

3. Resultados

3.1 Petrografía de rocas y alteraciones

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

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

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

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

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

EAC-1-325 m (Toba Lítica): Está compuesta por piroclastos de basaltos ($\Phi=1-4\text{cm}$), cristales de plagioclasa fuertemente fracturados ($\Phi=1.5-0.2\text{mm}$) y clinopiroxenos ($\Phi=0.2\text{mm}$), incluidos en una matriz vítrea. La textura en términos generales se puede describir como piroclástica, también se observan amígdalas rellenas por minerales secundarios calcita y arcillas ($\Phi=2\text{mm}$ y $\Phi=0.02\text{mm}$, respectivamente).

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

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

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

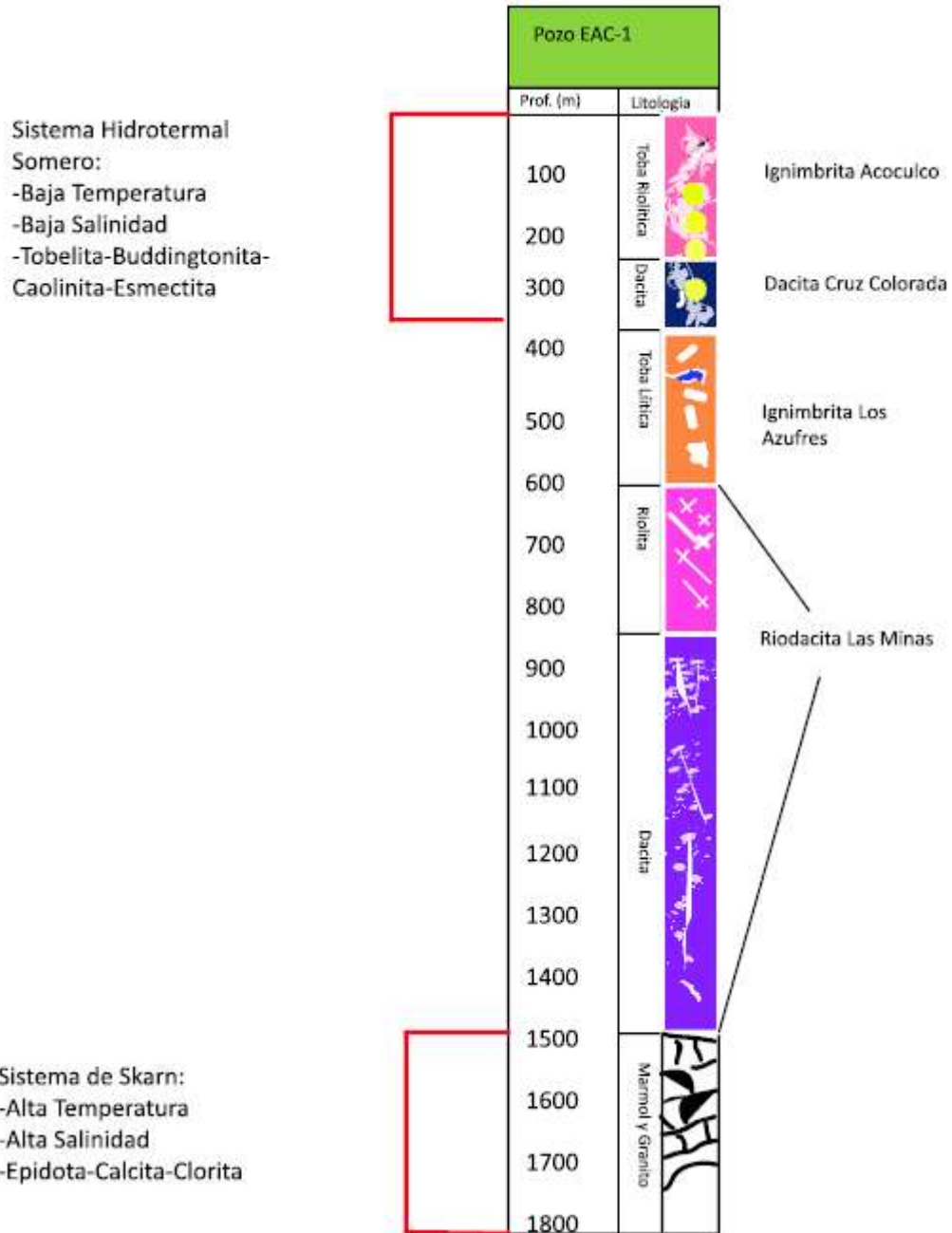


Fig. 9 Representación gráfica de la columna litológica del pozo EAC-1, basada en los núcleos de roca y esquirlas. La alteración argílica está limitada a los primeros 300m del pozo (La localización de las muestras coincide con puntos amarillos). A la derecha se indican las unidades cortadas por el pozo.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

