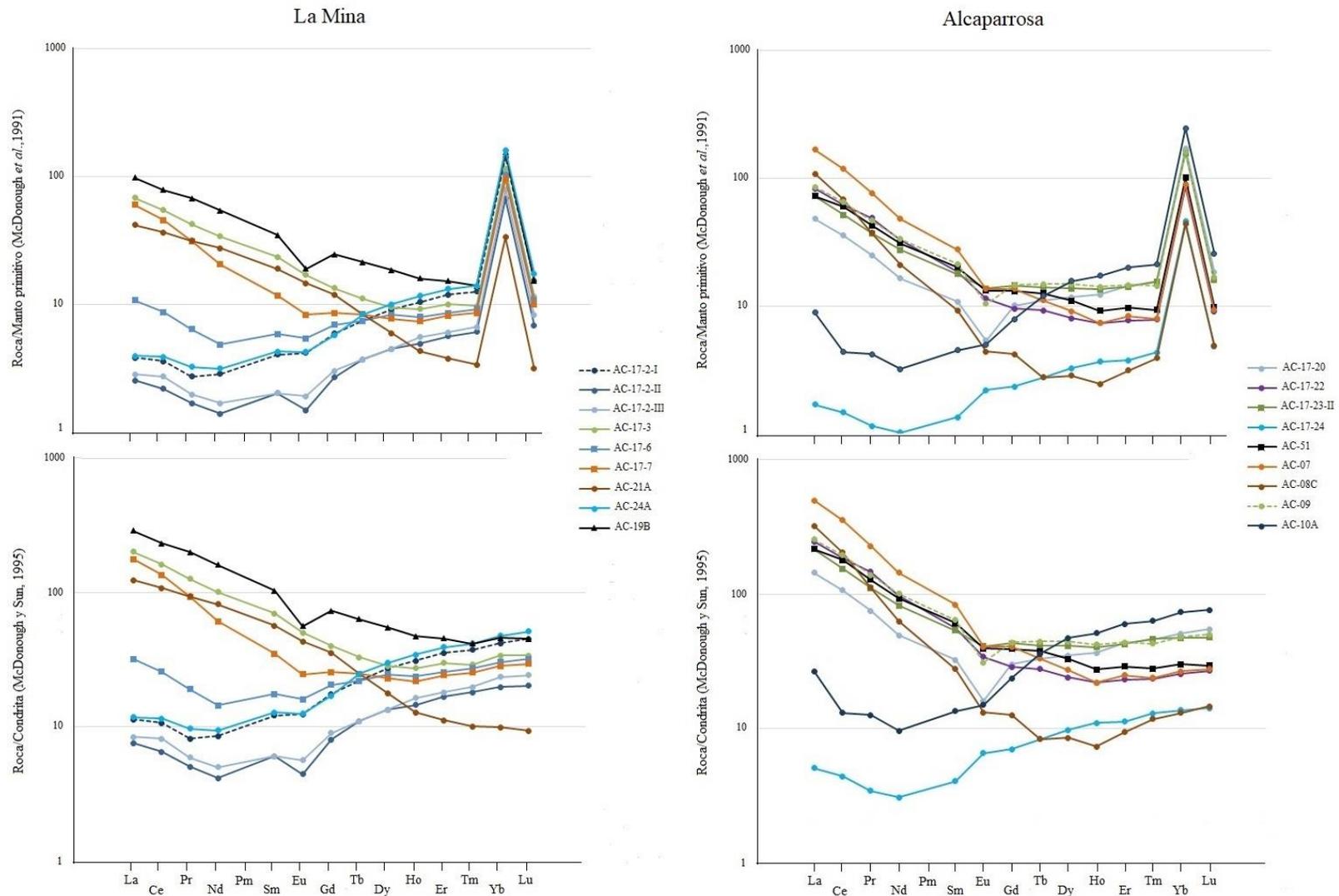


Figura 19. Normalización de tierras raras a manto primitivo (McDonough et al., 1991) y a condrita (McDonough y Sun, 1995), en las zonas principales de estudio: Alcaparrosa y La Mina.

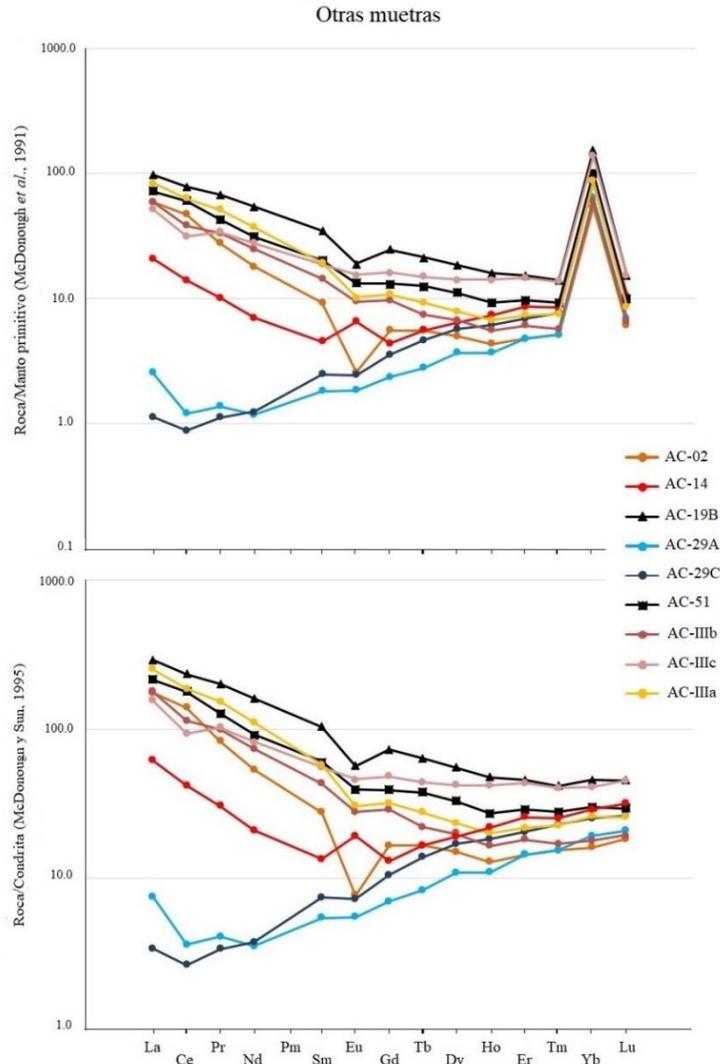


Figura 20. Normalización de tierras raras a manto primitivo (McDonough et al., 1991) y a condrita (McDonough y Sun, 1995) de las rocas “frescas”, así como de otras muestras recolectadas en el centro de la caldera, pero no en las áreas principales de estudio.

Tabla 3. Matriz de correlación calculada a partir de los datos geoquímicos de 25 muestras superficiales alteradas de Acoculco. La tabla está acotada para elementos con coeficientes de correlación entre moderados a altos.

	<i>Si</i>	<i>Al</i>	<i>K</i>	<i>Ca</i>	<i>Na</i>	<i>Mg</i>	<i>Mn</i>	<i>Ti</i>	<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Zr</i>	<i>Sc</i>	<i>Ag</i>	<i>Ta</i>	<i>W</i>	<i>Nb</i>	<i>Hf</i>	<i>ETRL</i> ( <i>La-Gd</i> )*	<i>ETRP</i> ( <i>Tb/Lu</i> )**	
<i>Si</i>	1.0	-0.89	-0.62	-0.32	-0.46	-0.32	-0.35	0.37	-0.43	-0.54	0.44	0.20	0.50	0.64	0.65	0.46	0.40	-0.21 / -0.48	-0.06 / 0.37	
<i>Al</i>		1.00	0.66	0.33	0.51	0.43	0.43	-0.40	0.52	0.46	-0.50	-0.24	-0.57	-0.62	-0.61	-0.47	-0.46	0.31 / 0.54	-0.34 / 0.15	
<i>K</i>			1.00	0.27	0.65	0.50	0.54	-0.63	0.87	0.48	-0.27	-0.47	-0.42	-0.43	-0.43	-0.25	-0.26	0.31 / 0.57	-0.02 / 0.24	
<i>Ca</i>				1.00	0.66	0.31	0.76	-0.17	0.31	0.60	-0.40	0.00	-0.44	-0.31	-0.30	-0.36	-0.39	0.09 / 0.37	0.11 / 0.29	
<i>Na</i>					1.00	0.14	0.71	-0.40	0.76	0.35	-0.37	-0.14	-0.51	-0.38	-0.36	-0.32	-0.33	0.25 / 0.49	0.14 / 0.41	
<i>Mg</i>						1.00	0.58	-0.28	0.52	0.32	-0.19	-0.19	-0.27	-0.31	-0.31	-0.28	-0.24	0.18 / 0.24	-0.02 / 0.15	
<i>Mn</i>							1.00	-0.27	0.62	0.36	-0.28	-0.09	-0.46	-0.35	-0.34	-0.32	-0.29	0.18 / 0.47	0.23 / 0.47	
<i>Ti</i>								1.00	0.52	-0.38	0.34	0.76	0.36	0.42	0.44	0.19	0.18	-0.11 / -0.45	-0.19 / 0.10	
<i>Rb</i>									1.00	0.26	-0.27	-0.33	-0.46	-0.37	-0.35	-0.28	-0.28	0.33 / 0.45	0.03 / 0.33	
<i>Sr</i>										1.00	-0.35	-0.31	-0.38	-0.29	-0.35	-0.22	-0.30	0.22 / 0.58	-0.21 / 0.08	
<i>Zr</i>											1.00	0.48	0.92	0.44	0.30	0.93	0.98	0.00 / -0.15	0.24 / 0.66	
<i>Sc</i>												1.00	0.51	0.29	0.23	0.39	0.44	-0.19 / 0.09	0.18 / 0.49	
<i>Ag</i>													1.00	0.48	0.38	0.86	0.89	-0.18 / 0.02	0.13 / 0.59	
<i>Ta</i>														1.00	0.94	0.48	0.40	-0.14 / -0.25	-0.04 / 0.32	
<i>W</i>															1.00	0.34	0.26	-0.20 / -0.33	-0.10 / 0.24	
<i>Nb</i>																1.00	0.92	-0.07 / 0.14	0.26 / 0.59	
<i>Hf</i>																	1.00	0.27 / 0.67	0.27 / 0.67	
<i>ETRL</i> ( <i>La/Gd</i> )																		1.00	0.62 / 1.00	
<i>ETRP</i> ( <i>Tb/Lu</i> )																			1.00	0.05 / 0.96
																				0.57 / 1.00

\* Valores (máximo y mínimo) de los coeficientes de correlación del grupo de elementos de tierras raras ligeras LREE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd).

\*\* Valores (máximo y mínimo) de los coeficientes de correlación del grupo de tierras raras pesadas HREE (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

■ Coeficientes de correlación positivos con valores entre moderado y alto ( $0.50 < r < 1.00$ ).

■ Coeficientes de correlación negativos con valores entre moderado y alto ( $-0.50 > r > -1.00$ ).

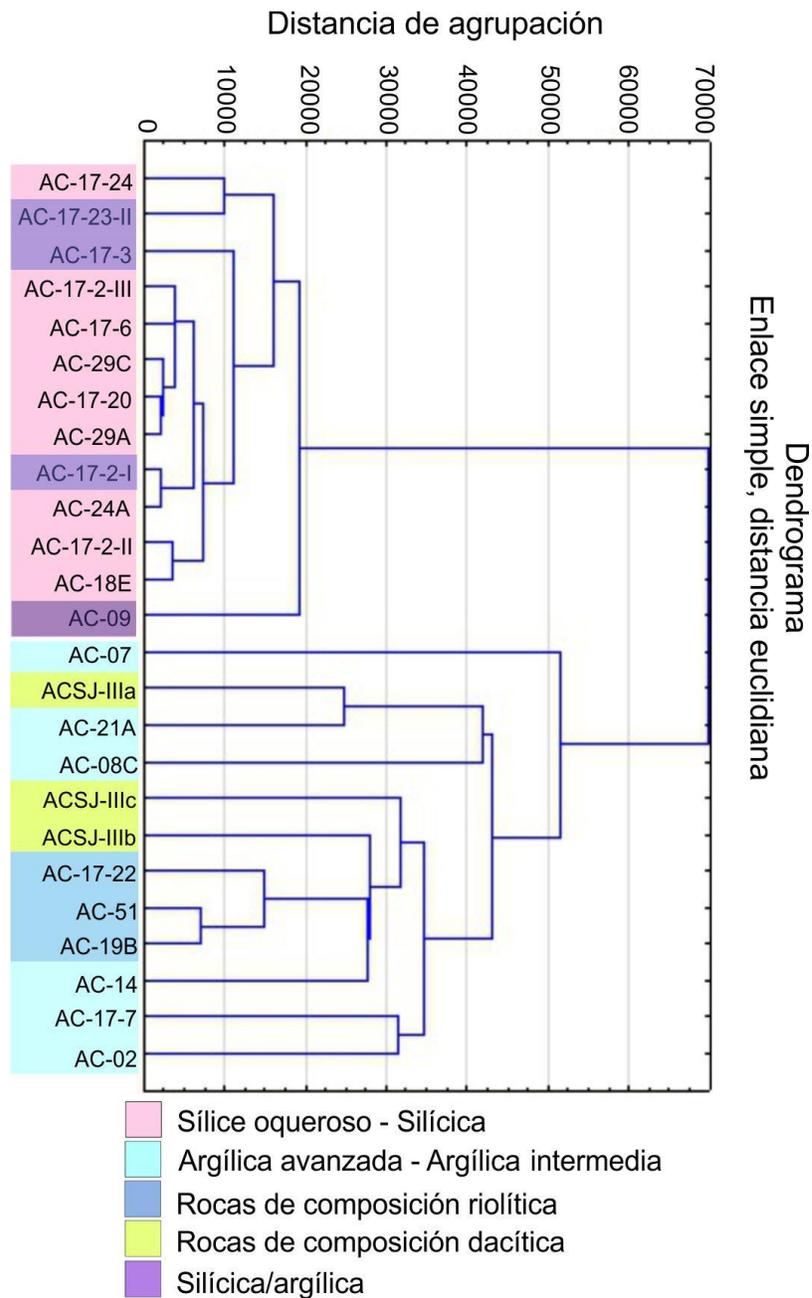


Figura 21. Dendrograma de rocas superficiales. Las muestras se dividen en dos grupos principales: I) alteración argílica avanzada, argílica y rocas frescas; II) alteraciones silíceo y sílice oquerosa, las muestras en morado representan aquellas que se localizan en la transición entre la alteración silíceo y argílicas avanzadas.

#### 4.3. Densidad de las rocas

Las muestras consideradas como “frescas”, presentan los valores más altos de densidad utilizando el método de la cera, pero no así con el picnómetro (Tabla 4); estos resultados son de esperarse si tomamos en cuenta que la roca ha incrementado su porosidad debido al contacto con fluidos hidrotermales, (p.e. en el caso extremo de las muestras con alteración sílice oquerosa, la lixiviación de muchos de sus componentes produce una porosidad alta). En el caso de los valores obtenidos con el picnómetro, las mediciones son diferentes, en general las rocas con densidades más altas son aquellas silicificadas, aún más que las rocas aquellas con oquedades formadas por la lixiviación (Tabla 4).

#### 4.4. Balance de masas

Para poder aplicar correctamente la ecuación de balance de masas es necesario contar con la muestra alterada y con un protolito de la misma. En el centro de la caldera de Acoculco la mayoría de las rocas muestran un grado de alteración elevado, lo cual impide encontrar cerca de ella una roca fresca con sus mismas características. Los diversos productos volcánicos resultado de los múltiples eventos registrados en la zona (López-Hernández *et al.*, 2009; Avellán *et al.*, 2018; Sosa-Ceballos *et al.*, 2018), varían en su composición química, mineralógica y textural.

Como ya se mencionó anteriormente, las rocas recolectadas son de composición riolítica o dacítica. En el análisis del balance de masas nos enfocamos en las primeras, ya que son las más abundantes en el área de trabajo. Entre las muestras (riolíticas) menos alteradas podemos distinguir, bajo microscopio óptico, lavas con diferente grado de intemperismo (AC-19B, AC-51, AC-17-22). Ya que no se cuenta con rocas frescas representativas de cada producto volcánico, en este trabajo se utiliza una aproximación de la roca original. Se han elegido como protolitos de referencia para este ejercicio las muestras AC-19B y AC-51. Estas rocas son las que presentan menor grado de alteración y aunque estén separadas por varios kilómetros (Fig. 2) sus características texturales y mineralógicas (Tabla 1) y químicas (Tablas 2 y 5) son muy semejantes.

