



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**GEOQUÍMICA DEL MERCURIO EN AMBIENTES
GEOTÉRMICOS: CASO DE LA ZONA DE ACOULCO,
PUEBLA-HIDALGO**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO GEÓLOGO

PRESENTA:
LÓPEZ FLORES OMAR GUILLERMO

ASESOR:
DR. CARLES CANET MIQUEL



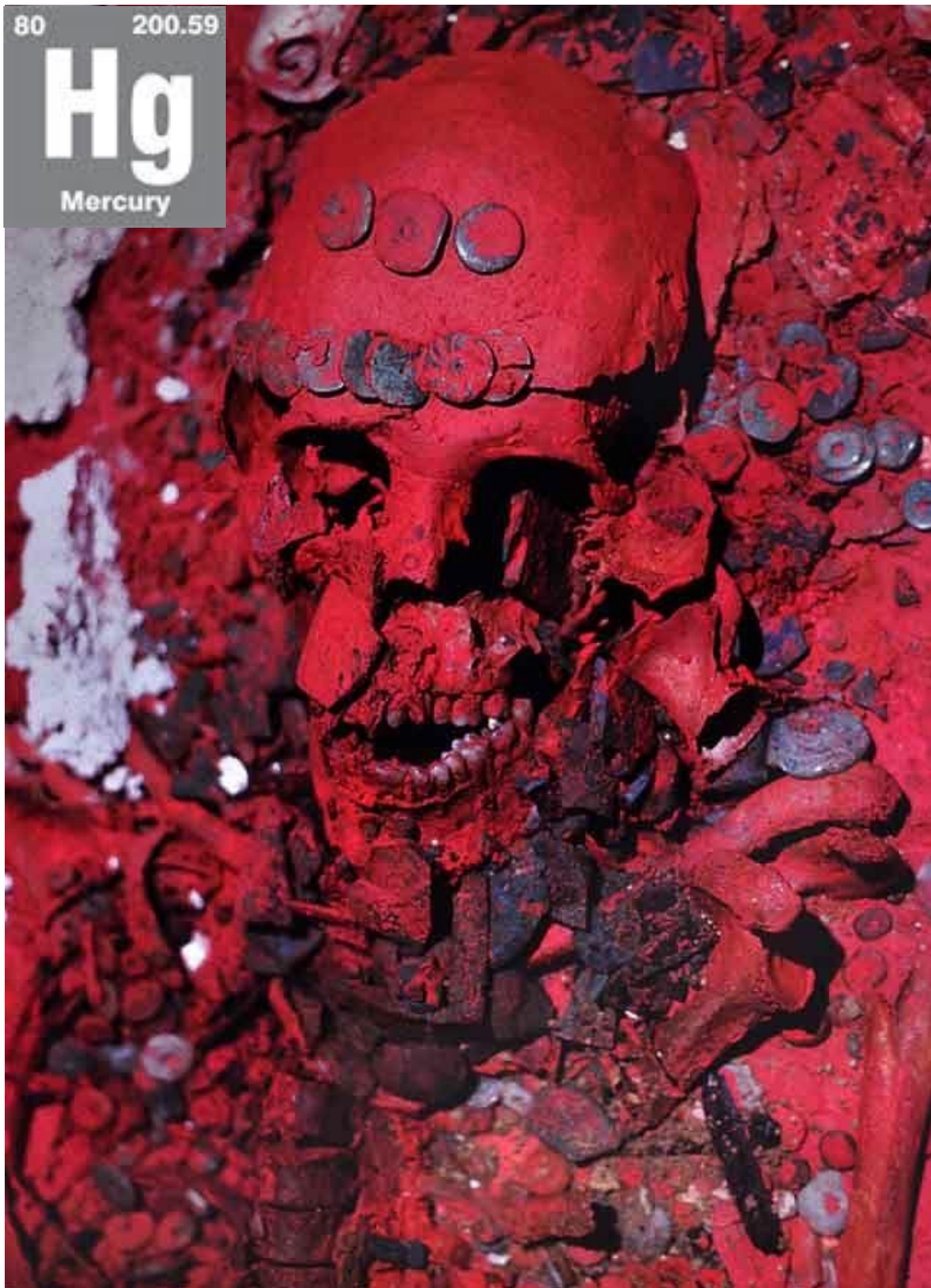
MÉXICO, D.F. 2016

80

200.59

Hg

Mercury



Agradecimientos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por todos los recursos humanos y materiales que puso a mi disposición, por hacer de mí una mejor persona y un mejor mexicano.

Al proyecto “Anomalías de amonio en la caldera de Acoculco, Hidalgo-Puebla, como criterio de exploración geotérmica” con clave: 151453, del Fondo mixto CONACyT-Estado de Hidalgo, por el apoyo económico y las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

A mi tutor el Dr. Carles Canet Miquel, por su apoyo, dedicación y consejos, pero sobre todo por ofrecerme un tema tan interesante.

A la Dra. Ofelia Morton Bermea, por poner a mi disposición su laboratorio con la finalidad de apoyar la realización de este trabajo.

A la M.C. Elizabeth Hernández Álvarez, por su trato tan amable, paciencia y apoyo durante los análisis.

Al M.C. Ramón Gerardo Jiménez Galicia, por su orientación durante mi trabajo en el laboratorio.

A Sara Laura Ordoñez Godínez y al M.C. Rodrigo Garza Galindo Flores, por ser excelentes laboratoristas y excelentes personas.

Al Dr. Pablo León Higuera Higuera, por todo el tiempo que invirtió orientándome y por la información que puso a mi disposición.

Al M.C. Augusto Rodríguez Díaz, por las facilidades que me brindo, su orientación durante el congreso del INAGEQ, pero sobre todo por su inmensa disposición de ayudar a los estudiantes.

Al Ing. Marco Antonio Rubio Ramos, por sus consejos, su amabilidad y por todas las críticas constructivas que hizo hacia mi trabajo.

A la Dra. Ruth Esther Villanueva Estrada, por apoyarme durante el congreso del INAGEQ y su amplia orientación en temas de geoquímica.

A la Dra. Laura Mori, por su disposición para revisar mi trabajo y por ser una excelente profesora.

A la Dra. Griselda Berenice Hernández Cruz, por su apoyo con la parte estadística de mi trabajo.

A todos mis muy queridos amigos del museo de geología, Carmina, Christopher, Graciela, Brenda, Karen, Alejandra, Ana, David, Stephanie, Víctor, Ángel, Roberto, Alberto Trujillo, Andrés, Nelby, Diego, Julio y Ulises, por enseñarme y mostrarme tantas cosas, por su apoyo y cariño incondicional, por permitirme conocerles.

A mis compañeros de carrera, Garfias, Gladys, Guadalupe, Vanessa, Ángel, Luz, Luis, Marybeth, Paco, Vago, Hatziry, Fernanda, Rosalía, Miguel, Toscano, Evelyn, Iván, Lozada, Bárbara, Memo, Karen, Eduardo y Miguelón, por todos los buenos y malos momentos que vivimos juntos.

A Berenice Peláez Pavón, “la gigante de filosofía y letras” por ser una excelente amiga y un ejemplo como persona y como estudiante, por toda la confianza que depositó en mí.

A mis amigos Alberto y Erika, “los mejores biólogos del mundo” por brindarme su amistad, conocimiento y experiencia.

A Gaby, por todo su cariño, por enseñarme a valorar a mis amigos y por ser un pingüinote.

A mis primos Cynthia, Christian, Osmany y Farid, por todas las risas, por todos sus buenos consejos y por aligerar mi etapa como estudiante.

A mis tíos David y Delia, por todo su apoyo durante mi enfermedad.

A mi hermano Mauricio, por ser la persona más noble que he conocido, por el simple hecho de ser mi hermano.

A mis abuelos Mario y Lidia, por los valores que me inculcaron, por compartirme sus enseñanzas y experiencias, por su apoyo y cariño incondicional.

A mi padre Genaro, “la persona más culta y apasionada que he conocido”, por inculcarme ese amor al conocimiento y por haberme ayudado a elegir la mejor carrera del mundo.

A mi madre Ana Lidia, por estar en los momentos más difíciles, por motivarme a seguir adelante y por todo su cariño.

Y especialmente a mi tía Corina a quien extraño tanto, a quien llevaré en el corazón y en el alma por el resto de mi vida.

Dedicatoria

A mi madre

La mejor madre del mundo

“El cuerpo es un culto a la belleza, lo extracorpóreo cambia a cada paso que se da en el día, lo intra con el tiempo se vuelve parte de uno”

Ledesma Anteliz María Trasema.

Índice

Capítulo 1.- Introducción

1.1.- Planteamiento del problema-----	1
1.2.- Justificación-----	1
1.3.- Hipótesis-----	1
1.4.- Objetivos-----	1
1.5.- Localización del área de estudio-----	1
1.6.- Trabajos previos-----	1

Capítulo 2.- Marco teórico

2.1.- Geoquímica del mercurio-----	5
2.1.1.- Propiedades físicas y químicas del mercurio-----	5
2.1.2.- Ciclo geoquímico del mercurio-----	5
2.1.3.- Depósitos de mercurio-----	9
2.1.4.- Geoquímica del mercurio en sistemas geotérmicos-----	11
2.2.- Sistemas geotérmicos-----	14
2.2.1.- Generalidades-----	14
2.2.2.- Geotermia y medio ambiente-----	17
2.2.3.- Sistema hidrotermal-----	18
2.3.- Alteración hidrotermal y tipos de alteración-----	19
2.4.- Geología regional-----	22
2.5.- Geología local-----	23
2.6.- Sistema geotérmico de Acoculco-----	25

Capítulo 3.- Metodología

3.1.- Análisis-----	29
3.1.1.- Análisis de Hg por absorción atómica-----	30
3.1.2.- Análisis de Hg por espectrómetro de masas (ICP-MS)-----	31
3.1.3.- Microscopio electrónico de barrido-----	32

Capítulo 4.- Resultados

4.1.- Estadística y cartografía-----	35
4.2.- Espectros EDS-----	48

Capítulo 5.- Discusión

5.1.- Anomalías de mercurio-----	49
5.2.- Concentraciones de Hg en alteraciones hidrotermales-----	51
5.3.- Modelo geoquímico-----	52

Capítulo 6.- Conclusiones

6.1.- Conclusiones y recomendaciones-----	53
---	----

Referencias -----	55
--------------------------	----

Capítulo 1

Introducción



1.1.- Planteamiento del problema

El mercurio (Hg) se ha convertido en un elemento de gran interés académico, ya que es utilizado como una herramienta geoquímica en la exploración de yacimientos minerales, petróleo, sistemas geotérmicos y rasgos estructurales. Por otra parte su naturaleza tóxica ha despertado el interés y la preocupación social, motivando la realización de investigaciones para entender su comportamiento en los distintos ambientes geoquímicos. A pesar de su importancia en estos rubros son pocos los estudios que existen sobre mercurio en sistemas geotérmicos de México, considerando las grandes anomalías de Hg que se han encontrado en este tipo de entornos geológicos. Actualmente se desconoce la distribución, concentración y posible presencia del mercurio como mineral en el sistema geotérmico de Acoculco, sin embargo se han observado pigmentaciones rojizas en algunos afloramientos de roca alterada que podrían revelar su presencia, ya que el cinabrio (HgS), uno de los minerales de Hg más comunes en sistemas geotérmicos cuenta con esta coloración.