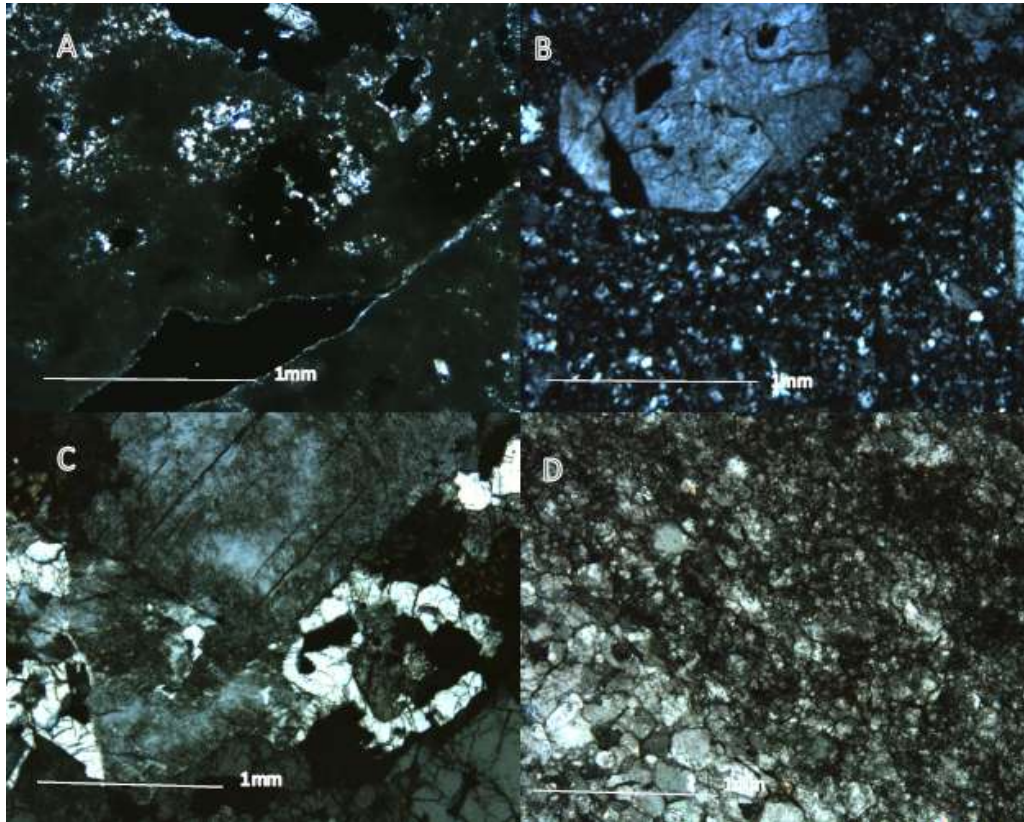


Fig. 10 *Imágenes de microscopio de luz transmitida: (A) Núcleo fuertemente argilizado (EAC-1-102m), nícoles cruzados; (B) Dacita porfídica con buddingtonita (EAC-1-300m), nícoles cruzados; (C) Granito con hornblenda (EAC-1-1815m), nícoles cruzados; (D) Mármol con textura sedimentaria relict (EAC-1-1500m),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