Tabla 4. Valores de densidad obtenidos mediante los métodos de la cera y el picnómetro de rocas volcánicas alteradas en la zona geotérmica de Acoculco.

<b>MUESTRA</b>	Longitud	Latitud	Picnómetro <sup>a</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Cera <sup>b</sup> (g/cm <sup>3</sup> )
AC-51	-98.152819°	19.942862°	2.5609 ± 0.0005	2.2938 ± 0.0102
AC-01	-98.143889°	19.922506°	2.3751 ± 0.0005	1.7399 ± 0.0059
AC-02	-98.143125°	19.924165°	2.4209 ± 0.0075	1.7187 ± 0.0042
AC-07	-98.142734°	19.936570°	2.4438 ± 0.0008	1.6583 ± 0.0045
AC-08C	-98.142159°	19.936802°	2.3003 ± 0.0007	1.8033 ± 0.0081
AC-09	-98.141043°	19.938233°	2.5140 ± 0.0007	1.5399 ± 0.0054
AC-10A	-98.140183°	19.938139°	2.7016 ± 0.0004	2.0237 ± 0.0016
AC-10B	-98.140147°	19.938104°	2.5936 ± 0.0006	1.4949 ± 0.0047
AC-14	-98.136394°	19.930286°	2.6039 ± 0.0008	2.0557 ± 0.0044
AC-18E	-98.160021°	19.925276°	2.6618 ± 0.0002	1.8065 ± 0.0141
AC-19B	-98.159731°	19.931392°	2.5695 ± 0.0008	2.2687 ± 0.0065
AC-21A	-98.168360°	19.927511°	2.4789 ± 0.0008	1.5434 ± 0.0098
AC-24A	-98.178623°	19.929185°	2.5932 ± 0.0003	1.6848 ± 0.0034
AC-29A	-98.181273°	19.898998°	2.2412 ± 0.0004	1.8462 ± 0.0030
AC-29C	-98.180585°	19.898887°	2.2596 ± 0.0003	1.4464 ± 0.0074
ACSJ-III A	-98.199477°	19.893904°	2.4716 ± 0.0007	1.7014 ± 0.0020
ACSJ-III B	-98.202354°	19.893465°	2.4123 ± 0.0007	1.4628 ± 0.0043
ACSJ-III C	-98.203700°	19.893589°	2.6181 ± 0.0006	2.3928 ± 0.0058
AC-17-02-I	-98.179444°	19.929306°	2.6203 ± 0.0007	1.7678 ± 0.0043
AC-17-02-II	-98.179426°	19.929307°	2.2012 ± 0.0010	1.9184 ± 0.0047
AC-17-02-III	-98.179415°	19.929309°	2.4325 ± 0.0006	1.4652 ± 0.0061
AC-17-03	-98.179109°	19.929449°	2.7303 ± 0.0028	1.2617 ± 0.0095
AC-17-06	-98.177122°	19.929251°	2.4281 ± 0.0020	1.3543 ± 0.0118
AC-17-07	-98.176272°	19.929192°	2.7910 ± 0.0005	1.7196 ± 0.0238
AC-17-20	-98.140187°	19.937407°	2.5266 ± 0.0003	1.3734 ± 0.0082
AC-17-22	-98.140276°	19.936865°	2.4823 ± 0.0003	2.1007 ± 0.0089
AC-17-23-II	-98.140335°	19.938429°	2.1751 ± 0.0096	1.3727 ± 0.0065
AC-17-24	-98.139308°	19.937547°	2.2982 ± 0.0006	1.4662 ± 0.0052

<sup>a</sup>Densidad del sólido

<sup>b</sup>Densidad considerando la porosidad

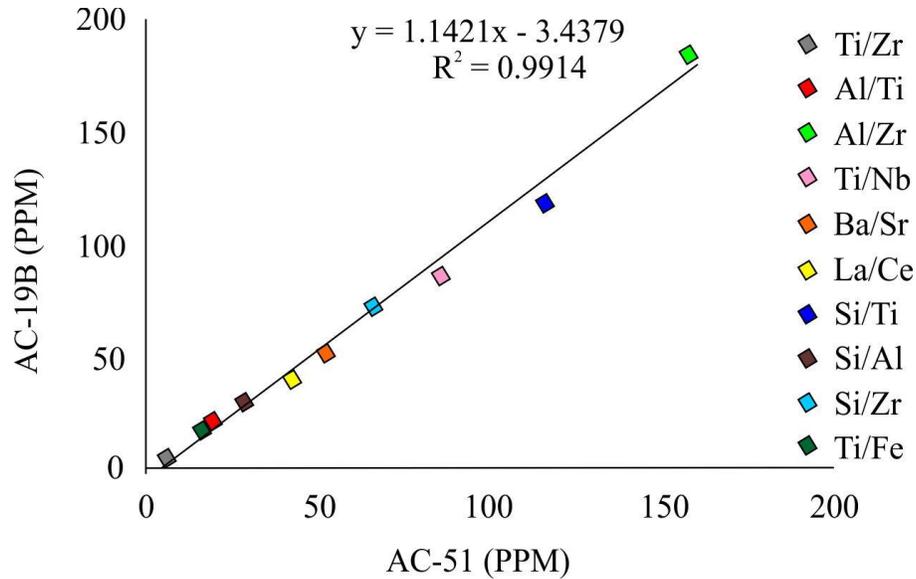


Figura 22. Gráfica de cocientes elementales de las riolitas AC-51 y AC-19B. Se obtiene la ecuación de la recta que mejor ajusta a los datos por el método de mínimos cuadrados y el valor del coeficiente de determinación  $R^2$ .

Tabla 5. Comparación entre cocientes elementales de las rocas "frescas" AC-51 y AC-19B.

	Ti/Zr*	Al/Ti	Al/Zr	Ti/Nb	Si/Ti	Si/Al	Si/Zr
<b>AC-51</b>	9.6±1.2	31.6±2.3	304.4±34.0	145.7±44.8	145.7±12.8	4.7±0.3	1432.9±160.2
<b>AC-19B</b>	10.6±1.3	33.8±2.9	359.1±53.9	147.6±54.6	145.9±18.1	4.5±0.5	1601.3±240.2

\*Los cocientes se realizaron con los elementos mayores normalizados a base anhidro y los valores en ppm.

Para estudiar el cambio en la relación volumen-composición de una roca alterada en relación con su contraparte sin alterar, Gresens (1967) propone un sistema de ecuaciones lineales de la forma:

$$a \left[ f_v \left( \frac{g_A}{g_O} \right) c_i^A - c_i^O \right] = x_i ,$$

Para solucionar el sistema de ecuaciones es necesario conocer la composición química de las muestras y la densidad específica o la densidad. En este caso, "a" es la cantidad en gramos de la muestra sin alterar que se analiza;  $c_i^A$  y  $c_i^O$  son las concentraciones del componente "i" en la roca alterada (A) y sin alterar (O), obtenidas de los análisis químicos;

los valores de  $g_B$  y  $g_A$  son la densidad específica de la muestra alterada y sin alterar respectivamente;  $f_v$  es el factor de volumen, que determina cuánto ha cambiado el volumen final respecto el inicial; y  $x_i$  es la cantidad total, ganada o perdida, del componente “ $i$ ”.

Los valores de  $c_i^B$ ,  $c_i^A$ ,  $g_B$  y  $g_A$  se han obtenido utilizando métodos analíticos. El valor de la masa inicial suele tomarse como un valor de referencia de 100 gr. Sin embargo, la ecuación sigue teniendo dos incógnitas  $f_v$  y  $x_i$ ; por lo que para que se pueda resolver es necesario hacer alguna suposición que permita que el problema se reduzca a determinar sólo el valor de una de las variables. Estas suposiciones pueden ser que: durante el proceso de metasomatismo el volumen de la roca no cambió, por lo que el valor de  $f_v$  es 1; o que la concentración del componente “ $i$ ” permaneció constante, por lo que  $x_i$  es cero. La elección de cualquiera de estas suposiciones nos permite resolver el conjunto de ecuaciones, sin embargo, tiene que estar justificada.

Para encontrar elementos inmóviles se grafica un elemento contra otro, tanto de las muestras alteradas como de las “frescas” y se observa el comportamiento o dispersión de las primeras respecto a las últimas. Primero se intentó hacer estas gráficas para pares de elementos que pertenecieran a grupos que no presenten comportamiento similar bajo diversas condiciones y procesos de diferenciación química, como los litófilos de radio iónico grande o los de alto potencial iónico. Sin embargo, aún dentro de estos grupos, elementos en donde se observa un comportamiento generalmente similar, no lo hacen para este caso.

Elementos químicamente inmóviles mantendrán sus cocientes invariantes durante el cambio en la masa de la roca causado por la pérdida o ganancia de los elementos inmóviles (Fralick y Kronberg, 1996). En el caso de Acoculco, el cociente Zr/Hf es el que presenta un mayor comportamiento lineal para todas las rocas analizadas (Fig. 23). El Nb es el elemento que le sigue en este comportamiento, en relación con el Zr y el Hf. Por lo anterior, se determinó elegir el circonio como elemento inmóvil para la aplicación de la ecuación.

Como ya se mencionó en el apartado de metodología, para resolver el conjunto de ecuaciones Gresens-Grant es necesario hacer alguna de las siguientes: (1) que ciertos elementos permanecen inmóviles durante la alteración, (2) que la masa permanece constante, o (3) que el volumen permanece constante. En este trabajo se tomaron como condiciones: (a)

el peso de 100 gr la roca sin alterar y (b) la inmovilidad del circonio. La densidad es una variable intensiva, por lo que no cambia si el volumen o la masa lo hacen. De esta forma es posible calcular las masas y los volúmenes de las rocas con los datos obtenidos. El volumen

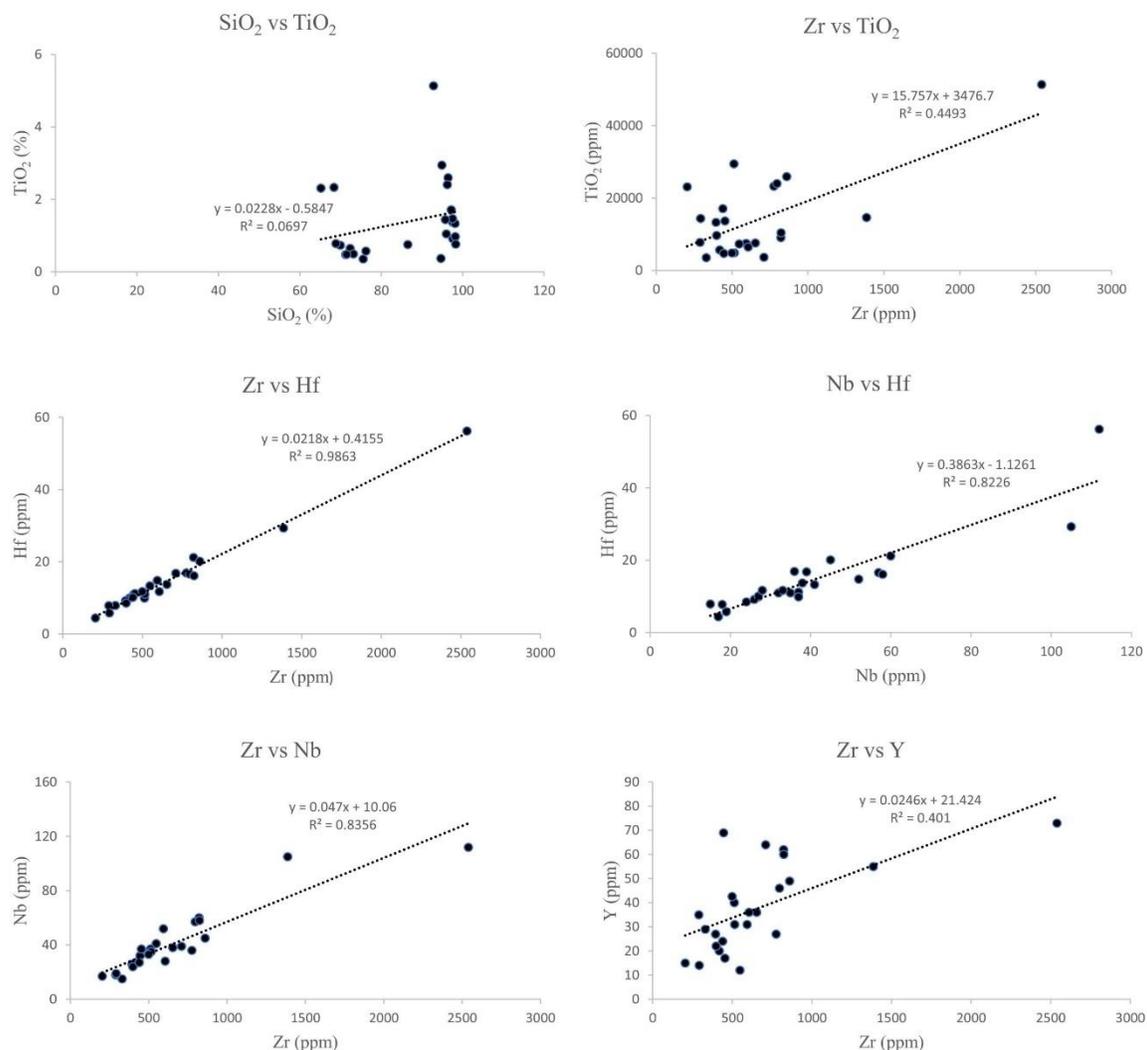


Figura 23. Se Grafican algunos de los cocientes elementales (tomando en cuenta todas las muestras de composición riolítica, n=25) de elementos considerados generalmente inmóviles. Se puede observar que los que mejor ajustan una recta son el Zr y el Hf, con un valor del coeficiente de determinación de 0.98, es decir que su relación se mantiene similar en todas las muestras.

de la roca original se puede calcular simplemente con la fórmula  $V_o = M_o / \rho_o$ , teniendo este valor se puede calcular el volumen y la masa de las rocas alteradas. Partiendo de la fórmula original de Gresens considerando inmóvil el circonio:

$$a \left[ f_V \left( \frac{\rho_A}{\rho_O} \right) C_{Zr}^A - C_{Zr}^O \right] = 0, \quad f_V = \frac{V_A}{V_O}$$

De la ecuación anterior, obtenemos:

$$f_V = \left( \frac{C_{Zr}^O}{C_{Zr}^A} \right) \left( \frac{\rho^O}{\rho^A} \right)$$

El valor de  $f_V$  es el cambio en el volumen de la roca alterada con respecto a la roca original. Sustituyendo este valor en las ecuaciones para otros elementos, tenemos que

$$100 \times \left[ \left( \frac{C_{Zr}^O}{C_{Zr}^A} \right) \left( \frac{\rho^O}{\rho^A} \right) \left( \frac{\rho^A}{\rho^O} \right) C_i^A - C_i^O \right] = x_i, \text{ ecuación que quedaría de la siguiente forma,}$$

$$100 \times \left[ \left( \frac{C_{Zr}^O}{C_{Zr}^A} \right) C_i^A - C_i^O \right] = x_i$$

Para poder entender mejor la pérdida o ganancia de uno de los elementos, resulta más claro hacerlo en relación con la concentración original, por lo que ambos lados de la última ecuación se dividen entre  $M^O C_i^O$ , donde la masa inicial es de 100 gr.

$$\frac{100 \times \left[ \left( \frac{C_{Zr}^O}{C_{Zr}^A} \right) \left( \frac{\rho^O}{\rho^A} \right) \left( \frac{\rho^A}{\rho^O} \right) C_i^A - C_i^O \right]}{M^O C_i^O} = \frac{x_i}{M^O C_i^O}$$

$$\frac{x_i}{M^O C_i^O} = \left( \frac{C_{Zr}^O}{C_{Zr}^A} \right) \left( \frac{C_i^A}{C_i^O} \right) - 1,$$

esta ecuación equivaldría a la ecuación modificada por Grant (1976) para cuando se asume la inmovilidad de un elemento.

$$\frac{\Delta C_i}{C_i^O} = \left( \frac{C_{Zr}^O}{C_{Zr}^A} \right) \left( \frac{C_i^A}{C_i^O} \right) - 1$$

Los valores calculados de  $\Delta C_i/C_i^O$  para elementos mayores en muestras de La Mina (Tecnoarcillas) y Alcaparrosa se muestran en la tabla 7, los resultados están multiplicados por 100. Todos los valores reportados por Actlabs fueron normalizados a base anhidro. En general, las rocas muestran una pérdida en los elementos mayores. El  $TiO_2$  es una clara

excepción, presentándose los valores más altos generalmente en muestras más alteradas. En esta investigación se han detectado pequeñas fracturas rellenas de anatasa (muestra con alteración pervasiva; Fig. 24-A). Con respecto a otros óxidos, el  $\text{SiO}_2$  muestra valores relativamente bajos de pérdida y aún de ganancia en algunas muestras con alteración silícica y argílica avanzada (de nuevo, especialmente en la zona de La Mina).

