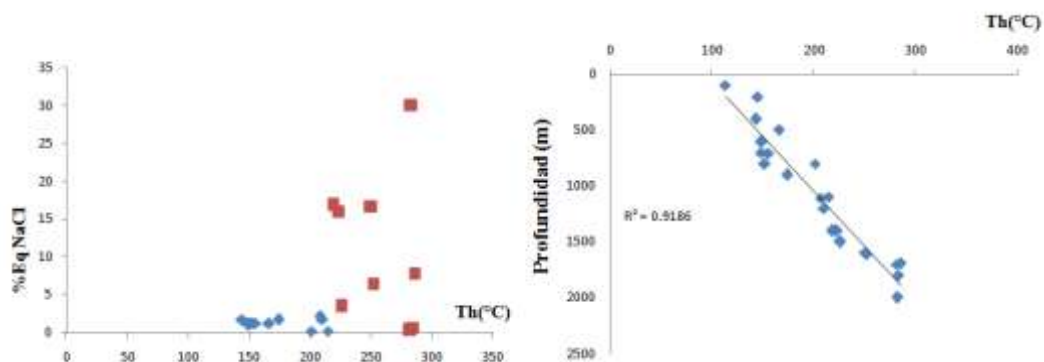


## 4. Discusión

### 4.1 Contexto Geológico-Geotérmico de la Buddingtonita y la Tobelita

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

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



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

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

#### **4.2 Técnicas para cuantificar el $\text{NH}_4$ en ambos silicatos de amonio**

La presencia del amonio se ha comprobado fehacientemente en ambos silicatos, tanto por los análisis de DRX (Tabla 8 y 9) y los patrones calculados por Rietveld (Tabla 10), como por la respuesta del SWIR en la banda del amonio (Fig.17), y los análisis termoanalíticos (Fig. 19). Sin embargo, hallar una metodología propia para la cuantificación del amonio en este trabajo resultó complejo, debido a que no hay una metodología estándar para la extracción de  $\text{NH}_4^+$  en materiales pétreos. La DRX se propuso como método para cuantificar el amonio (p. ej., Kawano *et al.*, 1990, Drits *et al.*, 1997 y Erd *et al.*, 1965). Por otro lado, la cuantificación por la ley de Beer y Lambert tomando la absorbancia o transmitancia SWIR de una muestra como un todo, ha presentado la dificultad de que, al haber distintos minerales en proporciones variables, cada mineral contribuirá de manera distinta, lo que modificará al espectro resultante (Thompson, 1999).

Diferentes técnicas se han propuesto en diversos trabajos para cuantificar el amonio de forma directa o indirecta. La difracción de rayos X se ha propuesto no sólo como una herramienta de identificación sino también como una manera de cuantificar el contenido de amonio (Drits *et al.* , 1997, Sucha, 1994 y Erd, 1965). Otra manera de hacer una cuantificación indirecta por análisis de espectroscopia de infrarrojo han sido propuestas por Wilson *et al.* (1992) y Busigny *et al.* (2003). Sin embargo estas técnicas están pensadas para muestras que exhiban un grado de pureza considerable en la fase de interés, ya sea tobelita o buddingtonita. Por otra parte, análisis con microsonda para

elementos ligeros (p.ej., O y N) han sido usados por Wilson *et al.* (1992) y Nieto (2002) con cierto éxito, sin embargo, es necesario el uso de estándares adecuados tales como cristales de NIB (Nieto, 2002) para poder hacer una cuantificación adecuada, o bien hacer correlaciones con elementos como son el Na<sup>+</sup> y el K<sup>+</sup> y con ello cuantificar indirectamente el amonio (Wilson *et al.*, 1992).

La manera de contrarrestar complicaciones de los análisis indirectos es contar con un método químico directo pensado para extraer amonio en materiales pétreos. Ridgeway *et al.* (1990) y Ridgeway *et al.* (1991) propusieron el método de Kjeldahl, en donde la muestra se prepara con una mezcla de HF y HCl para disolver en un ácido todos los cationes contenidos en la muestra, posterior a la digestión la solución se evapora donde se analizan los cationes más volátiles (en este caso NH<sub>4</sub>). Otro método usado primordialmente en química para sustancias líquidas es la cromatografía líquida de iones, en esta técnica la muestra también tiene que pasar por una digestión en ácidos para después ponerse en una columna de medición, el análisis se basa en el principio de que un ión será más afín a la fase móvil o estacionaria así que con el tiempo de arribo al analizador sabremos que ion es en cuestión (para mayores referencias Skoog *et al.* (2000), HPLC, La cromatografía de iones fue utilizada por Krhon *et al.* (1993) con fines de comparación con otros métodos indirectos tales como la microsonda y la espectrometría de Infrarrojo, dichos resultados presentan congruencia entre sí.