3.2 Difracción de Rayos X: Análisis cualitativos y semicuantitativos

3.2.1 Identificación de Fases Minerales

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

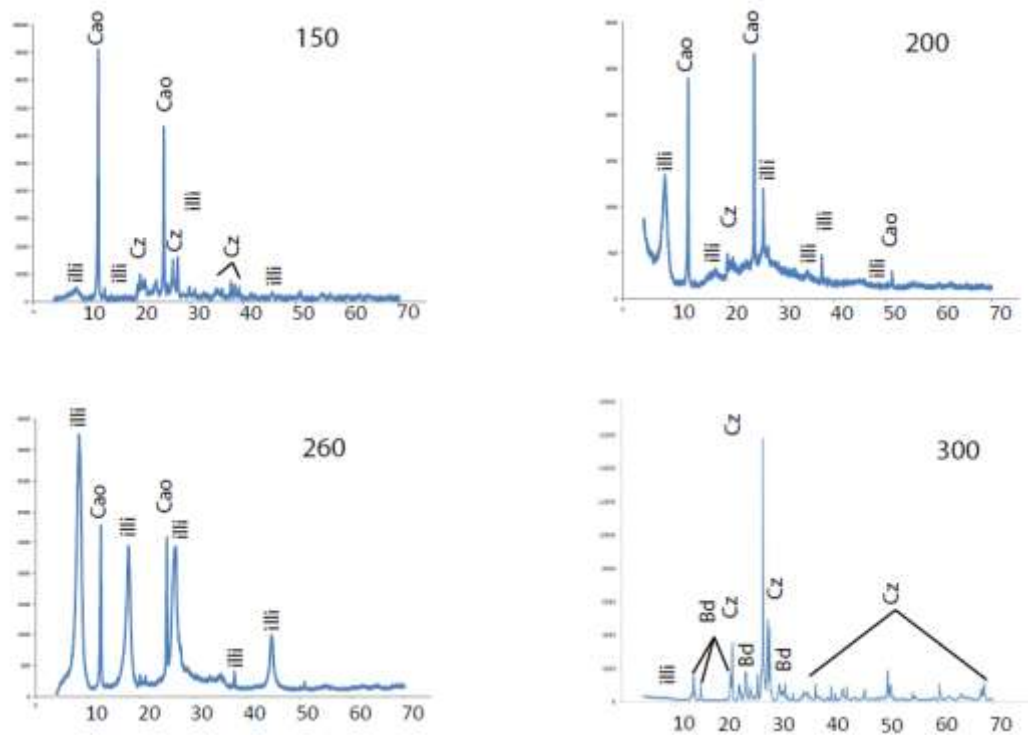


Fig.11 Difractogramas que muestran la mineralogía de cada muestra estudiada. La muestra con mayor contenido de illita es la EAC-260, a pesar de que las muestras EAC-150 y EAC-200 también tienen illita, se aprecian considerables contenidos de cuarzo y caolinita. Simbología: Cao, Caolinita; Cz, Cuarzo;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

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

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

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

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

3.2.2 Caracterización de la illita amónica

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

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

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

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

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

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

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

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

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

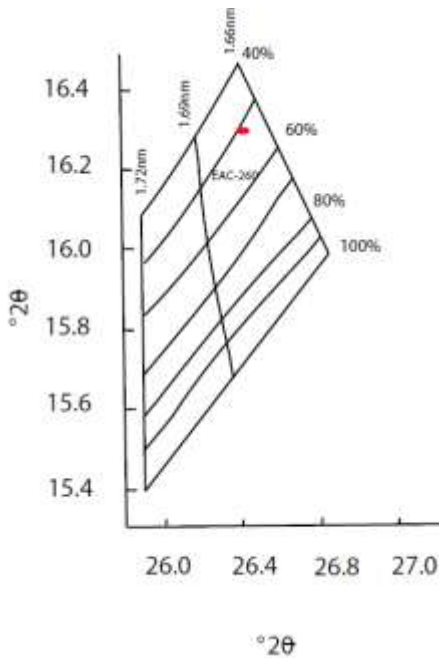


Fig.12. Diagrama propuesto por Sucha y Siranova (1991) donde se muestra la expandibilidad según dos intervalos para 2θ , en dichos intervalos se expresan picos de la illita interestratificada con esmectita. La muestra EAC-260 tiene una expansividad de ~50 %, por lo que debe tener un contenido considerable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

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

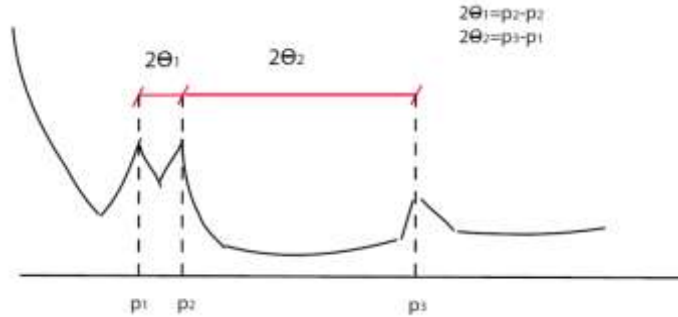


Fig. 13. Representación gráfica de los diferencias de ángulos $2\theta_1$ y $2\theta_2$ según máximos representativos en una illita con interestratificado de esmectita. La posición de los puntos p_1 , p_2 y p_3 varía según el porcentaje de esmectita y el orden cristalino (Tomita et al., 1988).