1.2.- Justificación

El presente trabajo pretende beneficiar a la sociedad aportando valiosa información para futuras investigaciones que requieran evaluar un posible riesgo de contaminación asociado a la presencia natural de Hg en Acoculco. Por otra parte, desde un punto de vista académico, puede contribuir al entendimiento del origen de las grandes anomalías de Hg dentro de los sistemas geotérmicos mexicanos, especialmente los que se encuentran en la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM).

1.3.- Hipótesis

Al igual que otros campos geotérmicos del mundo el sistema geotérmico de Acoculco puede presentar considerables concentraciones de mercurio (Hg) de origen magmático.

Asimismo, la distribución de las concentraciones de Hg puede llegar a revelar algún tipo de afinidad por rasgos mineralógicos o estructurales como alteraciones o sistemas de fallas respectivamente.

1.4.- Objetivo

El presente trabajo tiene como objetivo general contribuir a la caracterización geoquímica del Hg en el sistema geotérmico de Acoculco mediante un tratamiento estadístico y cartográfico.

1.4.1.- Objetivo Específicos

- a) Verificar la presencia de concentraciones anómalas de Hg en rocas alteradas del sistema geotérmico de Acoculco y detectar las zonas con mayores concentraciones de este metal.
- b) Determinar la relación entre las concentraciones de Hg y los diferentes tipos de alteración dentro de la caldera de Acoculco.
- c) Establecer un modelo geoquímico descriptivo que explique el transporte y depósito del Hg en el sistema geotérmico de Acoculco.

1.5.- Localización

La zona de estudio (Figura 1.1) abarca un área aproximada de 85 km² y se localiza en el estado de Puebla, Municipio de Chignahuapan, 130 km al NE de la ciudad de México y 85 km al NE de la capital poblana. Se tiene acceso a la zona a través de una serie de caminos de terracería que se conectan con las carreteras federales 199 y 132, que en general se encuentran en buenas condiciones.

1.6.- Trabajos Previos

Desde 1981 diversas investigaciones han aportado valiosa información acerca del Complejo Volcánico Tulancingo-Acoculco (Polak et al., 1982; De la Cruz y Castillo, 1986; Palma-Guzmán, 1987; Palma-Guzmán, 1995; Gama et al., 1995; García-

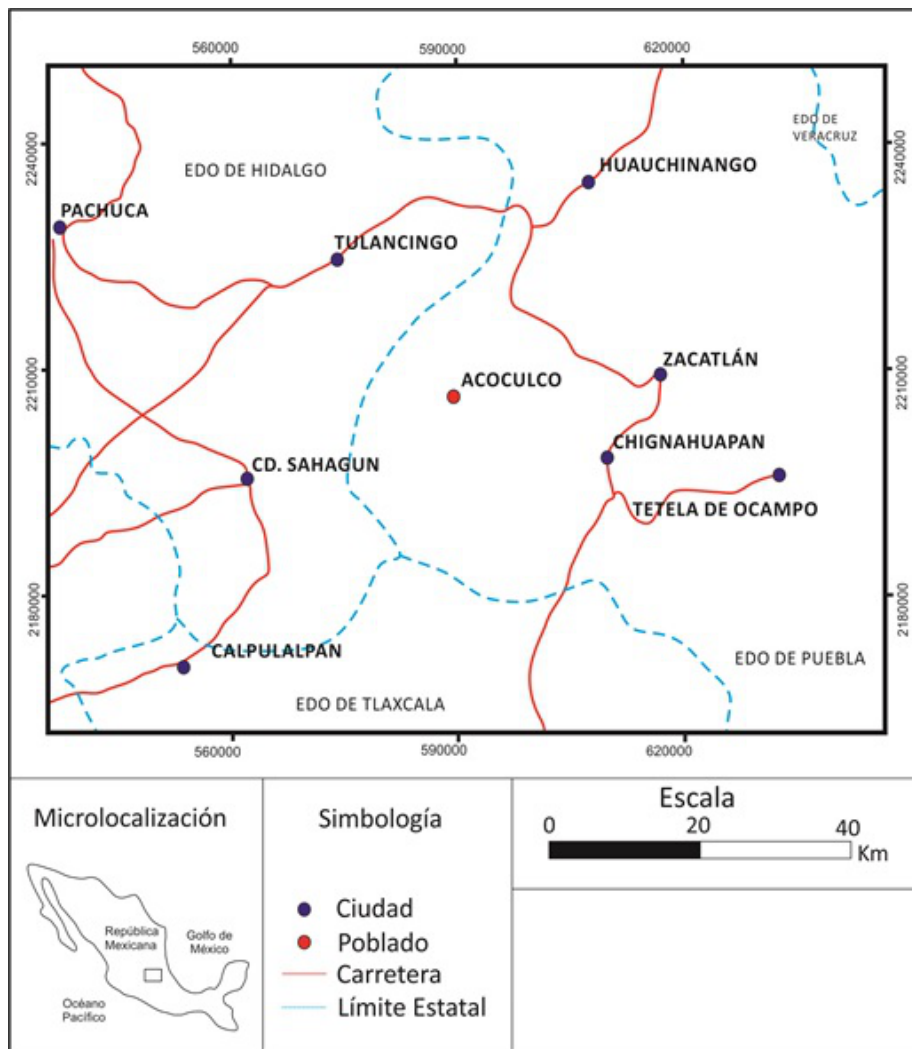


Figura 1.1.- Zona de estudio (Modificado de De la Cruz y Castillo, 1986).

Estrada, 1995, 2000, etc). Las primeras campañas de exploración en Puebla programadas por la Comisión Federal de Electricidad (CFE) revelaron la presencia de zonas alteradas y emanaciones de gas en la zona de Acoculco. Posteriormente, Polak et al. (1982) ayudaron a reafirmar el interés geotérmico de CFE por dicha zona a través de las relaciones $^3\text{He}/^4\text{He}$ obtenidas durante su investigación, las cuales indican la presencia de una fuente magmática activa. Diversas investigaciones de naturaleza geológica, geofísica y geoquímica programadas por CFE se llevaron a cabo durante doce años hasta la perforación del primer pozo en 1994, cuyo objetivo consistió en evaluar el potencial geotérmico de la zona. Este primer sondeo reveló grandes temperaturas pero muy poca

permeabilidad en el sistema. Posteriormente en 2008 se perforó un segundo pozo, logrando identificar parámetros del sistema hidrotermal como pH, temperatura y presión (Viggiano-Guerra et al., 2011).

La investigación realizada por CFE, junto con la información recabada gracias a la perforación de los pozos, sentaron las bases para estudios ulteriores de naturaleza científica. Entre los trabajos más destacados se encuentran las publicaciones de Verma et al. (2001), López-Hernández et al. (2009) y Canet et al. (2010, 2015), junto con algunas tesis de licenciatura. El trabajo de Verma et al. (2001) sugirió que los magmas en la zona de Acoculco no mostraban una estrecha relación con aquellos magmas que se generan en arcos magmáticos. Por el contrario, las muestras indicaban

proporciones isotópicas muy parecidas a las obtenidas en rocas básicas pertenecientes a los Humeros y Chichinautzin, cuyo origen mantélico ya se había comprobado con anterioridad. Con estas evidencias Verma et al. (2001) señalaron la falta de soporte geoquímico para asegurar la posible influencia directa o indirecta de la placa de cocos en el origen de los magmas de Acoculco, sugiriendo una fuente litosférica para dichos magmas.

Los trabajos realizados por López-Hernández en 2009 contribuyeron al entendimiento de algunas características del complejo volcánico de Acoculco y su evolución. A través de su publicación, López-Hernández et al. (2009) sugirieron el desarrollo de tres eventos hidrotermales dentro del complejo caldérico: a) el primero asociado a un metamorfismo de contacto, b) el segundo producto de la formación de las calderas; y c) un tercer episodio relacionado con la actividad magmática más reciente en Acoculco. Así mismo, López-Hernández et al. (2009) plantearon la evolución volcánica de la zona basándose en estudios estratigráficos, geocronológicos y geoquímicos, así como también reinterpretaron la información geofísica proporcionada por García-Estrada (1995, 2000) y Palma-Guzmán (1995) con la finalidad de definir rasgos estructurales e hidrotermales a profundidad.