En el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y del  $\text{K}_2\text{O}$  se observa una ganancia o una pérdida relativamente baja en muestras con alteraciones argílicas y argílicas avanzadas. La muestra AC-10B tiene una ganancia en la concentración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en relación con las otras rocas. Recuérdese que AC-10B corresponde a una brecha cementada principalmente por goethita (Fig. 14). La muestra AC-17-07 tiene ganancia en la concentración de  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  y poca pérdida en  $\text{K}_2\text{O}$ , probablemente asociado a esmectitas ricas en Mg. El Rb se ha perdido en casi todas las muestras, excepto por las menos alteradas. El Sc presenta en general ganancias o pequeñas pérdidas en algunas muestras, así como pequeñas pérdidas en otras, Las muestras tiene una pérdida en itrio de casi la mitad, esto es ligeramente menos en Alcaparrosa.

Las muestras donde se detectaron cristales de barita (AC-07, AC-08C, AC-09, AC-17-22, AC-17-23-II y AC-17-07) (Tabla 1), presentan una ganancia en bario o una pérdida baja de él. La concentración de estroncio está ligada al incremento del Ba, por lo que la movilidad de ambos elementos parece asociada. Las variaciones de los REE están representadas en las figuras 19 y 20, mientras que la ganancia o pérdida se presentan en la tabla 8. El Rb tiene pérdidas en todas las muestras, pero es menor en la argílica. La movilidad del Nb y el HF son bajas. El U y el Th se comportan de forma similar y únicamente se calculan ganancias en las muestras de Alcaparrosa.

La Ag también muestra variaciones muy bajas, presentando ganancias en casi todas las muestras. El Ta muestra en general ganancias en las rocas de Alcaparrosa y en especial en las argílicas avanzadas (AA, S/AA). Los elementos de tierras raras tienen un comportamiento similar al observado en las normalizaciones a condrita y manto primitivo (Fig. 19 y 20). Las rocas más alteradas tienen una mayor pérdida en tierras raras ligeras y menos en las pesadas. Las muestras con alteración argílica avanzadas (AA) presentan con frecuencia una ganancia o pérdidas relativamente pequeñas en tierras raras ligeras.

En la tabla 7 se observa que -teniendo en cuenta la inmovilidad del Zr- los elementos menos móviles son Hf, seguido por el Nb y la Ag; una pérdida alta en Rb, Ba, Sr y en menor medida en Y; así como ganancias o pérdidas relativamente pequeñas en V, Sc, Ta, U, y con mayor movilidad el Th. Como se muestra en la tabla, también los elementos de tierras raras presentan una importante movilidad, principalmente las tierras raras ligeras en las rocas con mayor alteración.

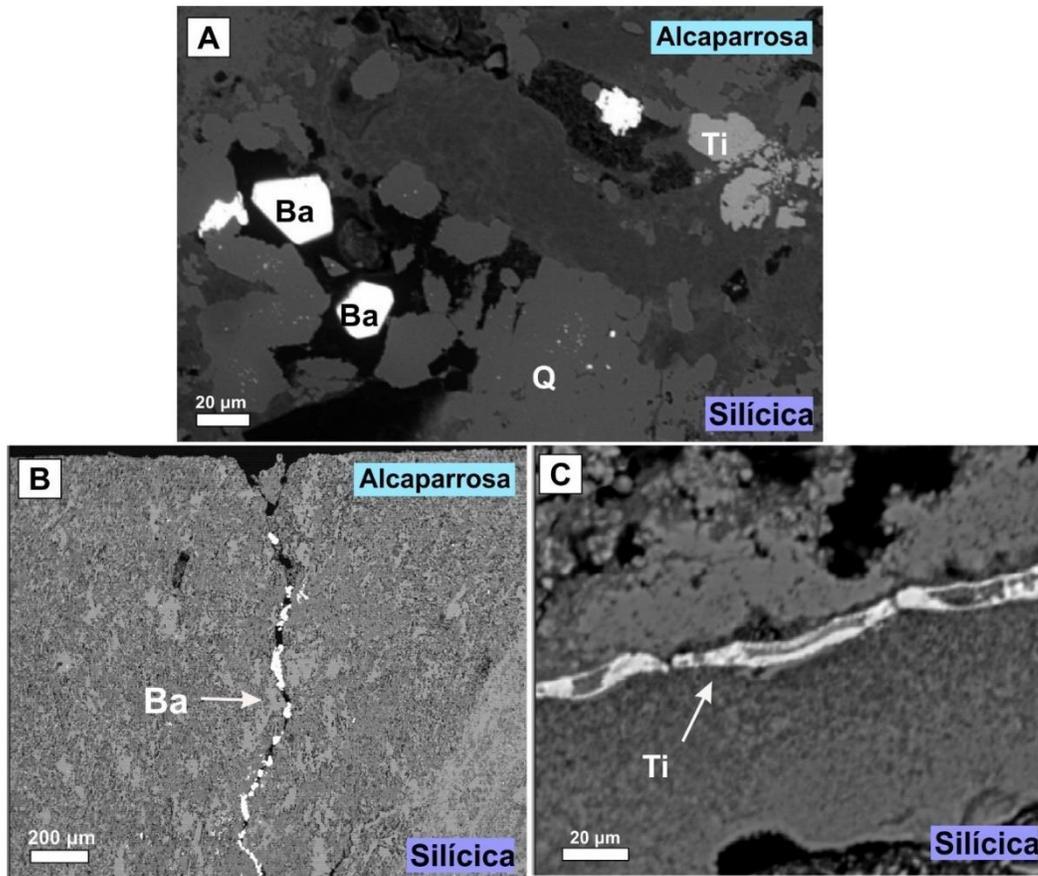


Figura 24. imágenes tomadas con el microscopio electrónico en muestras con alteración silícica. Imagen A y B, barita en cavidades y fracturas; imagen C, fractura rellena de óxido de titanio.

Tabla 6. Método de Gresens-Grant en elementos mayores.

# MUESTRA	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$	$\Delta C_i/C_i^0$
<sup>A</sup> AC-51(R)*									
<sup>A</sup> AC-07 (AA)	1.81	-52.90	-50.30	-92.59	-84.30	-87.20	-94.64	-62.60	31.58
<sup>A</sup> AC-08C (AA)	-10.72	34.71	-86.48	-93.79	-90.14	-91.07	-86.54	8.02	39.04
<sup>A</sup> AC-09 (S)	-6.84	-83.38	-98.29	-86-76	-33.86	-96.73	-99.54	-81.54	46.32
<sup>A</sup> AC-10A (V)	-74.48	-97.97	-97.74	-97.92	-93.41	-99.10	-99.97	-99.86	109.87
<sup>A</sup> AC-10B (BH)	-38.42	-94.32	583.03	-92.71	-97.10	-95.80	-99.85	-99.92	211.54
AC-17-20 (S)	-50.90	-98.25	-98.71	-97.15	-96.98	-98.36	-99.16	-99.67	9.77
<sup>A</sup> AC-17-22 (R)	-0.82	5.30	-80.87	-89.60	-83.47	-40.16	-19.42	3.40	-1.31
<sup>A</sup> AC-17-23 (S/A))	-18.59	-94.69	-68.79	-93.24	-62.41	-96.11	-99.45	-98.12	31.81
<sup>M</sup> AC-19B (R)*									
<sup>M</sup> AC-17-02-I (S/A)	-24.53	-97.14	-92.42	-88.16	-86.38	-95.26	-99.25	-99.25	184.43
<sup>M</sup> AC-17-02-II (S)	54.05	-97.13	-87.25	-80.25	-78.68	-91.76	-98.69	-98.96	129.59
<sup>M</sup> AC-17-02-III (S)	38.25	-95.63	-92.32	-82.50	-74.82	-91.24	-98.38	-98.16	266.96
<sup>M</sup> AC-17-03 (S/A)	15.72	-91.90	-90.78	-81.39	-62.52	-90.06	-99.21	-96.47	441.69
<sup>M</sup> AC-17-06 (S)	-6.02	-97.32	-95.43	-88.21	-87.28	-95.08	-99.37	-99.22	9.98
<sup>M</sup> AC-17-07 (A)	-25.30	-6.86	-82.72	1.70	315.43	-96.71	-98.44	-17.55	0.82
<sup>M</sup> AC-24A (S)	-30.00	-97.74	-97.05	-91.23	-90.53	-94.87	-99.76	-99.19	184.16
<sup>M</sup> AC-18A (V)	-25.30	-97.18	-89.13	-92.82	-93.11	-96.00	-98.61	-99.62	4.46

V-vuggy; S/A-silícica/argílica avanzada, S-silícica; AA-argílica avanzada; A-argílica; BH-brecha hidrotermal.

<sup>A</sup> Alcaparrosa.

<sup>M</sup> Mina Tecnoarcillas.

\*Muestras menos alteradas (R-riolita)

Tabla 7. Método de Gresens-Grant para elementos traza.

# MUESTRA	Rb	Nb	Ba	Sr	Ag	V	Sc	Hf	Ta	Y	Th	U
	$\Delta C_i/C_i^0$											
<sup>A</sup> AC-51(R)*												
<sup>A</sup> AC-07 (AA)	-95.82	32.19	119.55	290.39	26.22	45.35	-29.88	6.44	401.24	-38.77	51.03	90.16
<sup>A</sup> AC-08C (AA)	-94.72	12.99	154.33	324.71	17.29	215.14	-39.18	-3.70	11.97	-74.30	-6.43	-17.53
<sup>A</sup> AC-09 (S)	-87.20	-17.07	9.24	-89.61	15.63	-74.41	17.30	1.05	187.11	5.74	-32.02	-32.40
<sup>A</sup> AC-10A (V)	-99.67	-33.49	-83.11	-98.71	S.D.	-3.52	-1.73	-5.59	40.48	-66.32	-83.03	-46.14
<sup>A</sup> AC-10B (BH)	-99.97	-29.97	-43.66	-93.66	19.58	356.56	60.97	-6.99	41.79	-59.19	-79.63	-29.06
AC-17-20 (S)	-99.40	14.20	-98.80	-89.67	13.15	-11.63	-3.99	-9.83	28.67	-53.52	-48.30	5.77
<sup>A</sup> AC-17-22 (R)	-4.70	2.45	20.34	8.01	17.66	-38.34	-3.11	-8.90	130.86	-29.49	14.28	12.22
<sup>A</sup> AC-17-23 (S/A))	-98.49	6.24	-19.50	-91.05	25.59	-61.42	21.26	-16.56	339.96	-14.60	-43.51	-45.19
<sup>M</sup> AC-19B (R)*												
<sup>M</sup> AC-17-02-I (S/A)	-98.13	-0.42	-69.90	-87.84	3.82	-2.17	30.44	-15.63	175.69	-63.25	-39.79	-47.11
<sup>M</sup> AC-17-02-II (S)	-99.95	-16.14	-90.18	-92.70	11.81	-44.10	11.81	-13.60	62.35	-62.73	-21.63	-30.49
<sup>M</sup> AC-17-02-III (S)	-98.31	-14.47	-44.00	-90.45	15.85	18.26	35.16	-6.92	6.92	-64.35	-41.95	-42.46
<sup>M</sup> AC-17-03 (S/A)	-97.10	0.49	-75.00	-71.65	49.00	124.53	146.26	-21.77	-10.70	-64.74	-36.11	-38.92
<sup>M</sup> AC-17-06 (S)	-98.29	-19.07	-73.16	-93.58	2.22	-60.25	-54.57	-15.12	-27.18	-49.62	-34.76	-30.01
<sup>M</sup> AC-17-07 (A)	-36.25	-35.64	14.49	-50.96	-5.43	34.85	-38.71	-21.76	-73.80	-64.45	-32.73	-24.45
<sup>M</sup> AC-24A (S)	-98.29	-27.23	-84.90	-89.12	3.49	-0.82	37.98	-5.44	-64.14	-63.25	-36.31	-32.87
<sup>M</sup> AC-18A (V)	-99.97	1.62	-71.28	-94.89	4.53	-18.70	-36.76	4.46	-59.16	-51.30	-43.48	-29.68

\*Muestras menos alteradas (R-riolita)

V-vuggy; S-silícica; AA-argílica avanzada; A-argílica; BH-brecha hidrotermal.

<sup>A</sup> Alcaparrosa.

<sup>M</sup> Mina Tecnoarcillas.

Tabla 8. Método de Gresens-Grant para elementos de tierras raras.

# MUESTRA	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	$\Delta C_i/C_i^0$													
<sup>A</sup> AC-51(R)*														
<sup>A</sup> AC-07 (AA)	94.32	66.00	49.91	30.70	15.26	-13.20	-12.50	-25.75	-30.48	-32.68	-27.46	-28.05	-25.09	-20.64
<sup>A</sup> AC-08C (AA)	36.39	3.66	-20.27	-38.11	-58.35	-69.59	-70.72	-79.88	-76.38	-75.67	-70.51	-61.66	-60.34	-54.45
<sup>A</sup> AC-09 (S)	-16.53	-23.86	-23.70	-23.80	-25.54	-44.52	-21.40	-17.20	-5.41	7.92	6.18	8.12	12.20	20.07
<sup>A</sup> AC-10A (V)	-97.58	-98.57	-98.07	-97.96	-95.62	-92.56	-88.14	-81.21	-71.89	-63.31	-59.34	-55.57	-51.99	-48.75
<sup>A</sup> AC-10B (BH)	-95.84	-96.49	-94.64	-92.85	-89.96	-86.37	-80.16	-71.59	-57.13	-44.20	-40.33	-35.61	-33.35	-30.34
AC-17-20 (S)	-75.97	-78.56	-78.97	-80.85	-80.76	-85.40	-72.27	-68.23	-61.82	-52.00	-46.46	-41.04	-38.88	-32.59
<sup>A</sup> AC-17-22 (R)	10.74	-0.46	10.74	1.93	-11.52	-16.20	-29.10	-28.75	-29.51	-22.49	-22.74	-18.55	17.75	-11.30
<sup>A</sup> AC-17-23 (S/A))	-39.37	-48.02	-47.52	-46.11	-46.66	-36.91	-33.06	-33.13	-24.49	-11.07	-11.14	1.05	-4.59	-1.61
<sup>M</sup> AC-19B (R)*														
<sup>M</sup> AC-17-02-I (S/A)	-97.82	-97.44	-97.73	-97.05	-93.47	-87.69	-86.60	-80.55	-72.46	-63.45	-87.69	-49.52	-48.63	-44.10
<sup>M</sup> AC-17-02-II (S)	-97.09	-96.89	-97.19	-97.12	-93.47	-91.21	-87.75	-80.55	-72.87	-65.60	-91.21	-51.15	-51.65	-50.09
<sup>M</sup> AC-17-02-III (S)	-97.07	-96.48	-97.02	-96.84	-94.08	-89.80	-87.50	-82.37	-75.40	-64.91	-89.80	-51.78	-47.95	-45.70
<sup>M</sup> AC-17-03 (S/A)	-39.46	-39.82	-45.16	-45.47	-41.30	-22.38	-52.38	-54.65	-55.26	-49.86	-22.38	-39.24	-35.40	-34.81
<sup>M</sup> AC-17-06 (S)	-92.52	-92.48	-93.51	-93.91	-88.49	-80.50	-80.86	-76.30	-69.43	-65.93	-80.50	-55.01	-54.88	-51.93
<sup>M</sup> AC-17-07 (A)	-54.93	-57.50	-65.82	-71.99	-75.16	-67.85	-74.31	-71.22	-69.17	-66.05	-67.85	-55.01	-54.28	-52.06
<sup>M</sup> AC-24A (S)	-97.91	-97.45	-97.51	-96.99	-93.62	-88.45	-87.95	-79.75	-71.85	-62.19	-88.45	-48.26	-46.16	-41.33
<sup>M</sup> AC-18A (V)	-90.05	-89.54	-89.54	-88.47	-81.70	-84.15	-69.19	-62.29	-56.16	-52.05	-84.15	-38.96	-40.67	-35.63

\*Muestras menos alteradas (R-riolita)

V-vuggy; S-silícica; AA-argílica avanzada; A-argílica; BH-brecha hidrotermal.