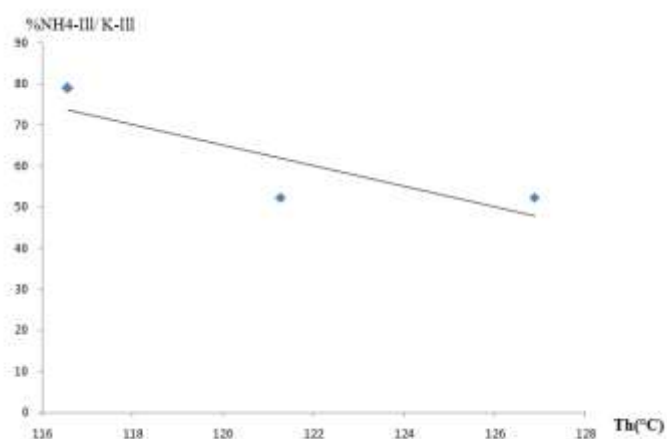
La desventaja de los métodos directos, es el hecho de que no se tiene un control exacto de las cantidades de amonio que se disuelven en la muestra contra las que se mantienen en la muestra sólida. Paramasivam *et al.* (2000) proponen que el uso de oxidantes como el KBrO (bromato de potasio) puede transformar al NH<sub>4</sub> en NH<sub>3</sub> lo que lo volatiliza de la digestión, por lo que muestras con fases ricas en amonio deben ser tratadas exclusivamente con ácidos como son HF y HCl. En general un buen análisis en un método directo depende de realizar una digestión adecuada con respecto a los elementos químicos que se desean analizar por cualquier técnica.

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

### **4.3 Relación del amonio con la temperatura**

Diagramas propuestos por Drits *et al.* (1997) y Sucha (1994) muestran que el amonio es más abundante en las partes más someras del sistema hidrotermal somero (en sus

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



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

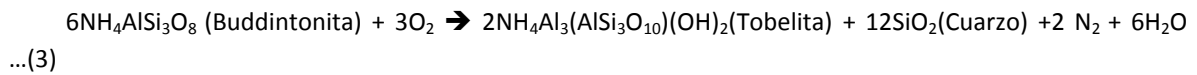
La relación de los silicatos de amonio con respecto al gradiente geotérmico (cima del pozo) sugiere que el amonio es afín a temperaturas en este caso bajas (140-250°C). Por lo que se puede pensar que el amonio viajó en un líquido rico en gas con temperaturas cercanas a las de una sublimación, mismas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

#### **4.4 Origen de la tobelita y la Buddingtonita**

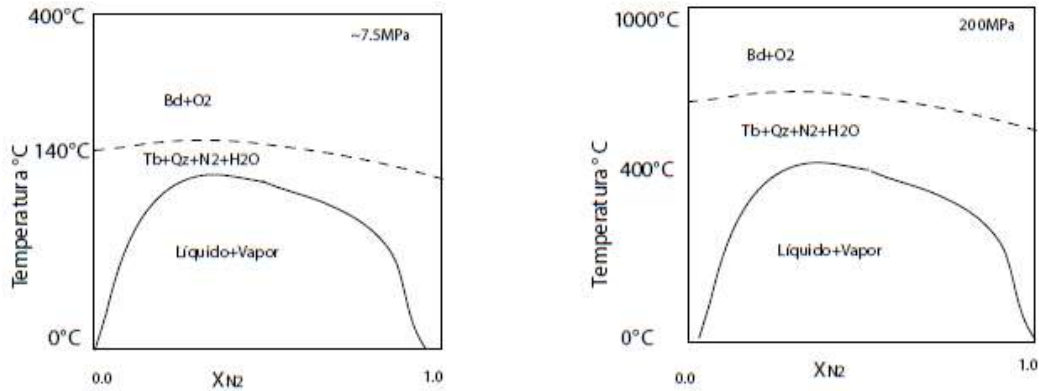
La tobelita y la buddingtonita son isomorfos ricos en amonio de la illita y feldespato potásico, respectivamente; sin embargo, su origen no se restringe a una simple sustitución como la que se propone en las ecuaciones (1) y (2) de Hovis *et al.* (1994). Las relaciones

paragenéticas y texturales de ambas fases son clave para proponer a un precursor en el caso de ambos silicatos. En la illita amónica Bobos *et al.* (1999) propusieron un precursor de esmectita al encontrar pseudomorfo de esmectita con la composición de la illita amónica. Por otra parte, Compton *et al.* (1992) propusieron que la introducción del amonio en la estructura de la illita se relaciona directamente con la temperatura y el tiempo geológico, por lo que a temperaturas bajas se tendrán illitas con un contenido de esmectita interestratificado considerable y poco amonio, mientras que a temperaturas altas se tendrá un illita sin ningún contenido de esmectita y con un contenido de amonio superior con respecto a una temperatura baja.

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



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



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

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

- a) Introducción del amonio en feldespatos alcalinos de las rocas de la secuencia volcánica de Acoculco.

- b) Alteración de algunos de los feldespatos amónicos a esmectita.
- c) Transformación de la illita a partir de la esmectita con amonio.

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