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

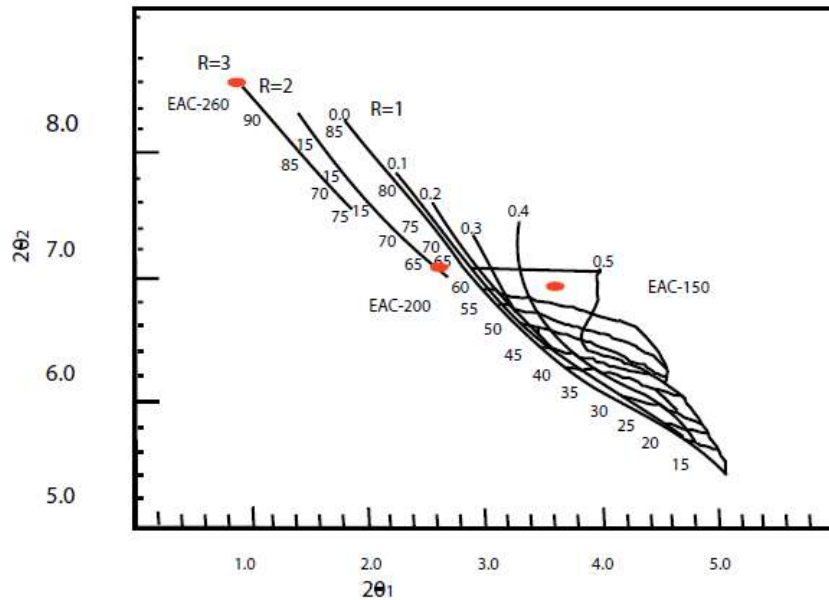


Fig. 14 Diagrama para cuantificar contenido de esmectita interestratificada en la estructura de la illita. El orden cristalino aumenta progresivamente de derecha a izquierda, mientras que el contenido de illita se puede cuantificar de las curvas sensiblemente horizontales, aumentando de abajo hacia arriba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

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

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

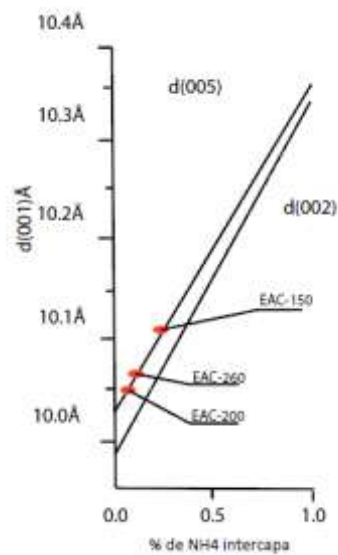


Fig. 15 Diagrama de Drits (1997) para estimar los contenidos aproximados de amonio (en % de ocupación dentro de la intercala). En la muestra EAC-200, el 37 % de los cationes corresponden con NH_4^+ , mientras que los valores de 46 % y 67 % corresponden con las muestras EAC-260 y EAC-150, respectivamente.

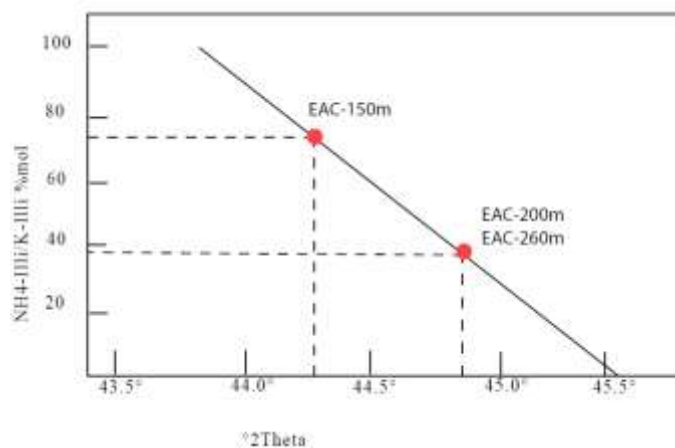


Fig. 16 Diagrama propuesto por Sucha (1994). El eje de abscisas representa la región de $^{\circ}2\theta$ que contiene la reflexión basal 005, mientras que el eje de las ordenadas simboliza la concentración de amonio. A menores ángulos (espaciados basales mayores) la muestra contiene más amonio. Las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