Las investigaciones concernientes a los diferentes tipos de alteración hidrotermal y su distribución tanto en la superficie como en el subsuelo del sistema geotérmico de Acoculco, fueron llevadas a cabo por Canet et al. (2010, 2015). La información extraída de las 40 muestras provenientes de los pozos exploratorios

EAC-1 y EAC-2, reveló la presencia de dos principales zonas de alteración en el subsuelo: a) una somera dominada por la presencia de amonio; y b) una profunda dominada por la alteración propilítica (Canet et al., 2010). Posteriormente, Canet et al. (2015) dieron a conocer la distribución de los diferentes tipos de alteración en la superficie a través de un mapa, detectando únicamente 7 tipos de alteración: silícica, argílica, buddingtonita, ácida-sulfatada jarosita, ácida-sulfatada alunita, alteración débil y argílica avanzada e importantes anomalías de amonio ya detectadas con anterioridad en las muestras de pozo. Gracias a las condiciones de pH, temperatura y presión deducidas a partir de la información obtenida, Canet et al. (2015) pudieron sugerir un modelo para el sistema hidrotermal en Acoculco, en donde se especifican las isotermas y la distribución de los diferentes tipos de alteración.

Las tesis de licenciatura sobre Acoculco también han contribuido a esclarecer algunas interrogantes. Peláez-Pavón (2014), con base en el tratamiento de un modelo digital de elevación (MDE) de la zona, realizado mediante los programas TLALOC y FROG, descartó una posible relación entre la distribución espacial de las mineralizaciones y la orientación de las estructuras geológicas identificadas indirectamente en la superficie. Por otra parte, Téllez (2013) y Godefroy (2011) ayudaron a profundizar en el conocimiento acerca de los minerales de amonio encontrados en la zona, resaltando aspectos relacionados con su origen, técnicas de extracción en alteraciones hidrotermales e importancia como indicador de temperatura.

Capítulo 2

Marco Teórico



2.1.- Geoquímica del mercurio

2.1.1.- Propiedades físicas y químicas del mercurio

El mercurio (Hg) es ampliamente conocido por ser el único metal líquido a temperatura ambiente y ha sido utilizado desde la antigüedad por un sinnúmero de culturas para diversos propósitos. Actualmente gran parte de las investigaciones acerca del mercurio se encuentran orientadas en su naturaleza tóxica y su repercusión en el ambiente, por lo que su comportamiento en el ciclo biogeoquímico se encuentra bien comprendido (Selin, 2009; Martínez, 2004; Molina et al., 2010). Por otra parte, el mercurio posee un gran potencial como herramienta geoquímica en la exploración de sistemas geotérmicos y yacimientos hidrotermales de oro o plata (Carr et al., 1984; Krupp, 1988); por lo tanto se ha mantenido un constante interés en la comunidad geocientífica por su origen, transporte, distribución y concentración en los sistemas hidrotermales activos y fósiles.

El mercurio es un metal semi-noble y de transición perteneciente a la familia IIB y al periodo 6 de la tabla periódica, cuenta con una configuración electrónica de 80 electrones distribuidos en 6 capas (Figura 2.1) y posee una masa atómica de 200.59 una calculada a partir de la abundancia promedio de sus 7 isótopos estables presentes en la naturaleza (196; 0.15%, 198; 10%, 199; 16.7%, 200; 23.2%, 201; 13.2%, 202; 29.8%, 204; 6.8%). El Hg^{+2} posee un radio iónico de 1.06 a 1.12 Å, razón por la cual suele encontrarse en la litósfera asociado a elementos como el Ba, Sr y Ca dentro de baritas, celestitas y rocas ígneas alcalinas (Fleischer, 1970). Por su abundancia en la tierra se le reconoce como un elemento traza y entre sus propiedades físicas más interesantes destaca su alta densidad (13546 kg/m³ a 20°C), su punto de ebullición (356.58 °C), su punto de fusión (-38.87°C) y su alta presión de vapor (0.0012 mmHg), siendo esta última propiedad la responsable de su comportamiento volátil. Así mismo, el mercurio presenta una fuerte afinidad por los compuestos de azufre (S) (calcófilo) y carbono (C), lo que explica sus altas concentraciones en sulfuros e hidrocarburos, además de su fácil incorporación a la biósfera.

El comportamiento del mercurio depende principalmente de su estado de oxidación o valencia,

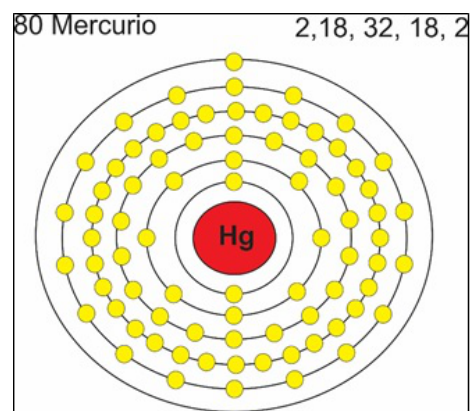


Figura 2.1.- Estructura atómica del mercurio, en la cual se puede observar el número de electrones y su disposición en los diferentes niveles energéticos.

ya que estas propiedades definen las reacciones químicas implicadas en la síntesis de nuevos compuestos de Hg. A su vez, dichos compuestos poseen una forma muy particular de interactuar con los diferentes medios o reservorios en donde se encuentran (Gavis y Ferguson, 1972; Martínez, 2004; Schroeder y Munthe 1998; Bagnato et al., 2009). El mercurio puede presentarse en la naturaleza como mercurio elemental (Hg^0), ion mercurioso (Hg_2^{+2}) e ion mercúrico (Hg^{+2}) dependiendo de su estado de oxidación (Bagnato et al., 2009; Gray, 2003). Las formas mercúricas pueden formar una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, mientras que la forma mercuriosa es raramente estable bajo condiciones ambientales convencionales. El ion mercurioso (Hg^{+1}) puede encontrarse únicamente en sales como el calomel (Hg_2Cl_2), ya que difícilmente permanece como un átomo aislado al ser muy inestable en la naturaleza, formando dímeros unidos por enlaces covalentes (Dickerson, 1993).

2.1.2.- Ciclo geoquímico del mercurio

El ciclo geoquímico del mercurio (Figura 2.2) se refiere principalmente al flujo de Hg entre los diferentes compartimientos del planeta y es considerado como uno de los ciclos más complejos de la naturaleza debido a la enorme cantidad de

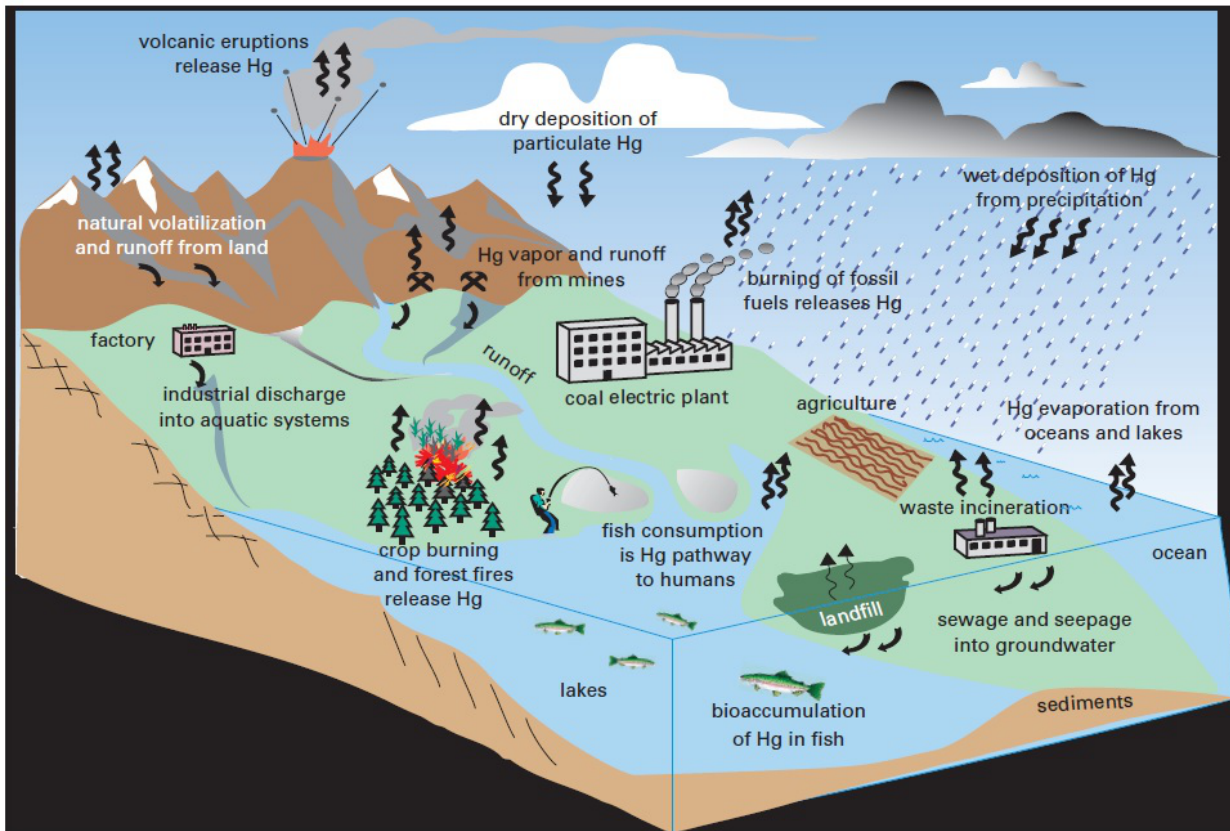


Figura 2.2.- Ciclo geoquímico del mercurio (Tomado de Gray, 2003).

procesos físicos, químicos y biológicos que influyen en su distribución y concentración. El mercurio puede encontrarse en cualquier tipo de reservorio, aunque según la simulación desarrollada por Mason et al. (1994), aproximadamente el 95% del mercurio se encuentra secuestrado en reservorios terrestres como suelos y sedimentos, principalmente dentro de minerales, mientras que el resto se encuentra distribuido como sustancias gaseosas o unido a partículas en la atmósfera y los océanos.