<sup>A</sup> Alcaparrosa.

<sup>M</sup> Mina Tecnoarcillas.

## 5. DISCUSIÓN

### *5.1. Alteración hidrotermal*

#### *5.1.1. Alteración superficial*

En la región estudiada de la caldera de Acoculco es posible detectar zonas de descarga hidrotermal antiguas (conductos de paleodescarga) con intensas alteraciones, y otras con actividad en el pasado reciente y escasas manifestaciones superficiales actuales. Las primeras afloran principalmente en minas de caolín y/o arena sílica; en ellas, se encuentran rocas con un alto grado de alteración, desde sílice oquerosa, hasta argílica avanzada, y argílica en su borde. Dentro de la caldera pueden encontrarse minas explotadas en el presente (p.e. Tecnoarcillas) y varias abandonadas, como las que se hallan hacia el suroeste de la zona de perforación de los pozos exploratorios EAC1, en la periferia del ejido Cruz Colorada. En el camino que comunica la zona de los pozos con dicho ejido se detectaron afloramientos con buddingtonita y en las minas abandonadas se observan manantiales y escorrentías, así como agua sulfatada estancada. La observación de todos estos fenómenos indica la posible existencia de fracturas y fallas por las que pudo haber ascendido el fluido y el  $\text{NH}_3$ .

En las minas, el grado y tipo de alteración de las rocas sugieren que existió en la zona un conducto a través de cual el fluido alcanzó la superficie. Alrededor de los paleoconductos se observa el zonamiento de las alteraciones hidrotermales: sílice oquerosa (lixiviación de minerales) en núcleo del conducto, seguido de alteración silícica, argílica avanzada y argílica intermedia (Fig. 29; Tabla 10).

Entre de las áreas con actividad en el pasado reciente y escasas manifestaciones superficiales actuales, se encuentran las zonas de Los Azufres y Alcaparrosa. En la zona de Los Azufres se pueden observar manantiales ácido-sulfatados (Fig. 3) con emanaciones de gases fríos y rocas con fracturamiento hidráulico; es en esta zona y aproximadamente a 500 m de ella, donde se excavaron los dos pozos exploratorios (EAC1 y EAC2; Fig. 2). Por su parte, en la zona de Alcaparrosa se observan manantiales fríos ácido-sulfatados (Fig. 3) con emanaciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , brechas de diversos tamaños, cráteres (del tamaño de metros) y cúmulos de escombros formados como resultado de erupciones hidrotermales; datadas por

Canet *et al.* (2015b) en fechas relativamente recientes (4867-5295, 1049-1417 y 543-709 años cal. AP). De la región estudiada en el presente trabajo, Alcaparrosa parece ser el área de mayor actividad en el pasado reciente y presente.

Tabla 9. Minerales primarios y secundarios en los diferentes tipos de alteración y roca volcánica (riolítica) de la zona geotérmica de Acoculco.

		ALTERACIONES				
Minerales		Riolita	Argílica intermedia	Argílica avanzada	Silícica	Sílice oquerosa
Primarios	Cuarzo	██████████	██████████	██████████	██████████	██████████
	Plagioclasa	██████████	Alterado	Pseudomorfo	Pseudomorfo	Oquedad
	Feldespato	██████████	Alterado	Pseudomorfo	Pseudomorfo	Oquedad
	Biotita	██████████	Alterado	Pseudomorfo	Pseudomorfo	Oquedad
	Anfibol	██████████	Alterado	Pseudomorfo	Pseudomorfo	Oquedad
	Ox-Fe-Ti	██████████	Alterado	Alterado	Alterado	Alterado
Secundarios	Calcedonia				██████████	██████████
	Tridimita			-----	-----	-----
	Ópalo		██████████	██████████	██████████	██████████
	Cristobalita			-----	-----	-----
	Esm/Ill		██████████	██████████		
	Pirita				-----	-----
	Barita			-----	-----	-----
	Caolinita		██████████	██████████	██████████	-----
	Alunita			██████████		
	Anatasa		-----	-----	-----	-----
	Goethita		██████████			-----

██████████ Mineral predominante  
 ██████████ Mineral índice y abundante localmente  
 ----- Mineral accesorio o de distribución local

La evolución del sistema geotérmico de Acoculco se deduce del análisis químico, mineralógico y petrográfico de diversas muestras, que en su conjunto dan indicios de los cambios acaecidos en el sistema. En el análisis de la paragénesis de alteración superficial agrupamos los procesos identificados en cuatro eventos principales (Tabla 10). Dichos eventos no están necesariamente relacionados con los establecidos previamente por López-

Hernández *et al.* (2009), ya que estos autores relacionan cada conjunto mineralógico en los pozos con algún fenómeno magmático diferente. Las rocas superficiales han sido expuestas a procesos de intemperismo y a múltiples eventos hidrotermales cuyas diversas condiciones pueden deberse, entre otras cosas, por ejemplo, a cambios en las condiciones del fluido por la misma interacción con las rocas encajonantes, no necesariamente relacionados a distintos sucesos magmáticos.

El primer evento, denominado en este trabajo alteración por fluidos ricos en sílice, produjo una alteración silícica y argílica selectiva pervasiva (dependiendo de la distancia al conducto), extendida en el centro de la caldera, producto de la interacción entre fluidos neutros a ligeramente ácidos y rocas volcánicas. Probablemente durante este periodo comenzaron a depositarse minerales, sobre todo polimorfos de sílice en cavidades y fracturas. La presencia de caolinita indica condiciones ligeramente ácidas (pH 4-6), que pudieron ser producto de eventos de ebullición y acidificación de cuerpos de agua subsuperficiales. Lo que nos hace suponer que durante esta etapa se dio principalmente una de transferencia de calor convectiva con fases líquida/vapor.

Un segundo evento (conformado probablemente por un conjunto de varios eventos), aquí de brechamiento, produjo fracturas hidráulicas y vetillas, posteriormente rellenas principalmente de fases de sílice que posdatan la alteración anterior (Fig. 26). Sugerimos que durante este evento el líquido fue la fase dominante en los fluidos hidrotermales, requerido para el transporte de sílice y otros iones. Sin embargo, es posible que ya hubiera partes semi selladas del sistema. La actividad hidrotermal causante de este evento estuvo probablemente relacionada con la actividad explosiva que se observa en las características superficiales de Alcaparrosa; como se observa en las brechas hidrotermales, donde rocas previamente alteradas -silícica/argílica- fueron fracturadas y luego cementadas por fluidos ricos en sílice (Fig. 14). Los minerales hallados en las muestras de pozo son indicativos de condiciones predominantemente neutras, excepto por algunos horizontes (p.e. en EAC2-200 m, donde se encontró alunita), lo que no hace suponer que un fluido neutro originalmente, pudo haber presentado procesos de ebullición, donde los gases interactuaron con fluidos acuosos subsuperficiales produciéndose la precipitación de la alunita. De igual forma, la sílice es

producto secundario de gran parte de los procesos de hidrólisis de minerales con fluidos hidrotermales (Zhue *et al.*, 2017).

Tanto la temperatura como la presión tienen efectos importantes en la solubilidad de los minerales; usualmente la disolución de un sólido es un proceso endotérmico (absorbe calor para romper la estructura cristalina), por lo que un incremento en la temperatura generalmente indica un incremento en la solubilidad (Pirajno, 2009). La precipitación de sílice incluye procesos como enfriamiento rápido, evaporación y cambios en el pH, la sílice que precipita de manantiales calientes generalmente consiste en ópalo-A ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Un fluido ascendente y rico en  $\text{SiO}_2$  debería precipitar cerca de su fuente debido a la disminución tan drástica de la solubilidad con los decrementos de temperatura. Sin embargo, una disminución en la permeabilidad causada por una precipitación previa de minerales puede provocar una acumulación de energía que se libera repentinamente produciendo el brechamiento de las rocas, lo que implica una caída brusca de presión. Ello ocurre cuando la tensión de fractura de las rocas es superada por la presión de los fluidos, y como consecuencia el fluido experimenta una pérdida de entalpía por ebullición, lo que hace que la sílice precipite rellenando las fracturas y cavidades (Bowers, 1991; Herrera *et al.*, 2005)

El tercer evento, aquí denominado de sobreimpresión ácido-sulfatado, lo relacionamos con un fluido bifásico (agua/vapor) coherente con diversos procesos de ebullición a lo largo de la secuencia volcánica del pozo EAC1. Rasgos petrológicos como brechas, presencia de horizontes de minerales ácidos y lo que pareciera ser calcita hojosa (Fig. 27) en muestras de la secuencia volcánica, indica que se produjeron varios eventos de ebullición. Los procesos de ebullición dan como resultado vapor enriquecido en gases acidificantes y un fluido residual con un incremento en el pH y iones disueltos (Canet *et al.*, 2011).

La formación de barita está fuertemente condicionada por las condiciones de óxido-reducción del ambiente (Thompson y Thompson, 1998). Cuando el fluido hidrotermal entra en contacto con aguas meteóricas se generan ambientes oxidantes y un descenso en la temperatura del fluido hidrotermal creando condiciones óptimas para la formación de barita (Guatame García y Cramer, 2009). Durante este evento se formaron sulfatos como la alunita,

barita y jarosita, que pueden estar relacionados con las últimas manifestaciones del sistema hidrotermal. El vapor rico en  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{S}$ , producto de los fenómenos de ebullición antes mencionados, alcanzó e interactuó con cuerpos de agua subsuperficiales. El agua es calentada por estos gases y al mismo tiempo es acidificada. El ácido sulfhídrico se oxida transformándose en ácido sulfúrico (Thompson y Thompson, 1998). El fluido resultante puede ser muy ácido, con pH menores a 2 (Thompson y Thompson, 1998). Un fluido tan ácido al interactuar con la roca puede producir una lixiviación de sus componentes. y así se forma la alteración sílice oquerosa que se observa en el núcleo de las zonas de descarga. Al alejarse de estas zonas, la alteración se vuelve progresivamente enriquecida en sulfatos (barita, alunita y jarosita), consistente con fases características de la alteración argílica avanzada (pH: 2-4) y caolinita, característica de la alteración argílica intermedia (pH: 4-6).

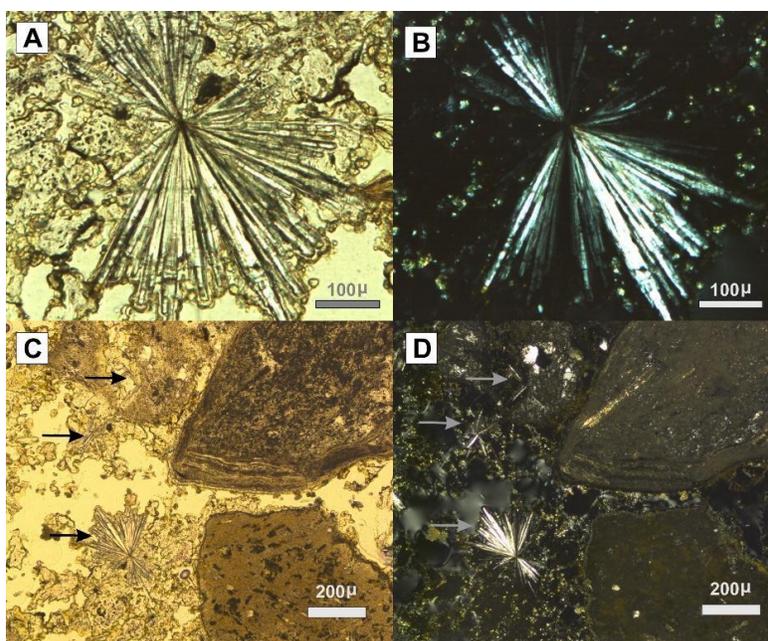


Figura 25. Cristales de barita en una matriz de ópalo, y arcilla en menor medida. A y B, cristal de barita (NP y NC, respectivamente). C y D, Agregados radiales de cristales tabulares de barita embebidos en la matriz (NP y NC respectivamente).

En fluidos con baja salinidad, la barita se vuelve más soluble por arriba de los 100 °C; su precipitación –tardía– rellena vetillas y cavidades en ambientes epitermales, y está

asociada a una disminución en la temperatura y un aumento en la oxidación (Thompson y Thompson, 1998). La barita hidrotermal generalmente ocurre como agregados radiales o cristales tabulares (Safina *et al.*, 2015). Los cristales de alunita, jarosita, caolinita, cristobalita y tridimita pueden formarse también en ambientes a temperaturas menores de 100 °C (White y Hedenquist, 1995). La alunita y la jarosita se forman en ambientes muy ácidos (pH 2-4) y sulfatados (Thompson y Thompson, 1998). La caolinita se forma en ambientes menos ácidos, y se ha detectado su presencia en áreas más alejadas de los conductos.

La tridimita se detectó en muestras con alteraciones variadas (argílica avanzada. Fig. 12; silícica y sílice oquerosa, Tabla 1), y como cristales relleno de cavidades. La cristobalita se encontró en una muestra con argilización pervasiva (AC-21A), probablemente como producto de la desvitrificación; también se encontró en muestras con alteración silícica y argílica avanzada. Sin embargo, los agregados cristalinos de sílice pueden formarse por la desvitrificación del vidrio volcánico en periodos de tiempo relativamente cortos a escala de tiempo geológico. Finalmente, durante el último evento, llamado de desgasificación remanente, el fluido que alcanzó la superficie fue cada vez más escaso y compuesto principalmente por gases fríos sin vapor de agua, que forman las *mofetas* que se ven, especialmente en Alcaparrosa. Sin embargo, esto no descarta la posibilidad de que eventualmente el fluido acuoso alcance la superficie produciéndose cráteres hidrotermales en la superficie (p.e. Alcaparrosa).

Tabla 10. Eventos de alteración inferidos de los diversos análisis aplicados a las rocas superficiales (y del pozo como complementarios) alteradas de Acoculco. Los resultados de estas tablas se complementan con lo presentando en la figura 26.

### Paragénesis de alteración

	1	2	3	4	
Caolinita	██████████		-----	██████████	
Cuarzo	██████████		██████████	██████████	
Ópalo		██████████			
Esmectita			██████████	-----	
Alunita			██████████		
Jarosita			-----		
Anatasa			-----		
Barita			-----		
Goethita			-----	-----	
	Silicificación y argilización selectiva	Brechificación y cementación por ópalo	Vetillas de cuarzo	Ácido-sulfatado aguas calentadas por vapor	Actual desgasificación e intemperismo

- ██████████ Mineral predominante en zonas de alteración
- ██████████ Mineral índice y abundante localmente
- Mineral accesorio o de distribución local