3.2.4 Caracterización de la buddingtonita

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

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

Muestra/ Ficha	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
PDF000-054-0671	8.8252	13.0554	7.1896	743.61
EAC-1-N2 300 m	8.8074	13.0230	7.1960	741.45
PDF00-045-1428	8.8042	13.0480	7.1972	742.59

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

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

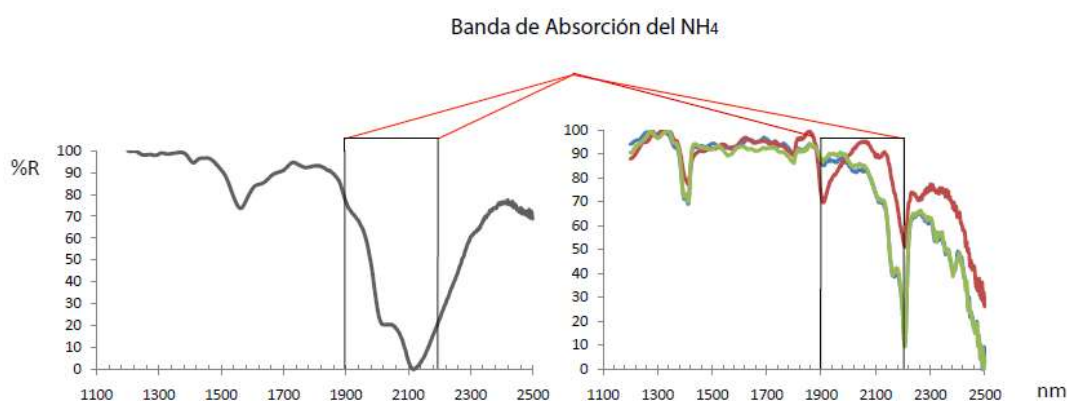


Fig.17 Espectros de reflexión SWIR de feldespato amónico (izquierda) e illita amónica (derecha). El espectro de color gris corresponde con la muestra EAC-1-N1 (300 m) (concentrada por densidad, sección 2.3.1; los espectros azul, rojo y verde corresponden a las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260, respectivamente,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

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

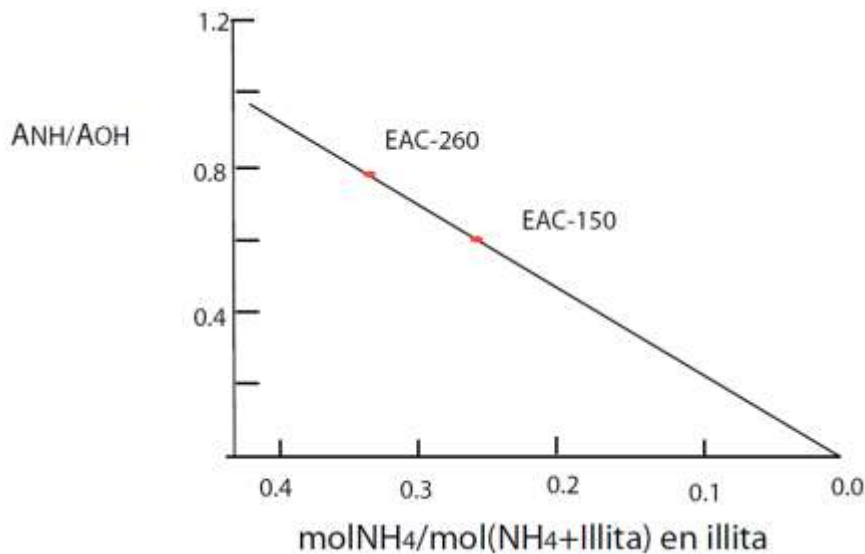


Fig. 18 Diagrama de relación de absorbancias (para una longitud de onda de 1430cm^{-1}) contra la concentración de NH_4 en la illita. La muestra con mayor contenido de amonio expuesto en el gráfico es la EAC-260 (~ 0.34), seguida de la muestra EAC-150 (~ 0.28), la muestra EAC-200 da un valor negativo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