La atmósfera también juega un papel muy importante como reservorio de Hg, tomando en cuenta que debido a su alta presión de vapor, el mercurio desprende continuamente gases hacia la atmósfera inclusive a temperatura ambiente. Este atributo contribuye a que fluyan importantes cantidades de Hg hacia la atmósfera provenientes de distintos medios, calculándose un flujo anual promedio de 5000 a 6000 toneladas de Hg, según Fitzgerald y Lamborg (2003)

junto con Gray (2003) respectivamente. Más del 95% de este mercurio atmosférico se encuentra en forma elemental (Hg^0) y un pequeño porcentaje como mercurio divalente (Hg^{+2}) o mercurio unido a partículas (Hg_p). Las zonas urbanas y suburbanas presentan las concentraciones más elevadas de dichas especies químicas, ya que pueden detectarse de 5 a 10 $\mu g/m^3$, considerando que la concentración de fondo se encuentra en el rango de 1 a 2 ng/m^3 (Lindqvist y Rodhe, 1985). Esto se debe a que el mercurio atmosférico tiene su origen principalmente en actividades antropogénicas como la incineración de basura y la combustión de hidrocarburos, contribuyendo anualmente según Bagnato et al. (2009) con 2200 toneladas. Sin embargo, fuentes naturales como las emisiones volcánicas y geotérmicas, los incendios forestales, el intemperismo de suelos y rocas, junto con las emisiones provenientes de cuerpos de agua como lagos y océanos, también aportan

cantidades significativas de Hg a la atmósfera. Entre las fuentes naturales más importantes se encuentran los sistemas geotérmicos, ya que se estima que liberan una cifra de 60 toneladas de Hg anuales a la atmósfera (Varekamp y Buseck, 1986).

La atmósfera no es sólo un importante receptor de Hg sino un medio esencial para su movilización y precipitación, ya que aproximadamente el 80-90% de las emisiones tanto antropogénicas como naturales ingresan al ciclo global, migrando grandes distancias antes de depositarse y reincorporarse en otros medios. Diversos estudios revelan que el Hg^0 puede residir en la atmósfera de 0.5 a 2 años (Lamborg et al., 2002; Lindqvist y Rodhe, 1985), tiempo suficiente para que se disperse ampliamente por el planeta. Incluso Li et al. (2009) ha señalado que el Hg^0 puede recorrer distancias de hasta 1000 km antes de depositarse. Por otra parte el 10% restante de las descargas hacia la atmósfera, cuya especie química principal es Hg^{+2} , suele depositarse relativamente cerca de la fuente de emisión, recorriendo distancias de 10 a 50 km (Lindqvist y Rodhe, 1985) debido a que sólo permanece en la atmósfera semanas e inclusive días (Lindqvist y Rodhe, 1985). Las concentraciones de Hg también dependen de cambios diurnos, presión barométrica, altitud y lluvia.

El principal factor que determina cuánto tiempo puede permanecer el mercurio en la atmósfera es su estado de oxidación. El mercurio elemental (Hg^0) posee una naturaleza poco reactiva, mientras que el mercurio divalente (Hg^{+2} , Hg_2^{+2}) puede formar una gran variedad de compuestos al ser más reactivo. El mercurio divalente proviene de la oxidación del mercurio elemental y tiende a concentrarse preferencialmente por encima de la tropósfera. La naturaleza reactiva del Hg^{+2} limita significativamente su residencia y movilidad en la atmósfera, ya que lo hace mucho más soluble y propenso a ser adsorbido por la superficie de las partículas atmosféricas. Junto con las condiciones climáticas, estas propiedades incitan su pronta precipitación a través de la lluvia (deposición húmeda) o el asentamiento de dichas partículas por vía seca (Figura 2.3). Según Bagnato et al. (2009) la mayoría del Hg^{+2} se deposita a través de la lluvia, ya que sólo el 35% de las especies de Hg divalente son adsorbidas por partículas atmosféricas para posteriormente precipitar por vía seca. Esto se

debe a que el mercurio divalente suele formar sales inorgánicas como $HgCl_2$, $HgBr_2$, $Hg(OH)_2$, y HgO que presentan una solubilidad al menos 10^5 veces mayor que el mercurio elemental (Lindberg y Stratton, 1998).

Dentro de los medios acuáticos se llevan a cabo procesos muy importantes para el ciclo del mercurio, tanto en los cuerpos de agua salada como en los cuerpos de agua dulce. Las concentraciones de fondo varían de un océano a otro, ya que se han registrado concentraciones de 0.5 a 3.0 ng/L, mientras que los estuarios, la lluvia, los ríos y lagos, junto con los cuerpos de agua contaminados presentan concentraciones de 2.0-15, 2.0-10, 1.0-5.0, 3.6-104 ng/L respectivamente (Stein et al. 1996). El principal ingreso de Hg en los cuerpos de agua proviene de la atmósfera, aunque también destacan los escurrimientos y las descargas industriales de origen terrestre. El mercurio atmosférico que se deposita en los cuerpos de agua se encuentra principalmente como Hg^0 , sin embargo también puede integrarse a través de la lluvia en los medios acuáticos en forma de especies solubles como el metilmercurio, o como partículas a través de su asentamiento por vía seca (Stein et al. 1996).

El metilmercurio (DMHg, MMHg, etc) es uno de los compuestos de Hg más abundantes en los medios acuáticos, ya que puede representar hasta el 35% del total de Hg en los océanos (Selin, 2009). Desde el punto de vista social, representa uno de los contaminantes más peligrosos debido a que puede bioacumularse y biomagnificarse fácilmente en la fauna marina que se dispone para el consumo humano. El proceso de metilación ocurre principalmente en medios acuáticos, como por ejemplo en los sedimentos de plataforma, estuarios, ventilas hidrotermales y dentro de la columna de agua en los océanos.

Los océanos representan uno de los reservorios más importantes de Hg (Gray, 2003), ya que según Fitzgerald y Lamborg (2003) cuentan con una carga aproximada de 10,500 toneladas. Esta carga puede permanecer en los océanos en forma de Hg^0 , Hg^2 , Dimetilmercurio (DMHg), mercurio coloidal y mercurio asociado a partículas. Asimismo, se han encontrado importantes yacimientos de Hg en las chimeneas hidrotermales submarinas y en sus remanentes meteorizados en la corteza. El mercurio presente

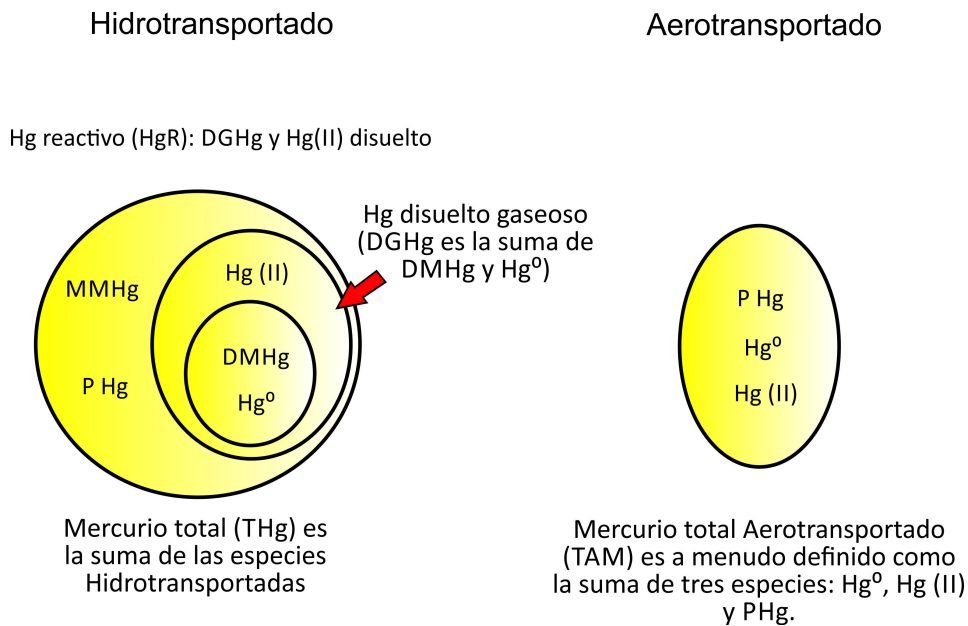


Figura 2.3.- Principales formas químicas del mercurio en agua y aire. Monometilmercurio (MMHg), Dimetilmercurio (DMHg), Mercurio en partículas (PHg), Mercurio elemental (Hg^0), Mercurio disuelto gaseoso (DGHg), Ion mercúrico (Hg^{+2}) (modificado de Bank, 2012).

en los océanos proviene de la atmósfera, del sedimento marino, del vulcanismo submarino y del aporte de los ríos.

El mercurio se encuentra presente en la corteza superior, media e inferior en concentraciones de 0.05, 0.0079 y 0.014 ppm (Hazen et al., 2012) respectivamente, pero debido a su naturaleza volátil y su afinidad por la materia orgánica se encuentra en mayor abundancia en la cubierta sedimentaria de los continentes (Wedepohl, 1995). De hecho, su distribución en los diferentes tipos de rocas sugiere una afinidad por las rocas sedimentarias con altos contenidos en materia orgánica, particularmente lutitas (Smith et al., 2005) (Tabla 2.1). Tal relación entre rocas enriquecidas en materia orgánica e importantes depósitos de Hg ha sido discutida en sitios como Almadén (España), Monte Amiata (Italia), Ngawha (Nueva Zelanda) y algunos depósitos en California (EUA). Comúnmente las concentraciones de Hg son de origen hidrotermal (Kuznetsov y Obolenskiy, 1971) y suelen localizarse en sistemas epitermales activos o fósiles, tanto continentales (márgenes convergentes) como submarinos (márgenes divergentes).

Asimismo, concentraciones significativas también se han detectado en zonas alrededor de fracturas, fallas regionales o en aquellas estructuras geológicas que permiten filtraciones gaseosas provenientes del manto. Inclusive, se ha calculado que las tasas de desgasificación de Hg en fallas con actividad sísmica sobrepasan 10 o 100 veces la concentración de fondo (Varshal et al., 1985). Las anomalías pueden extenderse hasta 150 m de los rasgos estructurales. Otras anomalías de Hg están relacionadas con la presencia de grandes depósitos de sulfuros, depósitos de metales preciosos e hidrocarburos como el petróleo y el gas.