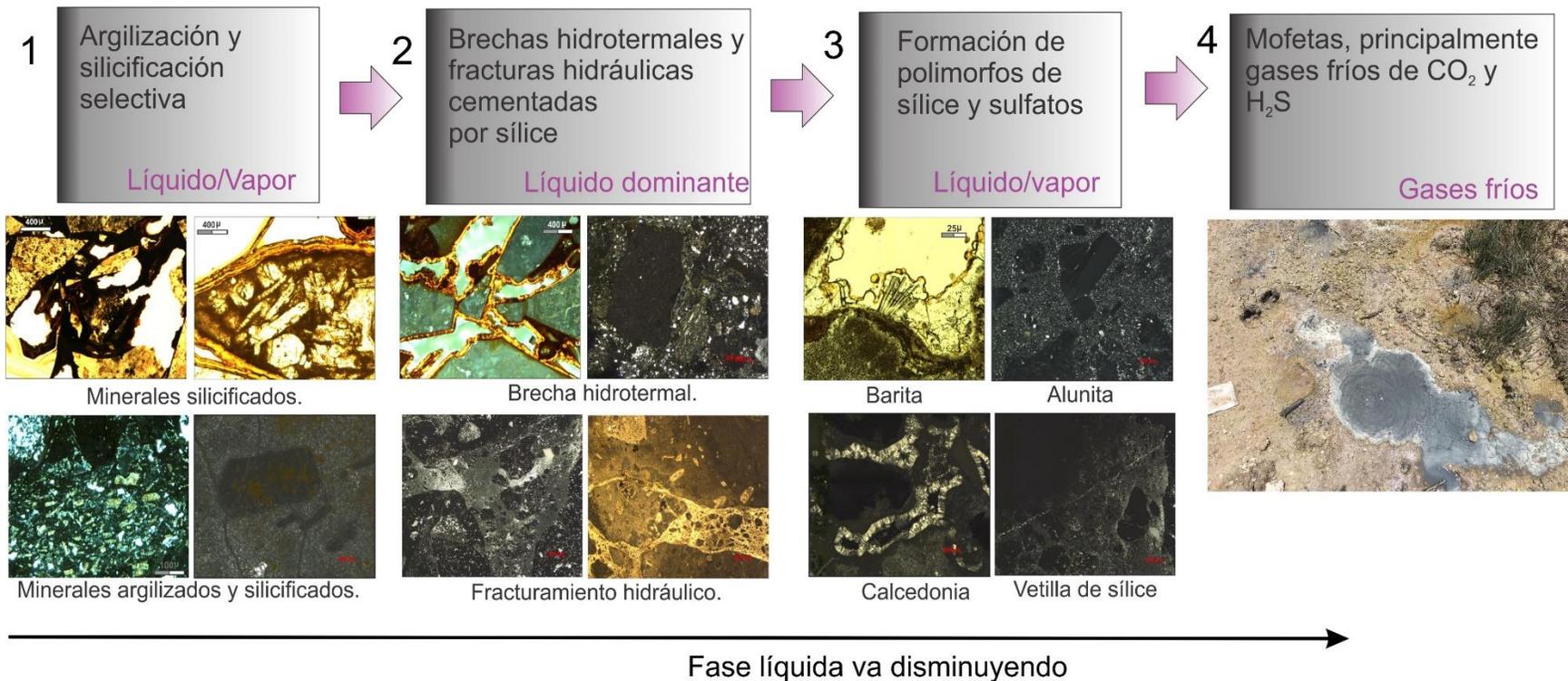


Figura 26. Eventos de alteración en rocas superficiales. En el primer evento se muestran las imágenes de minerales pertenecientes a brechas hidrotermales, que fueron previamente argilizados y silicificados. La segunda imagen presenta en la parte superior brechas hidrotermales y en la inferior fracturas hidráulicas cementadas por un fluido rico en sílice. Los minerales del tercer evento son resultado de un fluido que alcanza la superficie, principalmente producto de aguas calentadas por vapor y acidificadas por la oxidación de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Finalmente, se observa hacia la superficie la emisión de gases fríos, principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

## 5.2. Alteraciones profundas en núcleos

La intrusión granítica ( $183 \pm 36$  ka; Sosa-Ceballos *et al.*, 2018) produjo alteración metamórfica y metasomática en las secuencias sedimentarias (del basamento) y volcánica, respectivamente. El mármol (muestra a 1500 m bajo la superficie actual, EAC1) y el skarn cálcico (1100 m y 850 m bajo la superficie actual, EAC2) se formaron como resultado del contacto entre la intrusión granítica y la secuencia sedimentaria. El mármol está más alejado de la intrusión y está compuesto esencialmente por calcita, con un contenido menor de cuarzo, pirita y trazas de una arcilla indeterminada. El skarn cálcico ocurre cerca de la intrusión; está compuesto por calcita, wollastonita, grosularia y vesuvianita, con menor concentración de ilmenita y hematita. Este conjunto mineralógico se forma bajo condiciones de pH neutro a alcalino (Corbett and Leach, 1998).

Alrededor de los 800 m de profundidad (en el núcleo EAC1), se presenta el contacto entre los sedimentos calcáreos y los productos volcánicos. En la lámina obtenida de la muestra de núcleo a 825 m (en los límites entre la secuencia volcánica y la sedimentaria) se observa una roca piroclástica altamente alterada. La presencia de fases como albita, calcita, cuarzo y clorita parece indicar que se trata de una alteración propilítica (Fig. 28), formada a valores de pH de neutros a ligeramente alcalinos (Lotfi, 2018). La matriz de la muestra está silicificada, sin que se observen relictos de cristales o clastos. Bajo el microscopio óptico se observa un stockwork relleno de calcita ¿hojosa?, cuarzo y en menor grado albita, con trazas de clorita y pirita. La calcita hojosa precipita de fluidos en ebullición, como consecuencia de un incremento en el pH relacionado con la pérdida de  $\text{CO}_2$  (Simmons y Christenson, 1994). La mayoría de esta calcita parece provenir principalmente de la alteración de plagioclasas y anfíboles. Sin embargo, fragmentos del núcleo EAC1 a 420 m –parte de la secuencia volcánica–, presentan, de acuerdo con los análisis de ICP, una anomalía de casi 40 % de CaO. Lamentablemente, no se cuenta con lámina delgada, lo que impide un análisis más detallado, sin embargo, otros estudios del núcleo han revelado la presencia de una brecha calcárea alrededor de esta profundidad (González-Partida *et al.*, en proceso de revisión). A los 400 m de profundidad en el núcleo EAC2, también se detectan las fases albita-cuarzo-calcita, que podrían estar relacionadas a una alteración propilítica-argílica.

La secuencia volcánica (~800 m, EAC1; ¿~500 m?, EAC2) está compuesta principalmente por ignimbritas y dacitas con diferentes grados de alteración. A los 325 m (lámina de EAC1) ocurre una brecha hidrotermal (Fig. 15 C y D) en la cual minerales lábiles como hornblenda y biotita se mantienen inalterados, pero altamente fracturados (Fig. 15E). A esta profundidad se encuentra calcita relleno de cavidades, así como trazas de barita; este mineral se forma en condiciones de disminución en la temperatura, con salinidad moderada y generalmente en ambientes oxidantes (Thompson and Thompson, 1998). Probablemente la disminución en la presión ocasionó que el punto de ebullición disminuyera, provocando la precipitación de calcita y barita. Los autores Viggiano-Guerra *et al.* (2011) señalan la presencia de una brecha hidrotermal en el núcleo EAC2 a los 300 m, sugiriendo que se trata de una característica típica de la detención del flujo a expensas de la capa sello.

A 300 m en el núcleo EAC1, la ocurrencia o presencia de calcita y anhidrita indica pH cercano a neutro y temperaturas > 180 °C (Reyes, 2000); debido a su solubilidad reversa, estos minerales pueden precipitar por el enfriamiento de fluidos hidrotermales (Thomson y Thomson, 1998) que además son ricos en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. Las muestras presentan general un conjunto de minerales (Tabla 1) que, de acuerdo con la tabla de Leach (1995), se producen en ambientes con pH cercano a la neutralidad. La illita se forma en ambientes cuya temperatura oscila entre los 200 a 300 °C, en presencia de fluidos neutros a ligeramente ácidos, ricos en CO<sub>2</sub> (Thomson y Thomson, 1998); sin embargo, la illita identificada no es totalmente pura, por lo que pudo formarse a temperaturas más bajas (~150 °C; Fig. 28). Krohn *et al.* (1993) llevó a cabo un estudio de la ocurrencia de buddingtonita en sistemas hidrotermales y concluyó que la mayoría se forma en aguas termales a bajas temperaturas. Este mineral se ha encontrado asociada a minerales como la caolinita, illita, pirita entre otros (p.e. Formación Phosphoria, en Wioming, EUA). En muestras de superficie en Acoculco, la buddingtonita se detectó especialmente en rocas con alteración argílica avanzada y argílica, principalmente en la mina Tecnoarcillas. Hacia la superficie, en la muestra EAC1 a 102 m, el conjunto de cuarzo, illita-NH<sub>4</sub> (interestratificada de baja cristalinidad), caolinita y calcita (Fig. 28), indica condiciones de pH neutro a ácido incipiente. Bajo el microscopio petrográfico, la lámina a 102 m de EAC1 presenta alteración argílica pervasiva y se observan calcita reemplazando fenocristales (principalmente plagioclasas) y calcita relleno de

cavidades. La calcita de reemplazamiento se forma en ambientes dominados por roca, donde los líquidos por debajo del punto de ebullición contienen concentraciones relativamente altas de  $\text{CO}_2$  disuelto; en este punto el fluido acuoso que alcanza la superficie ha disminuido y se presenta una tendencia a que sean gases fríos como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , lo que alcanza la superficie (p.e. manantiales observados en Alcaparrosa y Los Azufres).

Las imágenes en microscopio óptico de calcita relleno cavidades, no son concluyentes al determinar si pertenecen a calcitas hojosas, ya que cuando estas están bien cristalizadas presentan un hábito tabular. Si fuera hojosa, tendría que haberse formado previo a la plagioclasa de reemplazo, por una relación roca/fluido rico en este último. Si no es así, podría haberse depositado de un fluido tardío rico en  $\text{CaO}$ .

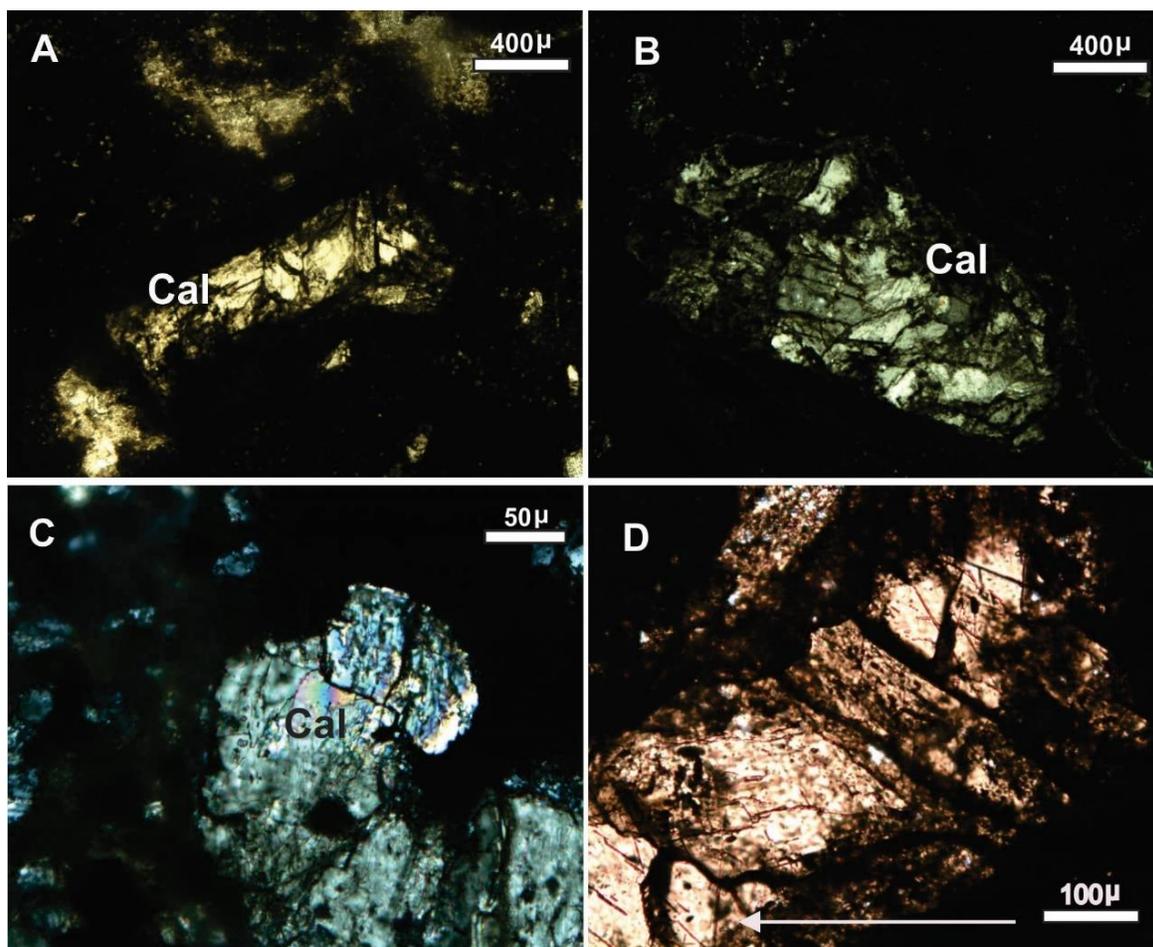


Figura 27. Micrografías de calcita, (A) calcita de reemplazamiento, (B), (C) y (D), calcitas relleno cavidades. La flecha en la imagen (D) indica morfologías que podrían estar relacionadas con la formación de calcita hojosa.

En el núcleo EAC2, por otro lado, la mineralogía obtenida por DRX a una profundidad de 200 m indica la presencia de cuarzo, buddingtonita, caolinita, calcita y alunita. La alunita indica condiciones de pH muy bajas, incompatibles con la formación concomitante de calcita. La alunita podría ser producto de algún proceso de ebullición relacionado con la brecha detectada alrededor de los 300 m. En superficie se encuentran muestras con alteración argílica avanzada en las que se encuentran las fases de cuarzo, buddingtonita, caolinita y alunita (Tabla 1). La alunita pudo producirse en profundidad por eventos de ebullición, en los que el H<sub>2</sub>S se fracciona hacia la fase gaseosa.

El fluido remanente de la ebullición tiene un pH más alto. Este fluido, rico en calcio, pudo seguir ascendiendo en el sistema y posteriormente depositarse a la misma profundidad que la alunita, ya sea como calcita de remplazamiento por un fluido rico en Ca. Esto podría ser comprobado por un análisis petrográfico, pero lamentablemente a esta profundidad no se pudo realizar una lámina delgada ya que sólo se cuenta con esquirlas de la roca. El CO<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>S (ambos detectados en manantiales de Acoculco y medidos en estudios previos, p.e., Tello-Hinojosa, 1986; Peiffer *et al.* 2014) pudieron haber sido liberados en la fase gaseosa producto de la ebullición. La permeabilidad actual permite que sólo los gases alcancen la superficie del sistema (López-Hernández *et al.*, 2009). Se ha sugerido que las alteraciones ácidas observadas en superficie son resultado de fluidos ácidos, que se producen por la interacción de los gases antes mencionados con cuerpos de agua subsuperficiales y superficiales (Thompson y Thompson, 1998).

La ebullición en las partes superficiales del sistema geotermal está acompañada por la transferencia de gases acidificantes (CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S) al vapor resultante, el cual puede alcanzar la superficie en forma de fumarolas o puede condensarse en cuerpos de agua someros resultando, con la oxidación, en aguas sulfato bicarbonatadas con bajo pH (Henley y Ellis, 1983). El agua en Alcaparrosa y Los Azufres se ha clasificado como sulfatada cálcica, con pH ácido para el primero y ácido-neutro para el segundo (Quinto *et al.*, 1995; Peiffer *et al.*, 2014). Por lo que los manantiales en Alcaparrosa y Los Azufres son el resultado de la interacción de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S con agua meteórica.

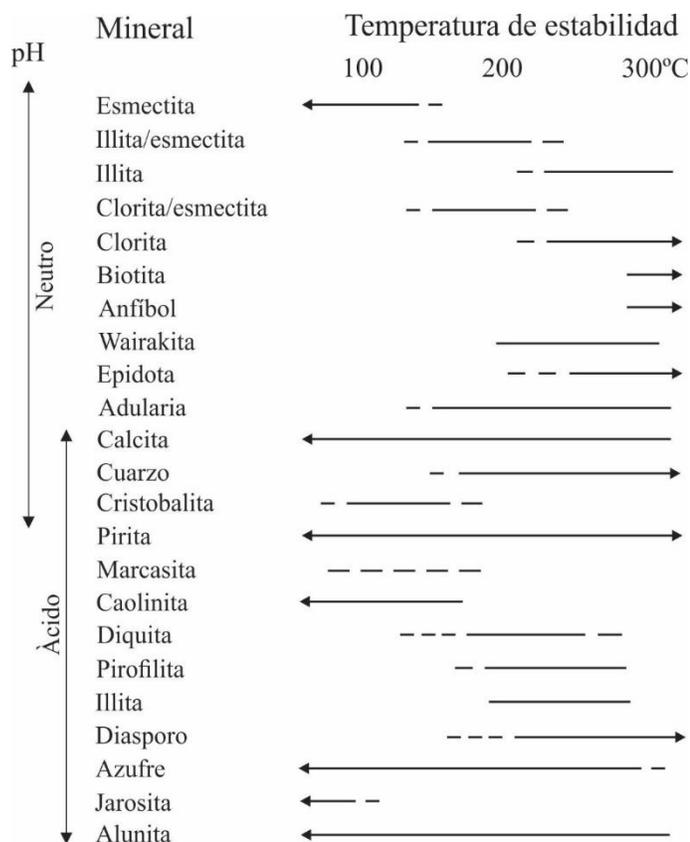


Figura 28. Rangos de temperatura de estabilidad y pH de minerales hidrotermales, característicos de los ambientes epitermales. Tomado de White y Hedenquist (1995).