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

3.4 Análisis Termo-Analítico

De la curva térmica diferencial (DTG) se pueden leer pérdidas de peso asociadas a la volatilización de agua y radicales OH^- ($25\text{-}180^\circ\text{C}$). Sin embargo, la mayor pérdida de peso, ocurrida a los 544°C , se asocia a la volatilización del amonio contenido en la intercapa de la illita. Tal temperatura es necesaria para romper los enlaces y liberar el amonio de forma gaseosa. Los resultados obtenidos concuerdan con los rangos de temperaturas reportadas por Higashi (1982) y Tomita et al. (1990). El ATD mostró dos intervalos en donde ocurrieron reacciones endo- y exotérmicas. El primer intervalo (25° a los 200°C) cuenta con tres máximos asociados a la pérdida de componentes volátiles de las fases arcillosas

(H₂O y OH⁻), el segundo intervalo (396-659° C) está también asociado a la pérdida del amonio por volatilización, representado como un pico positivo (reacción endotérmica, Fig. 19).

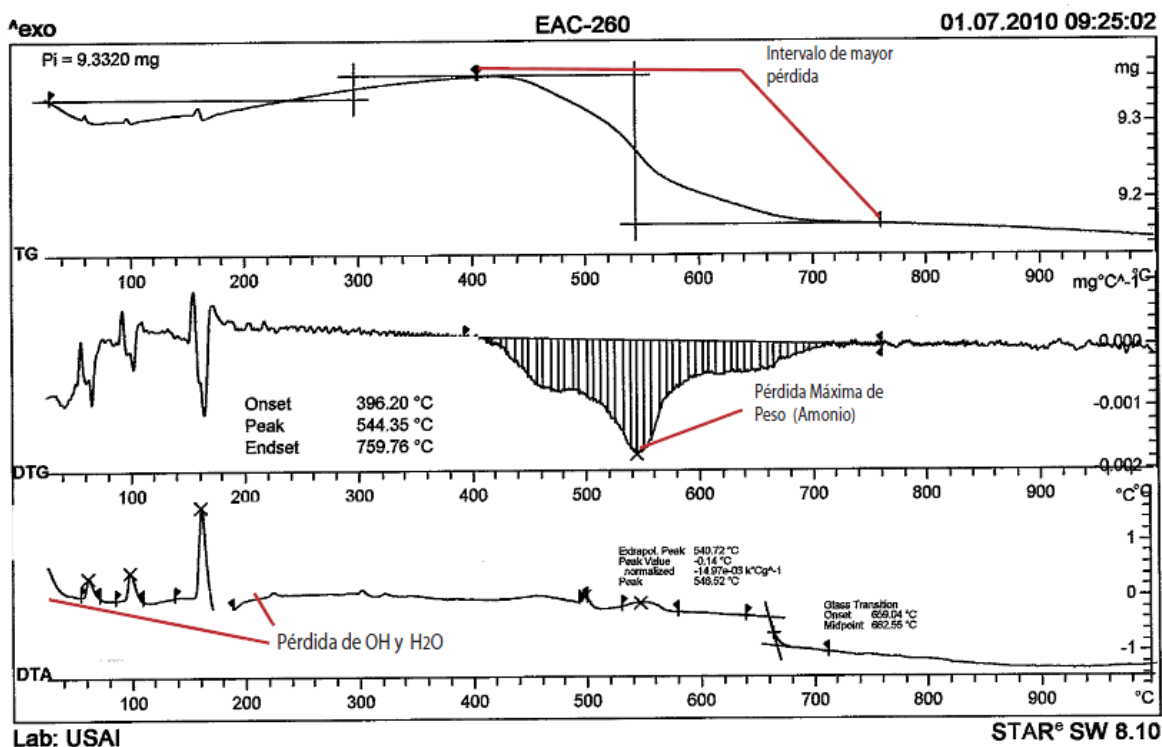


Fig. 19 Resultados del análisis termo analítico: Las curvas Termo-gravimétrica y Termo-gravimétrica diferencial (TG y DTG) contienen la pérdida de peso asociada al NH₄ y el intervalo donde empieza a perderse el mayor peso (asociado al amonio). La curva DTG es la derivada de la curva TG, mostrándose así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

3.5 Microscopía electrónica de barrido y análisis por microsonda electrónica

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

El análisis semicuantitativo calculado por la interfaz de la microsonda como elementos en porcentaje de la muestra mostraron valores muy elevados respecto a

algunos valores estequiométricos reportada para estos silicatos, ello se atribuye principalmente al hecho de que el patrón para el nitrógeno contiene un porcentaje muy elevado de este elemento. Así que no se pudo obtener ningún valor con un sentido concreto, comparado con valores reportados para estos silicatos.

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



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