La presencia de Hg dentro del cinabrio (HgS) u otros minerales resistentes al intemperismo químico y físico favorece su almacenamiento en la corteza por grandes periodos de tiempo (Pohl, 2011), a diferencia del mercurio contenido en la biomasa que se encuentran cerca en la superficie, como por ejemplo dentro de plantas, suelos y peces. El mercurio en la superficie terrestre puede ser liberado por medio de procesos como el intemperismo, erosión, lixiviación, fotorreducción, volatilización e incendios forestales.

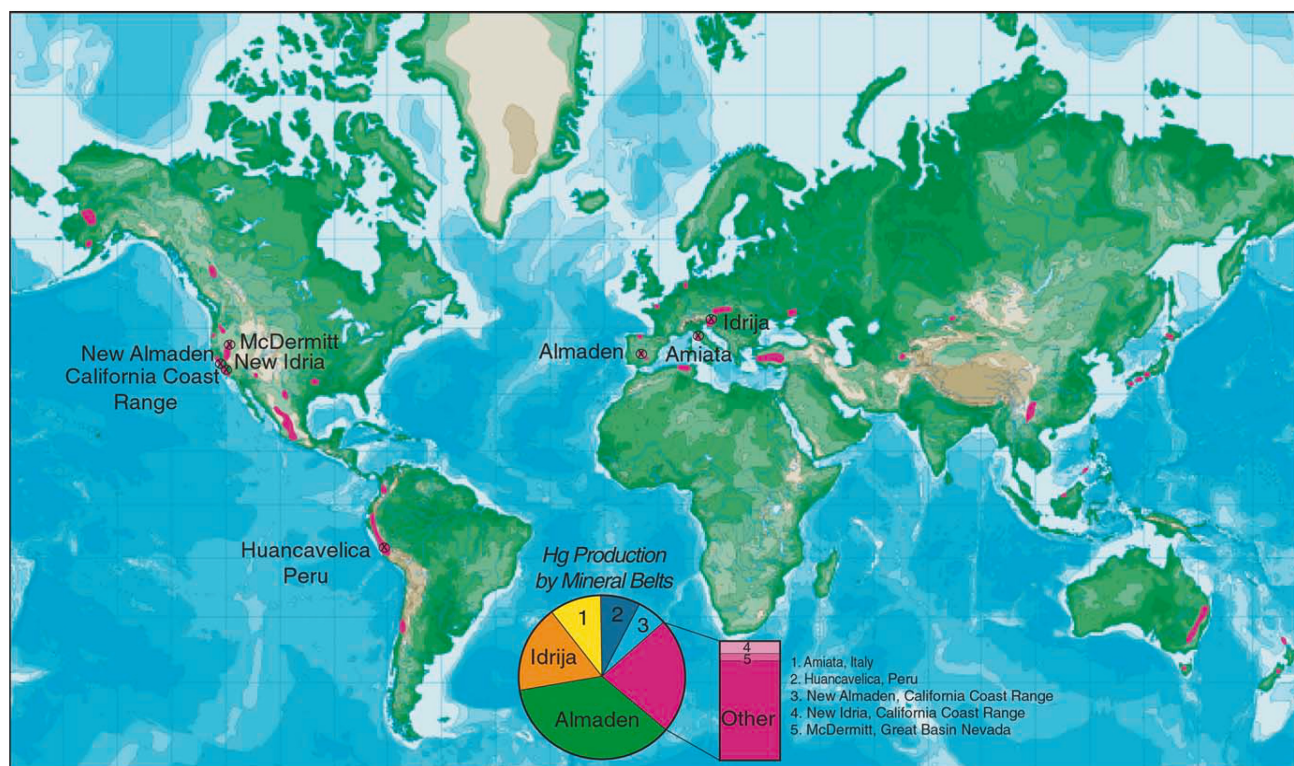


Figura 2.4.- Distribución de los principales cinturones minerales de mercurio (tomado de Ryatuba, 2003).

2.1.3.- Depósitos de mercurio

En general, los depósitos de Hg son formaciones postmagmáticas de baja temperatura que difícilmente presentan concentraciones económicamente rentables. Los depósitos más importantes de Hg (Figura 2.4) como Almadén (España), Nueva Almadén (EUA), Idrija (Eslovenia) y Huancavelica (Perú), entre otros, se encuentran distribuidos dentro de los cinturones del Mediterráneo, Asia-central y Océano Pacífico (Vassallo, 2008). Existen 26 cinturones minerales de Hg en todo el mundo (Ryatuba, 2003), cuya distribución obedece a inestabilidades tectónicas y elevados flujos de calor. La mayoría de estos depósitos se encuentran cerca de la superficie, ya que Almadén reconocido como el depósito de Hg más profundo cuenta con escasos 360 m de profundidad.

Existen tres entornos geodinámicos que favorecen las condiciones para el depósito mineral de Hg y Au-Hg: a) rifts intracontinentales y aulacógenos en cratones antiguos (rifting en cratones); b) márgenes continentales activos; c) fallas strike-slip (fallas de rumbo) asociadas a cinturones orogénicos y; d) rifting intraplaca asociado a plumas del manto (Borisenko et al., 2005; Obolenskiy et al., 2006). Sin embargo los depósitos de Hg más sobresalientes sobre la superficie terrestre se encuentran dentro de los límites de márgenes continentales activos (Gustin, 2002) y temporalmente pueden asociarse a un intervalo de tiempo que comienza con el Mesozoico y culmina con el Paleógeno (Schlüster, 2000), aunque existen excepciones, ya que existen algunos depósitos pertenecen al Paleozoico (Borisenko et al., 2005).

Aunque se conocen 90 minerales de Hg (Hazen et al., 2012), la mayoría del mercurio mineral en regiones mineralizadas se encuentra como cinabrio,

metacinnabrio, hipercinnabrio, mercurio elemental o como impurezas dentro de silicatos, sulfuros y metales preciosos como el oro y la plata. La presencia de estas pequeñas concentraciones de Hg en otros minerales es relativamente común y se debe a un proceso conocido como sustitución iónica. Otros minerales de Hg menos abundantes e importantes para la industria minera se encuentran en forma de cloruros, óxidos e hidróxidos.

A continuación se describirán los diferentes tipos de depósitos con base en la clasificación propuesta por Rytuba (2002), sin embargo debe enfatizarse que concentraciones económicamente importantes pueden asociarse a sulfuros masivos vulcanogénicos (VMS) o de tipo sedimentario exhalativo (SEDEX).

a) Tipo silíceo-carbonatado

Los depósitos de Hg tipo silíceo-carbonatado se encuentran ampliamente distribuidos en todos los cinturones mineralizados de Hg en el mundo. Se localizan sobre fallas regionales, principalmente como cinabrio o mercurio elemental dentro de vetas, vetillas y cuerpos reemplazados pertenecientes a serpentinitas alteradas a cuarzo y dolomita. Estos depósitos presentan altas concentraciones de Sb, As, Ni, Co, Tl y Zn y se han encontrado asociados a estructuras anticlinales. Los fluidos que dan origen a este tipo de depósitos presentan temperaturas menores a 120°C, un enriquecimiento en compuestos como CO₂, CH₄ y H₂S y comúnmente contienen compuestos de petróleo. Los depósitos más famosos se encuentran en Nueva Almadén y Nueva Idria, California.

b) Tipo hot-spring

Los depósitos de Hg tipo hot-spring se presentan en centros volcánicos cerca de la superficie que pueden variar de composición intermedia a félsica. Principalmente los depósitos se asocian al sínter formado en las descargas termales o a las brechas hidrotermales, aunque las rocas que han sido silicificadas y alteradas cerca de la superficie también poseen importantes concentraciones de Hg, junto con concentraciones traza de Li, B, As, Sb, Au, Ag, W y Tl. El mercurio se puede encontrar como cinabrio o en su forma elemental y estar acompañado de

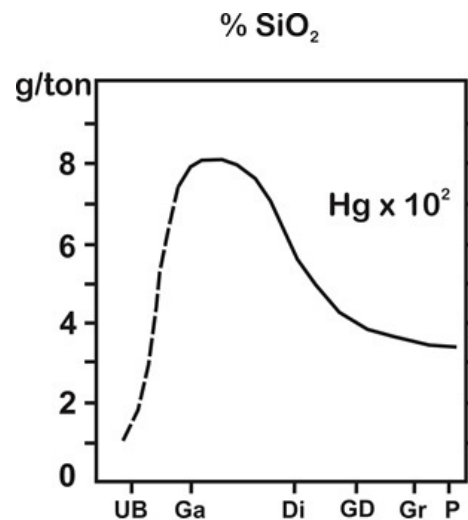


Figura 2.5.- Concentración de mercurio dentro de las principales rocas ígneas. Las líneas punteadas denotan información aproximada. UB: rocas ultrabásicas; Ga: gabros; Di: Dioritas; GD: granodioritas; Gr: granitos; P: pegmatitas (modificado de Kuznetsov y Obolenskiy, 1971).

pequeñas cantidades de marcasita. Las rocas alteradas presentan una asociación de adularia, cuarzo y sericita a profundidad, así como también una asociación de caolinita, alunita y cristobalita perteneciente a una alteración argílica avanzada cerca de la superficie. La mayoría de estos depósitos son geológicamente jóvenes y están activos, así mismo pueden estar espacialmente asociados a los depósitos tipo silíceo-carbonatado e inclusive a depósitos de oro. Los fluidos que favorecen el desarrollo de estos depósitos son de baja salinidad y moderadas temperaturas (200°C). El depósito más grande se encuentra en el complejo caldérico de McDermitt en Oregon, E.U.A.

c) Tipo Almadén

Su nombre deriva del depósito de Hg más grande del mundo, fuente del 30% de la producción histórica mundial. Los depósitos se componen de cinabrio, mercurio elemental, pirita, calcita y cuarzo, y se encuentran asociados a sills y diques máficos, cráteres ovales con dimensiones típicas de 300x150 m y calderas submarinas. En el yacimiento o en su entorno inmediato se encuentran rocas magmáticas básicas fuertemente alteradas y por lo general con muy altos

Tabla 2.1.- Concentraciones promedio de Hg en distintos tipos de roca. Marowsky y Wedepohl (1997) a; Turekian y Wedepohl (1961) b; Wedepohl (1995) c (tomada de Barnes, 1997).