### 5.3. Movilidad elemental

La mayoría de las rocas alteradas en Aocolulco sufrieron un enriquecimiento en  $TiO_2$ . El óxido que le sigue, con menor ganancia o relativa poca pérdida es el  $SiO_2$ , el cual detectó rellenando cavidades, pseudomorfo, vetillas, y como cementante (ópalo) de rocas con brechamiento. Las muestras presentan en general un empobrecimiento importante (80-90 %) en el resto de los elementos mayores. Las muestras con alteración argílica avanzada e intermedia presentan ganancias o pérdidas menores en  $Al_2O_3$  y  $K_2O$ , relacionado con la formación de alunita y caolinita. La solubilidad del aluminio crece a medida que las condiciones son más ácidas y puede precipitar en ambientes epitermales como pirofilita, dickita y caolinita, debido a una caída en la temperatura del fluido (Motoharu and Katsutoshi,

1991). El enriquecimiento en potasio observado en las muestras con alteración argílica es consistente con la formación de arcillas interestratificadas del tipo illita/esmectita y caolinita (Tabla 1; muestra AC-17-7).

Los elementos como el Rb, Ba, estroncio Sr y el potasio K pertenecen al grupo de elementos litófilos de radio iónico grande (LILE, *Large Ionic Lithophile Elements*). Los LILE están presentes generalmente en silicatos como los feldespatos y las micas. Estos elementos son altamente móviles durante la alteración hidrotermal y junto con las tierras raras pueden ser fácilmente trasladados por fluidos acuosos (Motoki *et al.*, 2015). En las alteraciones estudiadas, el bario permaneció disuelto en el fluido hidrotermal hasta que precipitó como barita por la caída de temperatura en un ambiente oxidante. El potasio y el rubidio fueron removidos, y en algunos casos pasaron a formar parte de minerales secundarios como las arcillas o la alunita.

Por su parte, los elementos de alto potencial iónico (HFSE, *High Field-Strength Elements*) como el Ti, Zr, Nb, Hf, Ta (Moine *et al.*, 2001; Salters, 1999; Chakhmouradian, 2006) son considerados normalmente como inmóviles en la mayoría de los ambientes geológicos (Jiang *et al.*, 2005), no son fácilmente transportados en los fluidos acuosos, y tienden a permanecer inmóviles en las rocas que han sufrido alteración metasomática (Pearce and Norry, 1979). Sin embargo, estos elementos pueden presentar movilidad en sistemas hidrotermales, bajo diversas condiciones (p.e., Jiang *et al.*, 2005; Changqian y Robinson, 2017; Salvi *et al.*, 2000).

La movilidad elemental en el campo geotérmico de Los Azufres (Michoacán), también localizado en la FVTM, ha sido estudiada previamente. Torres-Alvarado *et al.* (2007) realizaron estudios de balance de masas en muestras de pozos, y encontraron que las muestras alteradas tenían un enriquecimiento en Zr, Ti, P y REE, lo cual relacionaron con condiciones oxidantes y a un fluido de alta temperatura (>250 °C). Pandarinath *et al.* (2008) realizaron estudios de movilidad elemental comparando rocas riolíticas superficiales frescas con muestras de pozo (tomadas por arriba de los 450 m). Estos autores encontraron que las muestras con alteración hidrotermal presentan movilidad significativa en las concentraciones de MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta, Zr y Nb. Pandarinath *et al.* (2008) no detectaron una diferencia importante

en los REE lo que sugieren indica que dichos elementos se mantuvieron predominantemente inmóviles o que se reincorporaron a minerales secundarios.

En Acoculco, la ecuación de Gresens-Grant revela un enriquecimiento significativo de  $\text{TiO}_2$  en las muestras superficiales. El Ti tiene coeficientes de correlación bajos con el Si y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.37 y -0.40, respectivamente; Tabla 3); por lo tanto, no debe estar particularmente asociada a silicatos volcánicos primarios como el cuarzo y los feldespatos (p.e. como inclusiones de rutilo). Por lo que se puede observar, en Acoculco el enriquecimiento en  $\text{TiO}_2$  ocurre principalmente como microcristales dispersos de anatasa.

El fluido alcanza un pH < 2 dentro del conducto ascendente, lo que produce remoción de elementos "inmóviles" (p.e. Ti) de la secuencia volcánica y su redistribución en superficie. Estos elementos se acumulan en zonas con pH bajos, ya que su movilidad disminuye al aumentar el pH.

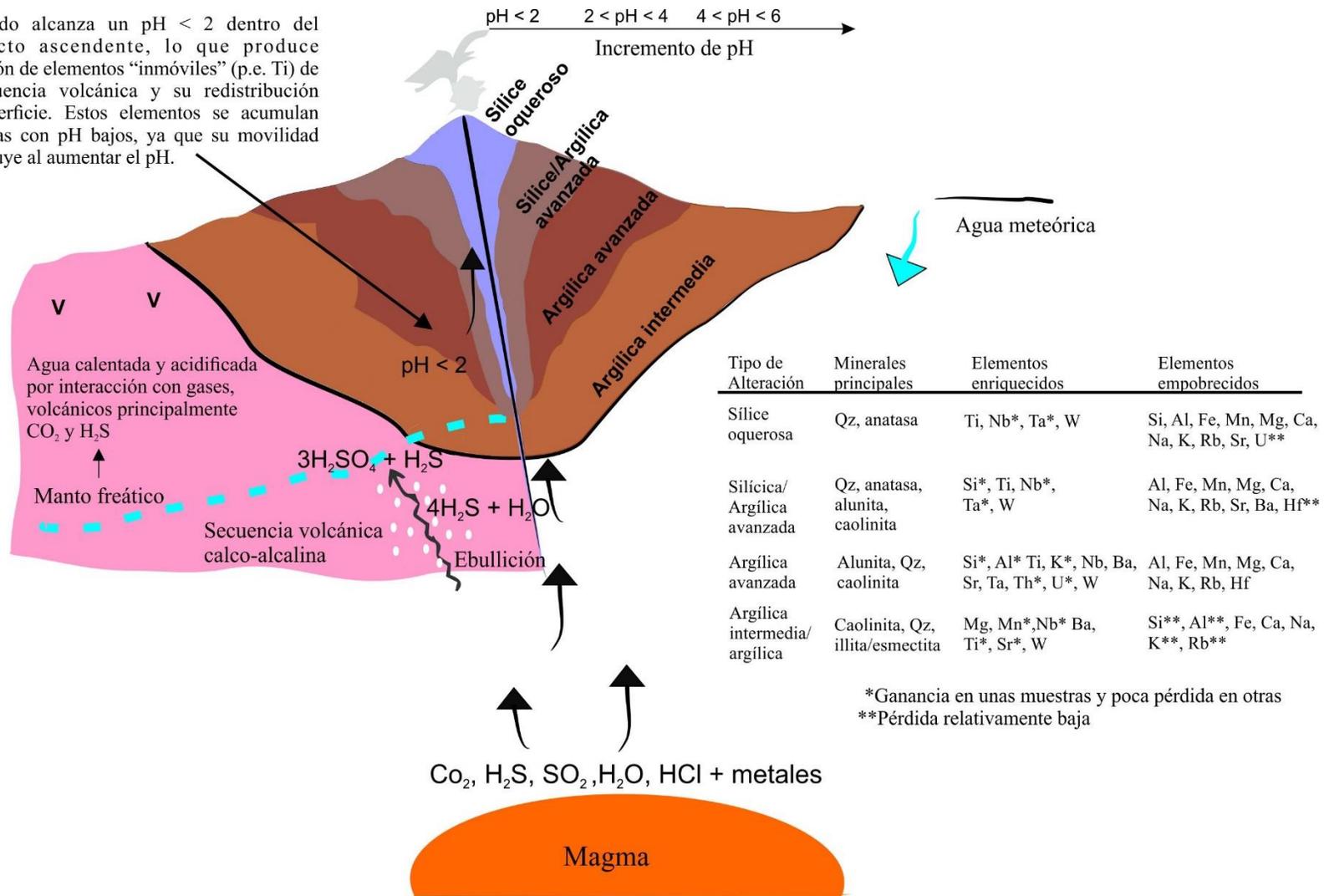


Figura 29. Diagrama de movilidad elemental, de acuerdo con el tipo de alteración en el sistema geotérmico de Acoculco. Se presenta un esquema del proceso de acidificación de los cuerpos de agua subsuperficiales, los minerales característicos de cada tipo de alteración y el empobrecimiento o enriquecimiento de elementos para cada una.

El enriquecimiento anómalo de Ti se observa principalmente en la alteración sílice oquerosa y silícica (Tabla 4), formadas en condiciones muy ácidas, de  $\text{pH} < 2$ . El Ti es un elemento litófilo, comúnmente considerado inmóvil a temperaturas submagmáticas; sin embargo, un creciente número de estudios demuestran que puede presentar cierta movilidad aún a temperaturas más bajas (Van Baalen, 1993; Zhang *et al.*, 2016). En general, el Ti en forma de cristales de anatasa representa el residuo –inmóvil– de una lixiviación intensa de la roca en ambientes de alta sulfuración (Thompson y Thompson, 1998); sin embargo, en Acoculco hay evidencia de un transporte hidrotermal del Ti, así como su subsecuente redistribución. En este trabajo proponemos que la movilización y enriquecimiento superficial del Ti se produjo por la interacción de fluidos ácidos – $\text{pH} < 2$ , producto de aguas calentadas por vapor– y con temperaturas medias a bajas, con rocas volcánicas subsuperficiales (probablemente de la secuencia ignimbrítica subsuperficial, descrita por López-Hernández *et al.*, 1999) que contienen minerales portadores de titanio como anfíbol, biotita e ilmenita.

Azimov y Bushim (2007) realizaron simulaciones computacionales de las condiciones de solubilidad para 61 minerales metamórficos y metasomáticos en fluidos acuosos en función de la temperatura, presión y acidez del fluido. Del análisis de su modelo los autores obtienen información sobre la movilidad de los elementos que componen a los minerales y concluyen que la solubilidad de la mayoría de los minerales está controlada principalmente por la acidez del fluido más que por las condiciones de P-T (Azimov y Bushim, 2007). En general, la solubilidad de los minerales que contienen Fe-, Mg-, Mn-, y Ca- en las soluciones alcalinas es menor comparada con las soluciones ácidas (Azimov y Bushim, 2007). Papoulis *et al.* (2009) observaron en un sistema hidrotermal en Grecia que la alteración de ilmenita a anatasa se producía de manera concomitante a la haloisita, y subsecuente formación a caolinita por fluidos hidrotermales a 80-100 °C.

La movilización de los elementos traza durante la alteración hidrotermal está influenciado de manera importante por los minerales de los que son huéspedes en la roca original (Rubin *et al.*, 1993), ya que hay minerales que son más estables que otros y se alteran más fácilmente. Todas las muestras, exceptuando algunas con alteración argílica o argílica avanzada, presentan pérdida de REE. La pérdida de LREE es más significativa que la de las

HREE en rocas con alteraciones sílice oquerosa y sílica, lo cual indica que las LREE son más susceptibles de movilización por fluidos ácidos.

De acuerdo con Fulignati *et al.* (1999), la movilidad de las REE está controlado principalmente por: (a) el pH, (b) la concentración de los aniones ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) en los fluidos hidrotermales y (c) la presencia de minerales apropiados que puedan alojarlos en sus estructuras cristalinas. En investigaciones realizadas en otros sistemas magmático-hidrotermales, se ha encontrado que la alteración sílica está empobrecida en REE en general; mientras que en las argílicas avanzadas las LREE no muestran un cambio importante y las pesadas tienen un decremento (Fulignati *et al.*, 1999; Hikov, 2011). Acorde con los resultados obtenidos por Torres Rodríguez *et al.* (2012) para los REE en muestras de fluidos termales y no termales del interior y exterior de la caldera de Acoculco, la concentración de LREE es mayor que las pesadas en las aguas termales. Las LREE se concentran principalmente en ciertos minerales secundarios como: alunita y arcillas (Hikov, 2011); minerales encontrados principalmente en las alteraciones argílicas avanzadas. Lo cual explicaría el comportamiento observado en las muestras estudiadas de Acoculco. Las mayores concentraciones de REE en fluidos de la zona geotérmica de Acoculco se asociaron a las aguas con pH bajos, caracterizadas por altos contenidos de sulfatos (Torres Rodríguez *et al.*, 2012).

## 6. CONCLUSIONES

Las rocas volcánicas alteradas (superficiales) de la caldera de Acoculco reflejan la evolución del sistema geotérmico que en esta se aloja, permitiendo identificar por lo menos cuatro eventos:

- (I) El primero corresponde a una fase predominantemente líquida que produjo alteraciones silíceas, tanto pervasivas como selectivas, y que probablemente sufrió episodios de ebullición que ocasionaron la formación de caolinita en zonas puntuales.
- (II) El segundo evento, relacionado con un fluido acuoso rico en sílice, se caracterizó por su carácter explosivo; se formaron brechas cementadas por sílice y calcita hojosa. Este evento contribuyó a la disminución general de la permeabilidad en el sistema.
- (III) El tercer evento fue el resultado de agua calentada por vapor, rica en sulfato y de pH extremadamente bajo; este es manifiesto en las rocas cercanas a los conductos de descarga (fósiles y actuales), que muestran alteraciones que van de la sílice *oquerosa* a la argílica avanzada, así como por la precipitación de sulfatos (barita, alunita, jarosita). Durante esta etapa la razón fluido/roca fue disminuyendo.
- (IV) Finalmente, gases fríos remanentes, principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, alcanzan en la actualidad la superficie formando mofetas y burbujeo. Si bien esto sugeriría que el sistema geotérmico está sellado, no se puede descartar un ascenso esporádico de líquido hasta la superficie durante eventos explosivos.

Espacialmente, alrededor de los *paleoconductos* de descarga, las asociaciones mineralógicas indican un zoneamiento de la alteración (de menor a mayor distancia respecto a los *paleoconductos*): (a) sílice *oquerosa*, (b) silíceas, (c) argílica avanzada, (d) argílica intermedia, y (e) argílica. Los minerales encontrados concuerdan con un flujo hidrotermal ascendente de temperatura moderada (~100 °C) y pH ácido alrededor del *paleoconducto* (y neutro a mayor distancia).

En las partes subsuperficial y profunda del sistema se reconocen diversos eventos de ebullición, los cuales se producen por la caída de presión y están evidenciados por la presencia de brechas y calcita hojosa, así como por la sobreposición de asociaciones minerales indicativas de acidez (alunita y caolinita).

De acuerdo con el método de balance de masas de Gresens-Grant, tomando en consideración la inmovilidad del Zr, la alteración de las rocas volcánicas ha producido una pérdida general de elementos mayores, con la excepción del Ti, Al y Si (que se encuentra enriquecido en las muestras con un mayor grado de alteración). La movilización del Ti, aún en condiciones subsuperficiales y temperaturas moderadas (~100 °C), es factible por las condiciones de acidez ( $\text{pH} < 2$ ) del fluido que interactuó con la secuencia caldérica. En cuanto a las LREE, estas presentan una mayor movilidad que las pesadas en las alteraciones estudiadas, pudiendo estar concentradas en minerales secundarios como la alunita y arcillas. Lo anterior sugiere que aún en condiciones subsuperficiales y a temperaturas no mayores a 100 °C se pueden removilizar elementos normalmente considerados inmóviles.