Concentraciones Promedio de Hg en rocas (ppb)	
Rocas Ígneas	
Granitos	77 a, 80 b
Máficos	70 a, 90 b
Ultramáficas	4.0 a
Rocas Sedimentarias	
Lutitas	400 a,b
Grauvacas	280 a
Limonitas	30 b
Calizas	40 a,b
Cambios Metamórficos Representativos	
Lutita inicial	350 b
Facies de Esquisto Verde	<10 b
Facies de Anfibolita	<10 b
Promedios en la Corteza	
Corteza Superior	56 c
Corteza Inferior	21 c

contenidos en carbonatos. Sólo unos cuantos depósitos de este tipo como Santa Bárbara en Perú y Nueva Esperanza en Colombia se encuentran fuera del cinturón mineralizado de Hg de Almadén.

2.1.3.- Geoquímica del mercurio en sistemas geotérmicos

Si bien el Hg no está presente en todos los sistemas geotérmicos (Kagel et al., 2007), es inobjetable que existe una estrecha relación entre este tipo de entornos geológicos y las grandes concentraciones de Hg. Según White (1981), la presencia de concentraciones anómalas de Hg en sistemas geotérmicos, a los que considera sistemas epitermales activos, es muy común. Esto se debe a que contenidos significativos de Hg en forma de cinabrio, metacinabrio o mercurio elemental se han encontrado en manifestaciones geotérmicas como Sulphur Bank System y Amedee Hot Spring en EUA; Rotowaka y Waiotapu en Nueva Zelanda; Uzon Caldera y Apapel Hot Springs en Rusia y el Monte Amiata en Italia, entre otros lugares del mundo. Por lo tanto, la mayoría de los conceptos

actuales acerca de la composición y concentración de los fluidos mineralizadores de Hg se basan en los estudios de manantiales termales modernos dentro de campos geotérmicos, ya que sirven como prototipos de sistemas paleohidrotermales (Obolenskiy et al., 1979; Obolenskiy and Borisenko, 1979). Muchos de estos depósitos de Hg se encuentran en la superficie alrededor de fumarolas en sistemas geotérmicos dominados por vapor o hot-prings. Los halos alrededor de estos rasgos pueden alcanzar cientos de veces la concentración de fondo y decenas de ppm de Hg dentro de zonas con alteración argílica (ácida sulfatada) y silícica (sínter silícico) (Nevada Bureau of Mines and Geology, 1998). Minerales como la pirita, zeolita, cuarzo, clorita y feldespato potásico también contienen importantes concentraciones de Hg debajo del nivel freático. Dentro de los sistemas geotérmicos el mercurio también puede precipitar en niveles profundos. El mercurio puede encontrarse debajo de las manifestaciones superficiales, encontrándose en vetas o vetillas en forma de cinabrio o como una solución sólida dentro de sulfosales, sulfuros y electrum (solución sólida entre plata y oro). Debido a la cercanía con la superficie, estos depósitos

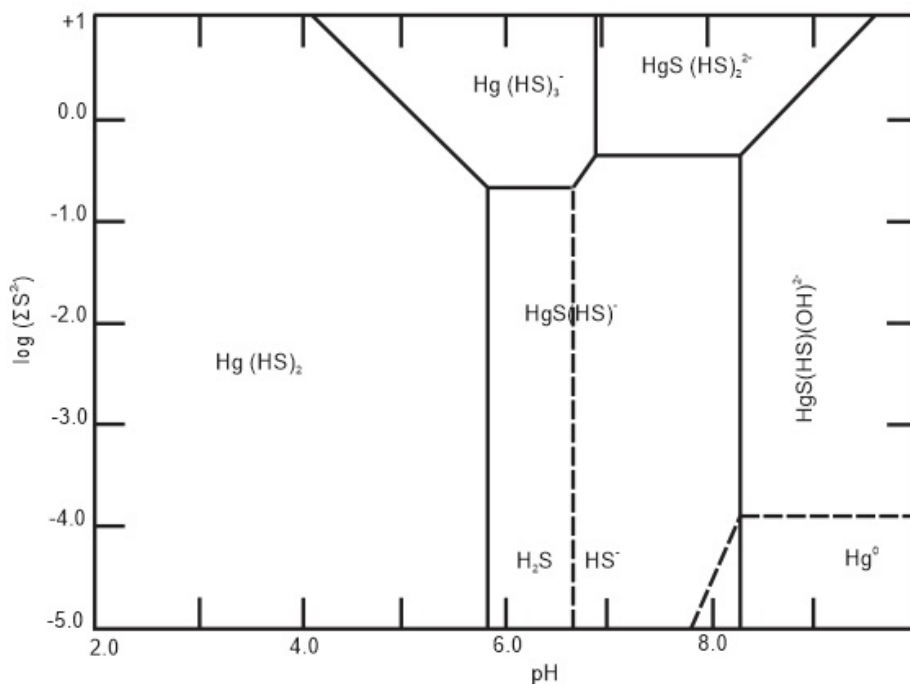


Figura 2.6.- Campos de estabilidad para los diferentes complejos de mercurio dentro de los sistemas hidrotermales (modificado de Barnes, 1997).

de Hg son considerados epitermales y pueden encontrarse en sistemas de baja y alta sulfuración (Smith et al., 2005; Camprubí y Albinson, 2006).

Los sistemas de alta sulfuración están asociados a fluidos ácidos oxidados, dentro de sistemas volcánicos hidrotermales, con especies predominantes de azufre S^{+6} o S^{+4} . Los sistemas de baja sulfuración se asocian a fluidos alcalinos, en cuya composición dominan los compuestos químicos con S^{-2} (Camprubí y Albinson, 2006).

El comportamiento geoquímico del Hg en un sistema geotérmico obedece principalmente a la naturaleza de sus especies químicas y de algunos factores externos como la presión (P), la temperatura (T) y la composición química del fluido, la cual depende del pH y el potencial redox. A pesar de que el mercurio posee un peso atómico elevado, forma parte del grupo de sustancias volátiles (CO_2 , H_2S , Cl, CH_4 , CO, O_2 , F, HF, N_2 , SO_2 , S_2 , NH_3 , H_2 , H_2O y HCl) que se encuentran dentro del magma y que son liberadas en las fases tempranas de desgasificación (Navarro-Flores, 2000), por lo que las anomalías de este

elemento se encuentran centradas inicialmente sobre un intrusivo. Según Pirajno (2010), los magmas andesíticos contienen las mayores concentraciones de Hg junto con otros elementos como Cu, Pb, Zn, As y Mo, mientras que Kuznetsov y Obolenskiy (1971), sugieren que son principalmente los magmas básicos los que contribuyen con las grandes concentraciones de Hg en la superficie (Figura 2.5), descartando a su vez la posibilidad de que las anomalías de Hg provengan de un magma granítico.

Cuando el sistema hidrotermal se desarrolla, el mercurio es extraído de las rocas o de los vapores magmáticos, para posteriormente ser removilizado y transportado dentro de una fase fluida, cuyo pH suele variar de ligeramente ácido a neutro o alcalino (Misra, 2000). El mercurio fijado dentro de estructuras cristalinas es removilizado siempre y cuando los fluidos posean una temperatura mayor a $200^\circ C$, mientras que el mercurio dentro de materia orgánica y minerales arcillosos se moviliza totalmente hasta que los fluidos alcanzan una temperatura de $150^\circ C$ (Varekamp y Buseck,

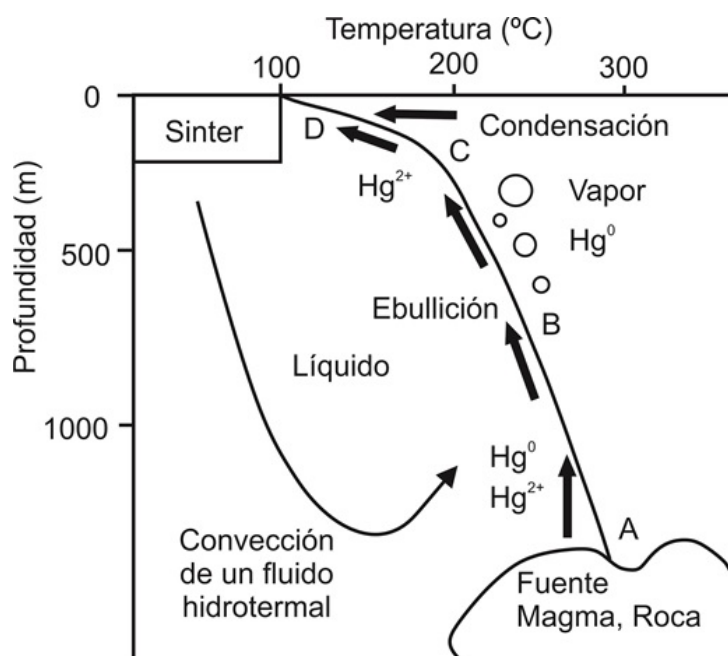


Figura 2.7.- Modelo de depósito de Hg (modificado de Smith et al., 2005).

1983). Esto se debe a que el mercurio es un elemento muy soluble en agua caliente, llegando a presentar concentraciones de 0.5, 16 y 400 ppm a temperaturas de 100°C, 200°C y 300°C respectivamente. La mayoría de los fluidos hidrotermales asociados a los depósitos de Hg se encuentran enriquecidos en SiO₂, CO₂, CH₄, B, NH₃ y Mg, presentando concentraciones de azufre que varían de decenas a varios cientos de ppm. Adicionalmente algunos fluidos mineralizantes de Hg contienen ³He, por lo que se les atribuye una influencia mantélica importante (Obolenskyi et al., 2006). Asimismo, tales fluidos deben poseer al menos una concentración de 0.1 ppm de Hg para que puedan precipitar minerales de Hg.

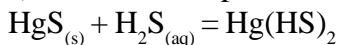
El mercurio puede ser transportado como parte de un complejo de azufre, en su forma elemental gaseosa o acuosa (Hg⁰), e inclusive dentro de compuestos orgánicos (Fein y Williams-Jones, 1997) como los hidrocarburos. Las especies gaseosas dentro de sistemas geotérmicos se pueden encontrar como

(CH₃)₂Hg, HgCl₂, HgCl, Hg, HgS, siendo las últimas dos las más abundantes (Cobble, 1987).

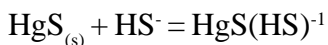
La formación de complejos de Hg se basa en los principios de Lewis. Este principio estipula que las especies químicas metálicas y los ligantes, ion o molécula que se une a un átomo metálico, se unirán dependiendo de su capacidad como donadores o receptores de electrones, fuertes o débiles. La unión de un ligante y una especie metálica de la misma naturaleza propicia la formación de complejos más estables y susceptibles de ser transportados. Por esta razón, el mercurio al ser un metal débil tiende a formar complejos con ligantes débiles como H₂S, HS⁻ y S_x²⁻, ya que la interacción con ligantes como CO₃²⁻, SO₄²⁻, OH⁻, Cl⁻ provoca la formación de complejos menos estables. A pesar de que existe una gran variedad de complejos de Hg (Hg(OH)₂⁰, Hg(HS)₂⁰, HgS(HS)⁻¹, Hg(HS)₃⁻, HgS(HS)₂⁻², HgS(HS)(OH)⁻², HgS₂⁻², HgS₂(H₂O)_n⁻², HHgS₂⁻, etc.), no todos ellos son lo suficientemente estables bajo las condiciones existentes en un sistema hidrotermal. Los complejos químicos

$\text{Hg}(\text{HS})_2$, $\text{HgS}(\text{HS})^{-1}$ y HgS_2^{-2} son tres de los complejos con mayor importancia geológica (Figura 2.6) ya que provienen de reacciones habituales bajo las condiciones prevalecientes en los sistemas hidrotermales (Krupp, 1988).

a) Reacción predominante en soluciones ácidas:



b) Reacción predominante en soluciones alcalinas o cercanas a la neutralidad:



c) Reacción propuesta por para concentraciones entre 10^{-5} a 10^{-2} mol/kg de especies de azufre reducido:



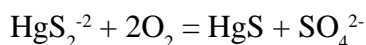
Asimismo el mercurio elemental es mucho más soluble en las soluciones hidrotermales que los complejos de Hg asociados a azufre. El mercurio elemental puede ser transportado eficientemente como $\text{Hg}^0_{(aq)}$ (Figura 2.7) siempre que las concentraciones de azufre reducido total sean bajas (menores o iguales a 10^{-4} mol.kg⁻¹). Estas condiciones se pueden encontrar en cuencas sedimentarias con abundante materia orgánica con un potencial de oxidación muy bajo.

Las diferentes especies de Hg que son transportadas por los fluidos pueden llegar a formar fases minerales cuando su estabilidad o solubilidad es alterada. Generalmente los complejos de azufre se vuelven menos solubles debido al enfriamiento, la dilución, la ebullición del H_2S (g), la disminución de pH y la oxidación (Barnes, 1997).

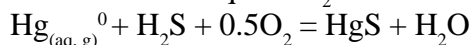
Por otra parte, el mercurio elemental puede precipitar por al menos cuatro diferentes mecanismos: oxidación del HgS , precipitación a partir del complejo $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_6^0$, depósito del mercurio contenido en el vapor húmedo o condensación del vapor de Hg por enfriamiento.

De la amplia variedad de minerales de Hg el cinabrio (HgS) es el más abundante y puede precipitar a partir de un fluido hidrotermal o una descarga gaseosa como sublimado, origen que puede identificarse a través de la abundancia de elementos traza dentro del mineral, ya que el cinabrio derivado de una descarga gaseosa se encuentra menos enriquecido en elementos traza (Barnes, 1997). En la naturaleza la precipitación del cinabrio a partir de soluciones hidrotermales puede estar condicionada por la oxidación, puesto que esta provoca un aumento en la acidez al convertir el H_2S

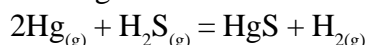
un ácido débil en H_2SO_4 un ácido fuerte. Esta nueva condición altera la estabilidad de los complejos Hg-S y genera una disminución notable en la solubilidad del cinabrio.



Por otra parte la oxidación de un fluido inicialmente más reducido, con el mercurio líquido como especie predominante en solución, provocará la precipitación del cinabrio antes de que el H_2S se oxide.



En el caso del mercurio gaseoso, formara depósitos de cinabrio al reaccionar con el ácido sulfhídrico gaseoso.



El simple enfriamiento de las soluciones saturadas en mercurio $\text{Hg}_{(ac)}$ también puede provocar la precipitación del mercurio como cinabrio o inclusive como mercurio elemental.

La mezcla de los fluidos hidrotermales con el agua superficial de baja temperatura, oxidada y en ocasiones ácida, puede causar la precipitación del cinabrio. Además, cuando la solución hidrotermal alcanza profundidades someras sufre un proceso de despresurización que provoca la ebullición de la solución hidrotermal, separando al mercurio de naturaleza volátil e incorporándolo a un flujo gaseoso que tendrá como destino final las pequeñas acumulaciones de agua dentro de los cráteres de explosión hidrotermal.

2.2.- Sistemas geotérmicos

2.2.1.- Generalidades

El término describe el espacio que permite la transferencia natural de calor y masa a través de cualquier tipo de roca desde una fuente profunda en la corteza hasta la superficie (Hochstein y Browne 2000). Si bien la mayoría de los sistemas geotérmicos suelen desarrollar sistemas hidrotermales, algunos pueden llegar a prescindir de ellos o presentar sistemas hidrotermales insignificantes para la industria energética.

Los sistemas geotérmicos se encuentran distribuidos alrededor del mundo en regiones tectónicas particulares tanto en los continentes como

en los océanos. La mayoría de ellos están localizados a lo largo de márgenes tectónicos con vulcanismo activo o reciente, mientras que sólo algunos se asocian a cuencas sedimentarias y sistemas de fallas regionales. Esta tendencia en la distribución se debe a la presencia de flujos de calor elevados en las zonas volcánicas como consecuencia del emplazamiento de cuerpos de magma relativamente cercanos a la superficie (1-5 km). La cercanía del magma con la superficie ocasiona a su vez sistemas de fallas y fracturas en la corteza, favoreciendo la circulación de fluidos hidrotermales. Los sistemas geotérmicos asociados al vulcanismo son los más abundantes e importantes, ya que pueden alcanzar hasta 150 km² de extensión y presentar las temperaturas más elevadas. Las altas temperaturas de los cuerpos de magma, así como también sus grandes dimensiones, son responsables de la liberación de una

gran cantidad de energía y masa: se calcula que aproximadamente 1 km³ de magma de composición riolítica puede liberar 2.4×10^{18} J al disminuir su temperatura de 850°C a 300°C (Goff, 2000).

La porosidad de un reservorio generalmente puede variar de 3% a 30% y requerir una permeabilidad de por lo menos 5 milidarcys (md) para permitir la circulación efectiva de los fluidos de manera convectiva (Barnes, 1997). Si bien la permeabilidad de un sistema geotérmico disminuye con la profundidad, la parte superior también presentan permeabilidades muy bajas, permitiendo el almacenamiento de un importante volumen de fluidos. La impermeabilidad de la parte superior del sistema se debe a la presencia una roca sello (cap rock), la cual puede alcanzar hasta 1 km de espesor y provocar la dispersión lateral de los fluidos ascendentes. Esta

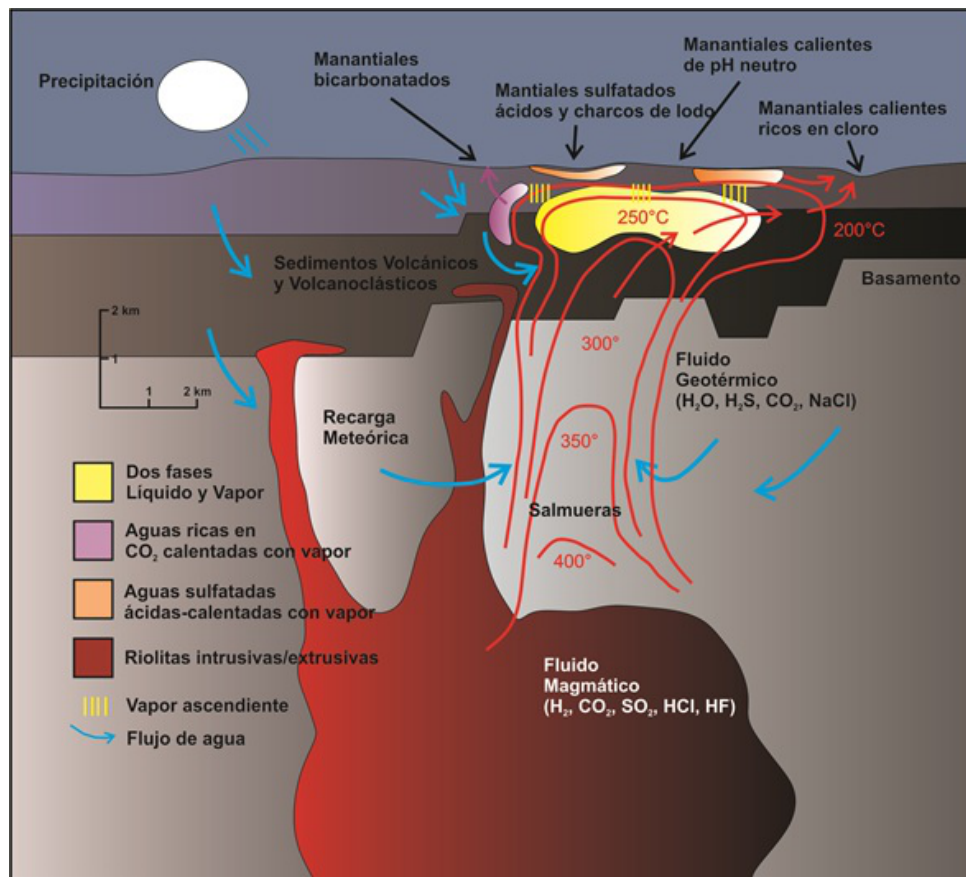


Figura 2.8.- Principales características de los sistemas geotérmicos asociados a campos volcánicos silíceos (modificado de Henley y Ellis, 1983).