El estudio de paragénesis de alteración hidrotermal, apoyado por un análisis cuantitativo de balance de masas, ha mostrado ser una herramienta efectiva para comprender la evolución de un sistema geotérmico y sus procesos geoquímicos. La secuencia de eventos así deducida llevó a dicho sistema geotérmico a alcanzar las condiciones actuales, compatibles con las de un posible sistema de roca seca caliente.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abiyudo, R., Hadi, J., Alfiady, Adi, D. y Powell, T. 2015. The Understanding of gas geochemical model to reduce the exploration risk; a case study in Rantau Dedap. Proceedings Indonesia International Geothermal Convention and Exhibition.
- AAE: Agencia Andaluza de Energía (2009) Estudio de los recursos geotérmicos en Andalucía. Tomo 1. Consejería de Economía, Innovación y Ciencia. Recuperado de: [https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/sites/default/files/1300195570334\\_estudio\\_recursos\\_geotermicos\\_andaluxa.pdf](https://www.agenciaandaluzadelaenergia.es/sites/default/files/1300195570334_estudio_recursos_geotermicos_andaluxa.pdf)
- Arellano Gómez et al., 2008. La energía geotérmica: una opción tecnológica y económicamente madura. Boletín IIE. Tendencias Tecnológicas. Recuperado enero 2019. <https://www.ineel.mx/boletin032008/tendencias.pdf>
- Atwood, D.A. 2013. Sustainability of rare earth resources. En Atwood, D.A (Ed). *The rare earth elements: fundamentals and applications*. Editorial John Wiley & Sons Ltd, Sussex, Reino Unido.
- Avellán, D.R., Macías, J.L., Layer, P.W., Cisneros, G., Sánchez-Núñez, J.M., Gómez-Vasconcelos, M.G., Pola, A., Sosa-Ceballos, G., García-Tenorio, F., Reyes Agustín, G., Osorio-Ocampo, S., García-Sánchez, L., Mendiola, I.F., Marti, J., López-Loera, H., Benowitz, J., 2019. Geology of the late Pliocene – Pleistocene Acoculco caldera complex, eastern Trans-Mexican Volcanic Belt (México). *J. Maps*. Vol. 15 1-13.
- Avellán, D.R., Macías, J.L. Layer, P.W., Sosa-Ceballos, G., Gómez-Vasconcelos, M.G., Cisneros-Máximo, G., Sánchez-Núñez, J.M., Martí, Joan, García-Tenorio, F., López-Loera, H., Pola, A., Benowitz, J., 2020. Eruptive chronology of the Acoculco caldera complex – A resurgent caldera in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt (México). *Journal of South American Earth Sciences* 98.
- Axelsson, G., 2008. Production capacity of geothermal systems. Presentado en el Workshop for Decision Makers on Direct Heating Use of Geothermal Resources in Asia, organizado por UNU-GTP, TBLRREM y TBGMED en Tianjin, China, Mayo 11-18.
- Azimi, G., Papangelakis, V.G. y Dutrizac, J.E., 2007. Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions. *Fluid Phase Equilibria*. 260, 300-315.
- Azimov, P.Y., Bushmin, S.A. 2007. Solubility of minerals of metamorphic and metasomatic rocks in hydrothermal solutions of varying acidity: thermodynamic modeling at 400-800 °C and 1-5 kbar. *Geochemistry International* 45, 1210-1234.
- Baumgartner, L.P. y Olsen, S.N., 1995. A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Econ. Geol.* 90, 1261-1270.

Bea *et al.*, s.f. Recuperado en noviembre del 2019 de:  
<http://www.ugr.es/~petgquim/ProgramasWeb.htm>

Belousov, V.I., Belousova, I.V. y Filippov Y.A., 2012. The formation of hydrothermal-magmatic systems of skarns type. Thirty-seventh workshop on geothermal reservoir engineering. Stanford University, Stanford, California, January 30 – February.

Bellos, L.E. y López, J.P., 2014. Movilidad de elementos químicos durante la milonitización del granito San Cristóbal, Sierras Pampeanas, Argentina. *Acta geológica lilloana*. 26(2), 123-132.

Bertani, R., 2012. Geothermal power generation in the world 2005-2010 updated report. *Geothermics*. 41, 1-29.

BINE, BINE Information Service Energy Expertise, 2009. Geothermal electricity generation in Soultz-sous-Forêts". Project info 04/09. Editor Uwe Milles, Alemania.  
[http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Englische\\_Infos/projekt\\_0409\\_engl\\_Internetx.pdf](http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Englische_Infos/projekt_0409_engl_Internetx.pdf)

Boden, D.R., 2017. *Geologic Fundamentals of Geothermal Energy*. Printed by CRC Press. EUA. Pp. 399.

Bogie, I., Lawless, J.V. y Pornuevo, J.B., 1987. Kaipohan: An apparently nonthermal manifestation of hydrothermal systems in the Philippines. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 31, 281-292.

Bonté, D., Prol-Ledesma, R.M., Smit, J., Limberger, J. y Van Wess, J.D., 2017. Modelling of the thermal structure of the Mexican Volcanic Belt for geothermal energy. 19<sup>th</sup> EGU General Assembly, EGU 2017, proceedings from the conference held 23-28 April, 2017 en Viena, Austria, p. 19048.

Bowers, T.S. 1991. The deposition of gold and other metals: Pressure-induced immiscibility and associated stable isotope signatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**: 2417-2434.

Boynton, W.V., 1984. *Geochemistry of Rare Earth Elements: Meteorite Studies*. En: Henderson, P., Ed., *Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, New York, 63-114

Breede, K., Dzebisashvili, K., Liu, X. *et al.* A systematic review of enhanced (or engineered) geothermal systems: past, present and future. *Geotherm Energy* 1 (4).

Browne, P.R.L., 1978. Hydrothermal alteration in active geothermal fields. *Annual. Review of earth and planetary sciences*. 6, 229-250

- Cail, T.L. y Cline, J.S., 2001. Alteration associated with gold deposition at the Getchell Carlin-type gold deposit, North-Central Nevada. *Economic Geology*. 96, 1343-1359.
- Campos-Enríquez, J.O., Alatríste-Vilchis, D.R., Huizar-Álvarez, R., Marines-Campos, R. y Alatorre-Zamora, M.A., 2003. Subsurface structure of the Tecocomulco sub-basin (northeastern México basin), and its relationship to regional tectonics, *Geofí.. Int.* 42 (1), 3-24
- Canet, C., Arana, L., González Partida E., P, T., Prol Ledesma, R.M., Franco, S.I., Villanueva Estrada, R.E., Camprubí, A., Ramírez Silva, G. y López Hernández, A., 2010. A statistics-based method for the short-wave infrared spectral analysis of altered rocks: An example from the Acoculco Caldera, Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of Geochemical Exploration*, 105, 1-10.
- Canet, C., Franco, S.I., Prol-Ledesma, R.M., González-Partida, E., Villanueva-Estrada, R.E. 2011. A model of boiling for fluid inclusion studies: application to the Bolaños Ag-Au-Pb-Zn epithermal deposit, Western Mexico. *Journal of Geochemical Exploration* 110, 118-125.
- Canet, C., Hernández Cruz, B., Jiménez Franco, A., Pi, T., Peláez, B., Villanueva Estrada, R.E., A., Pura Alfonso, González Partida, E. y Salinas, S. 2015a. Combining ammonium mapping and short-wave infrared (SWIR) reflectance spectroscopy to constrain a model of hydrothermal alteration for the Acoculco geothermal zone, Eastern Mexico. *Geothermics*, 53, 154-165.
- Canet, C., Trillaud, F., Prol Ledesma, R.M., González Hernández, G., Peláez, B., Hernández Cruz, B. y Sánchez Córdova, M., 2015b. Thermal history of the Acoculco geothermal system, Eastern Mexico: Insights from numerical modeling and radiocarbon dating. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 305, 56-62.
- Carrasco-Núñez, G., Arzate, J., Bernal, J. P., Carrera, J., Cedillo, F., Dávila-Harris, P., Hernández, J., Hurwitz, S., Lermo, J., Levresse, G., López, P., Manea, V., Norini, G., Santoyo, E. y Willcox, C., 2015. A New Geothermal Exploration Program at Los Humeros Volcanic and Geothermal Field (Eastern Mexican Volcanic Belt). *Proceedings World Geothermal Congress 2015, Melbourne, Australia*.
- Chakhmouradian, A.R. 2006. High-field-strength elements in carbonatitic rocks: geochemistry, crystal chemistry and significance for constraining the sources of carbonatites. *Chemical Geology* 235 (1-2), 138-160.
- Chauvet, A. 2019. Structural Control of Ore Deposits: The Role of Pre-Existing Structures on the Formation of Mineralised Vein Systems. *Minerals*, 9, 56.
- Clark, R.N., Swayze, G.A., Wise, R.A., Livo, K.E., Hoefen, T.M., Kokaly, R.F. y Sutley, S.J., 2007. USGS Digital Spectral Library splib06a, USGS Digital Data Series: 231.

- Crawford, M.K., 2013. Determination of bulk density of rocks core using standard industry methods. Master's report, Michigan Technological University.  
<http://digitalcommons.mtu.edu/etds/661>
- Corbett, G. y Leach, T., 1997. Southwest Pacific Rim gold-copper systems: structure, alteration and mineralization. Short course manual.
- CONAGUA, 2019. Recuperado en octubre del 2019 de: [smn.conagua.gob.mx](http://smn.conagua.gob.mx); estación meteorológica Chignahuapan.
- Quantachrome Corporation, 2010. Recuperado marzo 2018.  
<http://www.acilweber.com.br/pdf/pentapyc.pdf>
- Davies, J.H., 2013. Global map of solid Earth surface heat flow. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14 (10), 4608-4622.
- Demant, A., 1978. Características del Eje Neovolcánico Transmexicano y sus problemas de 604 interpretación. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2, 172-187.
- De la Cruz-Martínez, V. y Castillo-Hernández, D., 1986. Geología de la zona geotérmica de la zona geotérmica de la caldera de Acoculco, Puebla. *Geotermia, Revista Mexicana de Geoenergía*, 2, 245-254.
- Dickson M.H. y Fanelli, M., 2005. *Geothermal energy: utilization and technology*. Ed. Eardscan, EUA. Pp. 205
- Dinwiddie, R., Lamb, S. y Reynolds, R., 2011. *Violent Earth: Volcanoes, Earthquakes, Hurricanes, Mudslides, Tsunamis*. DK Publishing, Nueva York, EUA. Pp. 359.
- DiPietro, J.A., 2013. *Landscape Evolution in the United States: An introduction to the Geography, Geology, and Natural History*. Ed. Elsevier, San Diego, Ca., EUA. Pp. 480.
- DiPippo, R., 1978. *Geothermal power plants of Mexico and Central America: a technical survey of existing and planned installations*. Technical report collection. U.S. Department of Energy: geothermal energy.
- DOE: Department of Energy, Geothermal Technologies Program, USA., 2006. *A History of Geothermal Energy Research and Development in the United States. Reservoir Engineering 1976-2006*. Geothermal Technologies program. Recuperado abril 2018:  
[http://energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f7/geothermal\\_history\\_3\\_engineering.pdf](http://energy.gov/sites/prod/files/2014/02/f7/geothermal_history_3_engineering.pdf)
- Duchane, D., 1995. Hot dry rock geothermal energy in the USA – moving toward practical use. *Worldwide Utilization of Geothermal Energy: An Indigenous, Environmentally Benign Renewable Energy Resource*. Actas del World Geothermal Congress (Mayo

- 18-31, 1995: Florencia, Italia). International Geothermal Association, Inc. Auckland, Nueva Zelanda, vol. 4, pp. 2613-2617.
- Duchane D. y Brown D., 2002. Hot Dry Rock (HDR) geothermal energy research and development at Fenton Hill, New Mexico. *GHC Bulletin*, 13-19.
- Ego, F. y Ansan, V., 2002. Why is the Central Trans-Mexican Volcanic Belt (102° - 99° W) in transtensive deformation? *Tectonophysics*, 359, 189-208.
- Fedo, C.M., Nesbitt, H.W. y Young, G.M., 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23 (10), 921-924.
- Ferrari, L., 2000. Avances en el conocimiento de la Faja Volcánica Trasmexicana durante la última década. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, LIII. 84-92.
- Floyd, P.A., y Winchester, J.A. 1978. Identification and discrimination of altered and metamorphosed volcanic rocks using immobile elements. *Chemical Geology* 21 (3-4), 291-306.
- Fulignati, P., Gioncada, A., Sbrana, A. 1999. Rare-earth element (REE) behavior in the alteration facies of the active magmatic-hydrothermal system of Volcano (Aeolian Islands, Italy). *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 88 (4), 325-342.
- Gallardo San Salvador, J.A., 2018. Notas del curso “Ampliación de análisis de datos multivariantes”. Universidad de Granada. <https://www.ugr.es/~gallardo/pdf/cluster-3.pdf>
- García-Palomo, A., Macías, J.L., Tolson, G., Valdez, G. y Mora, J.C., 2002. Volcanic stratigraphy and geologic evolution of the Apan region, east-central sector of the Trans-Mexican volcanic Belt. *Geofísica Internacional* 41, 133–150
- García-Tovar, G.P., Martínez-Serrano, R.G., Solé, J., Correa-Tello, J.C., Nuñez-Castillo, E.Y., Guilluo, H. y Monroy-Rodríguez, E., 2015. Geología, geocronología y geoquímica del vulcanismo Plio-Cuaternario del Campo Volcánico Apan-Tecocomulco, Faja Volcánica TrasnMexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 32, 100-122.
- García Valles, M., Pi, T., Alfonso, P., Canet, C., Martínez, S., Jiménez Franco, A., Tarrago, M. y Hernández Cruz, B., 2015. Kaolin from Acoculco (Puebla, Mexico) as raw material: Mineralogical and thermal characterization. *Clay Minerals* 50, 405-416.
- Genter, A., Goerke, X., Graff, J.J., Cuenot, N., Krall, G., Schindler, M. y Ravier, G., 2010. Current Status of the EGS Soultz Geothermal Project (France). *Proceedings World Geothermal Congress 2010*.

- GGA: Global Geothermal Alliance. 2020. Recuperado noviembre del 2019 de: <http://www.globalgeothermalalliance.org/>
- Gieré, R., 1990. Hydrothermal mobility of Ti, Zr and REE: examples from the Bergell and Adamello contact aureoles (Italy). *Terra Nova* 2 (1), 60 – 67.
- Grant, W.H., 1963. Weathering of Stone Mountain granit, in Ingersol, E., ed., *Clays and clay minerals*. Oxford, United Kingdom, Pergamon, pp. 65-73.
- Grant, J.A., 1986. The Isocon Diagram-A Simple Solution to Gresens Equation for Metasomatic Alteration. *Economic Geology* 81, 1976-1982.
- Grant, J.A., 2005. Isocon analysis: A brief review of the method and applications. *Physics and Chemistry of the Earth* 30, 997-1004.
- Gresens, Randall L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology* 2, 47-65.
- Gómez-Tuena, A., LaGatta, A.B., Langmuir, C.H., Ortega-Gutiérrez, F. y Carrasco-Núñez, G., 2003. Temporal control of subduction magmatism in the eastern Trans-Mexican Volcanic Belt: Mantle sources, slab contributions, and crustal contamination. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 4 (8)
- Guatame García, A., y Cramer, T. 2009. Caracterización de un yacimiento de baritas en cercanías de Hacarí, Norte de Santander, Colombia. Conferencia: XII Congreso Colombiano de Geología en Bucaramanga.
- Hanson, P. 2019. Geothermal country overview: Mexico. Recuperado febrero del 2020 de: <https://www.geoenergymarketing.com/energy-blog/geothermal-country-overview-mexico/>
- Henley, R.W., y Ellis, A.J. 1983. Geothermal systems ancient and modern: a geochemical review. *Earth-Science Reviews* 19 (1), 1-50.
- Herrera, V., Cembrano, J., Olivares, V., Kojima, S., Arancibia, G. 2005. Precipitación por despresurización y ebullición en vetas hospedadas en un dúplex de rumbo extensional: evidencias microestructurales y microtermométricas. *Revista Geológica de Chile* 32 (2): 207:228.
- Hikov, A., 2011. Rare earth element mobility during hydrothermal alteration in Asarel porphyry copper deposit, Central Srednogie. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des sciences* 64 (8), 1163-1170.

- Holland, H.D., y Turekian, K.K., 2010. Isotope Geochemistry: From the Treatise on Geochemistry. Academic Press, San Diego, EUA. Pp. 752.
- Holloway, J.M. y Dahlgren, R.A., 2002. Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications. *Global Biogeochemical Cycles* 16 (4).
- IEA, 2019. Recuperado enero del 2019 de: <https://www.iea.org/reports/tracking-power-2019/geothermal>.
- IRENA. 2020. Recuperado marzo del 2020 de: <https://www.irena.org/officialdocuments?page=2>
- IRENA, 2017. Consultado en marzo del 2020 de: [https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Aug/IRENA\\_Geothermal\\_Power\\_2017.pdf](https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Aug/IRENA_Geothermal_Power_2017.pdf).
- Izaguirre, A., Iriondo, A., Caballero-Martínez, J.A., Moreira-Rivera, F. y Espinosa-Arámburu, E., 2012. Homogeneidad geoquímica de la alteración hidrotermal del cinturón de oro orogénico del NW de Sonora, México: Estudio de balance de masas en rocas encajonantes de la mineralización. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 64 (1).
- Jébrak, M., 1997. Hydrothermal breccias in vein-type ore deposits: A review of mechanisms, morphology and size distribution. *Ore Geology Reviews*, 12: 111-134.
- Jiang, Shao-Yong, Wang Ru-Cheng, Xu Xi-Sheng y Zhao Kuidong., 2005. Mobility of high field strength elements (HFSE) in magmatic-, metamorphic-, and submarine-hydrothermal systems. *Physics and Chemistry of the Earth* 30, 1020-1029.
- Jo, J., Yamanaka, T., Kashimura, T., Okunishi, Y., Kuwahara, Y., Kadota, I., Miyoshi, Y., Ishibashi, J.I. y Chiba, H., 2018. Mineral nitrogen isotope signature in clay minerals formed under high ammonium environment conditions in sediment associated with ammonium-rich sediment-hosted hydrothermal system. *Geochemical Journal* 52.
- Jolie, E., Bruhn, D., López Hernández, A., Liotta, D., Garduño-Monroy, V. H., Lelli, M., Hersir, G. P., Arango-Galván, C., Bonté, D., Calcagno, P., Deb, P., Clauser, C., Peters, E., Hernández Ochoa, A. F., Huenges, E., González Acevedo, Z. I., Kieling, K., Trumpy, E., Vargas, L., Gutiérrez-Negrín, L. C., Aragón-Aguilar, A., Halldórsdóttir, S., González Partida, E., Van Wees, J.D., Ramírez Montes, M. A., Diez León, H. D., and the GEMex team. 2018. GEMex – A Mexican-European Research Cooperation on Development of Superhot and Engineered Geothermal Systems. PROCEEDINGS, 43<sup>rd</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford, California, February 12-14.
- Krohn, M.D., Kendall, C., Evans, J.R. y Fries, T.L., 1993. Relations of ammonium minerals at several hydrothermal systems in the western U.S. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 56 (4): 401-413.

- Lagat, J., 2010. Hydrothermal alteration mineralogy in geothermal fields with case examples from Olkaria Domes geothermal field, Kenya. Presented at Short Course V on Exploration for Geothermal Resources, organized by UNU-GTP, GDC and KenGen at Kenya, Oct. 29 – Nov. 19.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A.J. and Keller, M.J. (1989) A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms, Blackwell, Oxford, 193
- Lermo, J., Antayhua, Y. Bernal, I., Venegas, S. y Arredondo, J., 2009. Monitoreo sísmico en la zona geotérmica de Acoculco, Pue., México. *Geotermia*. 22 (1).
- Li, L., Sherwood Lollar, B., Li, H., Wortmann, U.G. y Lacrampe-Couloume, G., 2012. Ammonium stability and nitrogen isotope fractionations for  $NH_4^+ - NH_{3(aq)} - NH_{3(gas)}$  systems at 20-70 °C and pH of 2-13: Applications to habitability and nitrogen cycling in low-temperature hydrothermal systems. *Geochemica et Cosmochimica Acta* 84, 280-296.
- López-Hernández, A. y Castillo-Hernández, D., 1997. Exploratory drilling at Acoculco, Puebla, Mexico: a hydrothermal system with only nonthermal manifestations. *Geothermal Resources Council Transactions*, 21.
- López Hernández, A., García Estrada, G., Aguirre Díaz G., González Partida, E., Palma Guzmán, H. y Quijano León, J.L., 2009. Hydrothermal activity in the Tulancingo-Acoculco Caldera Complex, central Mexico: exploratory studies. *Geothermics* 38, 279-293.
- Lorenzo Pulido, C., Flores Armenta, M. y Ramírez Silva, G., 2011. Caracterización de un yacimiento de roca seca caliente en la zona geotérmica de Acoculco, Pue. *Geotermia* 24 (1).
- Bakshs, A.L., 2018. Mineralogical and Geochemical Characteristics of the propylitic alteration in the Mejdaar area Ardabil, NW Iran, *Journal of Multidisciplinary Engineering Science Studies*, 4, 12: 2330-2335.
- McDonough, W.F. 1991. Chemical and isotopic systematics of continental lithospheric mantle. En Meyer, H.O.A., y Leonardos, O.H. (Eds). *Kimberlites, related rocks and mantle xenoliths*. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Rio de Janeiro. 1: 479-485.
- McDonough, W.F., y Sun, S. 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Moeck, I.S., 2014. Catalog of geothermal play types based on geologic controls. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 37: 867-882.

- Maxeiner, R.O. y Watters, B.R., 1992. Alteration in the Hanson Lake area: A metasomatic evaluation; in Summary of investigations. Saskatchewan Geological Survey, Sask. Energy Misc. Rep. 94-4
- Moine, B.N., Grégoire, M., O'Reilly, S.Y., Sheppard, S.M.F., y Cottin, J.Y. 2001. High field strength element fractionation in the upper mantle: evidence from amphibole-rich composite mantle xenoliths from the Kerguelen Islands (Indian Ocean). *Journal of Petrology* 42 (11), 2145-2167.
- Mori, Y., Nishiyama, T. y Yanagi, T., 2003. Mass transfer paths in alteration zones around carbonates veins in the Nishisonogi Metamorphic Rocks, southwest Japan. *American Mineralogist* 88, 611-623.
- Motoharu, K. y Katsutoshi, T., 1991. Mineralogy and genesis of clays in postmagmatic alteration zones, Makurazaki volcanic area, Kagoshima prefecture, Japan. *Clays and Clay Minerals* 39 (6), 597-608.
- Motoki, A., Sichel, S.E., Vargas, T., Melo, D.P., y Motoki, K.F. 2015. Geochemical behavior of trace elements during fractional crystallization and crustal assimilation of the felsic alkaline magmas of the state of Rio de Janeiro, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* 87 (14), 1959-1979.
- Mukherjee, P.K. y Gupta, P.K., 2008. Arbitrary scaling in ISOCON method of geochemical mass balance: an evaluation of the graphical approach. *Geochemical Journal* 42, 247-253.
- Nesbitt, H.W. y Young, G.M., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamics and kinetic consideration: *Geochemica et Cosmochimica Acta* 48, 1523-1534.
- Nesbitt, H.W. y Young, G.M., 1989. Formation and diagenesis of weathering profiles. *The journal of Geology* 97, 129-147.
- Nicholson, K., 1993. *Geothermal Fluids. Chemistry and Exploration Techniques*. Springer-Verlang Berlin Heidelberg. Pp. 263.
- Nixon, G.T., 1982. The relationship between Quaternary volcanism in central Mexico and the seismicity and structure of subducted ocean lithosphere. *Gel. Soc. Am. Bull.* 93, 514-523.
- Norman, D.J. y Moore, J.N. 2005. Condensation processes in geothermal systems. American Geophysical Union (AGU), Fall Meeting 2005, abstract id. T23B-0559.
- Papoulis, D., Tsolis-Katagas, P., Kalampounias, A.G. y Tsikouras, B., 2009. Progressive formation of halloysite from the hydrothermal alteration of biotite and the formation

mechanism of anatase in altered volcanic rocks from Limnos Island, northeast Aegean Sea, Greece. *Clays and Clay Minerals* 57 (5), 566-577.

Pasquaré, G., Ferrari, L., Garduño, V.H., Tibaldi, A. y Vezzoli, L., 1991. Geologic map ~ of the central sector of the Mexican Volcanic Belt, states of Guanajuato and Michoacan, Mexico. Geological Society of America, Map and Chart series, MCH72. Pp. 1-19.

Pearce J.A. y Norry, M.J., 1979. Petrogenetic implications of Ti, Zr, Y, and Nb variations in volcanic rocks. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 69, 33-47.

Peiffer, L., Bernard-Romero, R., Mazot, A., Taran, Y.A., Guevara, M. y Santoyo, E., 2014. Fluid geochemistry and soil gas fluxes (CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>S) at a promissory Hot Dry Rock Geothermal System: The Acoculco caldera, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 284, 122-137.

Perceptive Analytics, 2017. Recuperado junio 2018 de: <https://www.r-bloggers.com/how-to-perform-hierarchical-clustering-using-r/>

Pirajno, F. 2009. *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*. Springer. Geological Survey of Western Australia. Pp. 1250.

Pochon, A., Beaudoin, G., Branquet, Y., Boulvais, P., Gloaguen, E. y Gapais, D., 2017. Metal mobility during hydrothermal breakdown of Fe-Ti oxides: insights from Sb-Au mineralization event (Variscan American Massif, France). *Ore Geology Reviews*.

Polak, B.G., Prasalov, E.M., Kononov, V.I., Verkhocskiy, A.B., González, A., Templos, L.A. y Mañón, A., 1982. Isotopic composition and concentration of inert gases in Mexican hydrothermal systems (genetic and applied aspects). *Geofs. Int.* 21 (3), 193-227.

Pous, J. y Jutglar, L., 2004. *Energía geotérmica*. Ed. CEAC. Barcelona, España. Pp.279.

Prol-Ledesma, R.M., Carillo-de la Cruz, J.L., Torres-Vera, M.A., Membrillo-Abad, A.S. y Espinoza-Ojeda, O.M., 2018. Heat Flow map and geothermal resources in Mexico, 2018. *Terra Digitalis* 2 (2), 1-15.

Prol-Ledesma, R.M. y Morán-Zenteno, D.J. 2019. Heat Flow and geothermal provinces in Mexico. *Geothermics* 70, 183-200.

Quinto, A., Santoyo, E., Torres, V., González, E. y Castillo, D., 1995. Estudio geoquímico-ambiental de los efluentes naturales producidos en la zona geotérmica de Acoculco, Puebla. *Ingeniería Hidráulica en México*, vol. X (3), 21-27.

Reyes, A.G., 2000. Petrology and mineral alteration in hydrothermal systems: from diagenesis to volcanic catastrophes. Lectures on petrology and mineral alteration given

- in October 1998. United Nations University, Geothermal Training Programme, Reykjavík, Iceland.
- Ridgway, J., Martiny, B., Gómez-Caballero, A., Macías-Romo, C. y Villaseñor-Cabral, M.G., 1991. Ammonium geochemistry of some Mexican silver deposits. *Journal of Geochemical Exploration* 40, 311-327.
- Rubin, J.N., Henry, C.D. y Price, J.G., 1993. The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology* 110, 29-47.
- Safina, N.P., Melekestseva, I.Y., Nimis, P., Ankusheva, N.N., Yuminov, A.M., Kotlyarov, V.A., Sadykov, S.A. 2015. Barite from the Sag’yanovka VMS deposit (Central Urals) and Semenov-1 and Semenov-3 hydrothermal sulfide fields (Mid-Atlantic Ridge): a comparative analysis of formation conditions. *Mineralium Deposita* 51 (4).
- Salter, V.J.M. 1998. Elements: high field strength. *Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science*. Springer, Dordrecht.
- Salvi, S., Fontan, F., Monchoux, P., Williams-Jones, A.E., Moine, B. 2000. Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems: evidence from the Tamazeght Complex (Morocco). *Economic Geology* 95 (3), 559-576.
- Santoyo-Gutiérrez E., y Torres-Alvarado I.S., 2010. Escenario futuro de explotación de la energía geotérmica: hacia un desarrollo sustentable. *Revista Digital Universitaria. UNAM* 11 (10). Recuperado de: <http://www.revista.unam.mx/vol.11/num10/art95/#up>
- Carrasco Núñez, G., Arzate Flores, J., Berna Uruchurtu, J.P., Carrera Hernández, J.J., Cedillo Rodríguez, F., Dávila Harris, P., Hernández Rojas, J., Hurwitz, S., Lermo Samaniego, J.F., Levresse Gilles, P.R., López Quiroz, P., Manea, V.C., Norini, G., Santoyo Gutiérrez, E.R., Willcox, C., 2015. A new geothermal exploration program at Los Hornos volcanic and geothermal field (Eastern Mexican Volcanic Belt), in: *Proceedings World Geothermal Congress*. Melbourne, Australia, pp. 10.
- SENER, 2018. Recuperado en noviembre del 2019 de:  
<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/331770/PRODESEN-2018-2032-definitiva.pdf>
- Sketchley, D.A. y Sinclair, A.J., 1987. Gains and losses of elements resulting from wall-rock alteration-a quantitative basis for evaluating lithochemical samples: *British Columbia Ministry Energy Mines Petroleum Resources Rept*. Pp. 57-63.
- Simmons, S.F. y Christenson, B.W., 1993. Towards a unified theory on calcite formation in boiling geothermal systems. *Proceedings 15<sup>th</sup> NZ Geothermal Workshop*. Pp. 145-148.

- Sosa-Ceballos, G., Macías, J.L., Avellán, D.R., Salazar-Hermenegildo, N., Boijseauneau-López, M.E. y Pérez-Orozco, J.D., 2018. The Acoculco Caldera Complex magmas: Genesis, evolution and relation with the Acoculco geothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 358, 288-306.
- Spectral International Inc., 1994. SWIR spectral Mineral Identification System and Spectral Database SPECMINT, vol. II. Integrated Spectronics. CO, EUA.
- Svensen, H., Bebout, G., Kronz, A., Li, L., Planke, S., Chevallier. Y Jamtveit, B., 2008. Nitrogen geochemistry as a tracer of fluid flow in a hydrothermal vent complex in the Karoo Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4929-4947.
- Terry, R.D, y Chilingar, G.V. (1955) Summary of “concerning some additional aids in studying sedimentary formations”. By M.S. Shvetson. *Journal of sedimentary Petrology*, 25, 229-234.
- Tester, J., Blackwell, D., Petty, S., Richards, M., Moore, M., Anderson, B., Livesay, B., Augustine, Ch., DiPippo, R., Nichols, K., Veatch, R., Drake, E., Toksoz, N., Baria, R., Batchelor, A.S. y Garnish, J., 2007. The future of geothermal energy: an assessment of the energy supply potential of engineered geothermal systems (EGS) for the United States. *Proceedings of the Thirty-Second Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, Stanford, California, USA, 10 p.
- Thompson, A.J.B., Thompson, F.J.H. 1998. *Atlas of Alteration: A Field and Petrographic Guide to Hydrothermal Alteration Minerals*. Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division. Vancouver, British Columbia. Pp.119.
- Torres-Alvarado, I.S., Pandarinath, K., Verma, S.P. y Dulski, P., 2007. Mineralogical and geochemical effects due to hydrothermal alteration in the Los Azufres geothermal field, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* 24 (1), 15-24.
- Torres Rodríguez V., Bolongaro-Crevenna, R., Birkle, P. 2012. Elementos de tierras raras (REE) en fluidos de la zona geotérmica de la caldera de Acoculco, Puebla, México. *Memorias del Congreso de la Unión Geofísica Mexicana*.
- Urrutia-Fucugauchi, J. y Del Castillo, L., 1977. Un modelo del Eje Neovolcánico Mexicano. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 38, 18-28.
- Van Baalen, M.R., 1993. Titanium mobility in metamorphic systems: a review. *Chemical Geology* 110, 233-249.

- Viggiano Guerra, J.C., Flores Armenta, M. y Ramírez Silva, G.R., 2011. Evolución del sistema geotérmico de Acoculco, Pe., México: un estudio con base en estudios petrográficos del pozo EAC-2y en otras consideraciones. *Geotermia* 24 (1).
- Verma S., 1999. Geochemistry of evolved magmas and their relationship with subduction-unrelated mafic volcanism at the volcanic front of the central Mexican Volcanic Belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 93, p. 151-171.
- Verma, S., 2001. Geochemical evidence for lithospheric source for magmas from Acoculco Caldera, Eastern Mexican Volcanic Belt. *International Geology Review* 43 (1), p. 31-51.
- Voncken, J.H.L. 2015. *The rare earth elements: an introduction*. Editorial Springer, pp. 127.
- White, N.C. y Hedenquist, J.W., 1995. Epithermal gold deposits: styles, characteristics, and exploration. *SEG Newsletter* 23, 1-10.
- Wohletz, K. y Heiken, G., 1992. *Volcanology and Geothermal Energy*. Berkeley: University of California Press. Recuperado febrero de 2020 de: <http://ark.cdlib.org/ark:/13030/ft6v19p151/>
- Yin, S. Ma, C., Robinson, P. 2017. Textures and high field strength elements in hydrothermal magnetite from a skarn system: implications for coupled dissolution-reprecipitation reactions. *American Mineralogist* 102 (5)
- Zhang, M., Nie, A., Xie, F., y Zhang, Z., 2016. Study on Occurrence of Titanium Element in Anatase Ores of Shazi, Qinlong, Guizhou Province. *International Journal of u- and e-Service, Science and Technology* 9 (2), 77-84.
- Zhu, D., Zhang, D., Liu, Q., Jin, Z., He, Z. 2017. Activity of Silica-Rich hydrothermal fluid and its impact on deep colomite reservoirs in the Sichuan Basin, Southern China. *Acta Geologica Sinica*, 91, 6:2214-2229.