Figura 2.9.- Distribución de los principales campos geotérmicos en México (modificado de Hiriart, 2003).

roca puede formar parte de la litología original de la zona antes del desarrollo del sistema hidrotermal o ser una consecuencia del proceso de autosellado debido a la precipitación de minerales hidrotermales (Gupta, 2007). Entre los 0.85 y 2.5 km de profundidad la mayoría de los sistemas alojan los fluidos, ya que la permeabilidad suele permanecer constante con alrededor de 45 md (Barnes, 1997). Las temperaturas que se presentan en este intervalo de profundidad oscilan entre los 200°C y los 370°C (Pirajno, 2010), convirtiéndolo en un horizonte favorable para ser explotado geotérmicamente. Debajo de los 2.5 km la permeabilidad disminuye a valores por debajo de 1 md debido principalmente a la presencia de un régimen dúctil a estas profundidades (Barnes, 1997).

Los sistemas geotérmicos han sido clasificados de acuerdo a su temperatura, entalpia y propiedades geológicas por diversos autores. Entre todas las clasificaciones destaca la propuesta por Hochstein y Browne (2000), quienes dividen a los campos

geotérmicos con base en su temperatura y considerando un profundidad arbitraria de 1 km en: a) alta temperatura (>225°C); b) mediana temperatura (125-225°C) y c) baja temperatura (<125 °C). Goff y Janik (2000), identifican 5 tipos de sistemas geotérmicos de acuerdo a criterios geológicos, geofísicos, ingenieriles e hidráulicos, considerando únicamente a tres de ellos como sistemas hidrotermales, ya que los restantes no permiten de manera natural la circulación de fluidos. Esta clasificación se divide en: sistemas ígneos jóvenes (Figura 2.8), sistemas tectónicos, sistemas geopresurizados, magma tap systems y sistemas de roca seca caliente. Por otra parte, Nicholson (1993) clasifica los sistemas geotérmicos como convectivos o conductivos dependiendo del tipo de transporte térmico predominante.

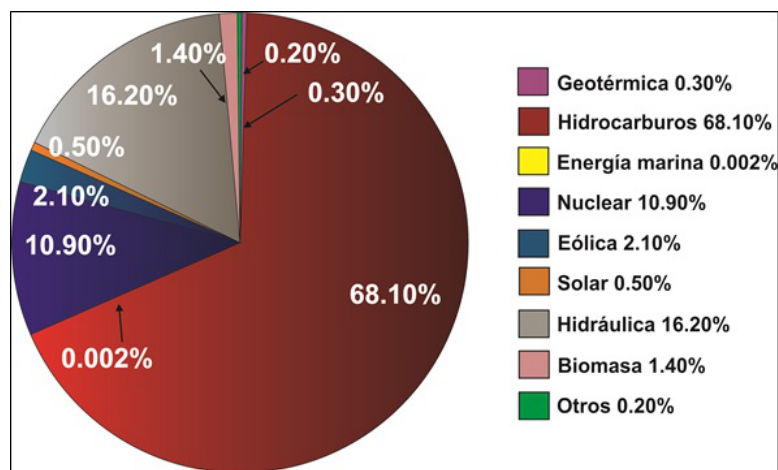


Figura 2.10.- Diagrama principales fuentes energéticas para la generación de electricidad (modificado de Observer and Foundation Energies pour le Monde, 2013).

2.2.2.- Geotermia y medio ambiente

Los sistemas geotérmicos han sido utilizados para generar energía eléctrica desde 1904, cuando fue explotado el primer pozo geotérmico en Larderello, Italia. Actualmente 24 países en todo el mundo (Gonzales-Ruiz et al., 2015) utilizan los recursos geotérmicos directamente para usos domésticos como calefacción o balnearios, o indirectamente generando energía eléctrica (Matek, 2015). El 0.3% de la energía eléctrica generada en el mundo proviene de fuentes geotérmicas y según las estimaciones de Bertani (2015), los campos geotérmicos podrían generar el 8% de la electricidad mundial para 2050, abasteciendo a 17% de la población mundial.

En México principalmente la Faja Volcánica Transmexicana (FVTM) y la Sierra Madre Occidental (SMO) cuentan con las anomalías geotérmicas y las condiciones geológicas favorables para la presencia de sistemas geotérmicos (Venegas-Salgado et al., 1985; Gonzales-Ruiz et al., 2015), sin embargo se localizan alrededor de 2300 manifestaciones superficiales en todo el país. México comenzó su desarrollo geotérmico con la exploración del campo geotérmico de Pathé, Hidalgo, en 1959, con la finalidad de buscar fuentes energéticas alternas a los

hidrocarburos. La explotación se realiza a través de los 481 pozos localizados en los 23 de los 32 estados de la república, generando el 3% de toda la energía en México (Hiriart, 2003). Actualmente México sobresale mundialmente en la geotermia ya que es considerado el 4to país con mayor infraestructura en el mundo, con una capacidad instalada de 1017 MWe (Bertani, 2015) distribuida dentro de 4 campos geotérmicos (Figura 2.9): Los Hornos, Puebla (94 MWe); Los Azufres, Michoacán (194 MWe); Tres Vírgenes, Baja California (10 MWe) y Cerro Prieto, Baja California (720 MWe); siendo este último es el segundo campo geotérmico más productivo de todo el mundo.

Los sistemas geotérmicos representan grandes beneficios sociales y económicos, ya que la energía almacenada en los reservorios y sus manifestaciones superficiales pueden atraer el turismo e importantes inversiones nacionales y extranjeras relacionadas al sector energético. La energía geotérmica posee grandes ventajas sobre otras fuentes de energía, destacando su naturaleza renovable y poco contaminante. A diferencia de los combustibles fósiles su explotación genera una pequeña cantidad de desechos nocivos para la naturaleza, y si bien algunas centrales

geotermoeléctricas como Cerro Prieto en México (175 g/kWh), Los Geysers en EUA (33 g/kWh) o Tiwi en Filipinas (272 g/kWh) pueden emitir pequeñas cantidades de CO₂ (Santoyo, 2011), se considera que cada año la energía geotérmica ahorra la emisión de 1000 millones de toneladas de CO₂ (Bertani, 2015). La contaminación producto de la descarga de salmueras y gases como el CO₂, Hg y el H₂S, junto con aquella asociada al ruido y al transtorno del paisaje, actualmente son fácilmente prevenibles y mitigables (Gonzales-Partida et al., 2014). Aunque la geotermia genera un pequeño porcentaje de energía a nivel mundial (Figura 2.10), la geotermia a diferencia de otras energías renovables (eólica, solar, marina, etc.) puede proveer energía de manera más estable e intermitente puesto que no depende de factores ambientales.

2.2.3.-Sistema hidrotermal

Los sistemas hidrotermales son una parte esencial de los campos geotérmicos (Barbier, 2002) y se definen como aquel espacio restringido dentro de la corteza terrestre cuya permeabilidad permite la circulación de fluidos acuosos calientes a distintas profundidades bajo presiones y temperaturas específicas (Pirajno, 2010). Se componen de un reservorio de roca poroso y permeable capaz de permitir la circulación de fluidos convectivamente; fluidos que transporta la energía calorífica del reservorio hacia la superficie; y una fuente de calor significativa. Los fluidos hidrotermales se caracterizan por ser soluciones cuyo solvente principal es el agua y presentan temperaturas que varían dependiendo del contexto geotectónico particular desde 50°C hasta 500°C. Tal variación depende también de la profundidad a la que circulan los fluidos y de su cercanía con la fuente de calor. De acuerdo a la procedencia del agua, la cual no influye en ningún proceso hidrotermal, esta se clasifica en: (a) meteórica, si el agua proviene del ciclo hidrológico o circuló en la atmósfera; (b) connata, si se refiere al agua atrapada en los sedimentos durante su depósito en ambientes acuosos; (c) magmática o Juvenil, si proviene del proceso de segregación durante el enfriamiento y

cristalización de un cuerpo de magma; (d) metamórfica, si deriva de la deshidratación de los minerales durante el metamorfismo (Misra, 2000). De esta forma, los fluidos hidrotermales se componen principalmente de una mezcla de agua de diversas fuentes, aunque se ha concluido a través de estudios isotópicos que el principal origen del agua en los fluidos hidrotermales en sistemas geotérmicos es de origen predominantemente meteórico (Gupta, 2007).

En un sistema hidrotermal la circulación de los fluidos es impulsada principalmente por la presión (gradiente hidrostático) y las altas temperaturas, siendo este último factor el más importante a grandes profundidades ya que un fluido caliente al ser menos denso aumenta su flotabilidad, favoreciendo su circulación bajo un proceso llamado convección libre (Hochstein y Browne 2000). Las zonas de mayor temperatura en un sistema hidrotermal están principalmente relacionadas a las grandes intrusiones de magma, aunque el gradiente geotérmico, el decaimiento radiactivo e inclusive las reacciones de alteración también contribuyen al calentamiento de los fluidos (Henley y Ellis, 1983). Las intrusiones de magma son las responsables de limitar la duración de un sistema hidrotermal, que puede llegar a durar hasta 1 millón de años (Henley y Ellis, 1983).

La composición química de los fluidos hidrotermales es el resultado de la mezcla entre el agua generalmente de naturaleza meteórica y los gases provenientes del proceso de desgasificación y cristalización magmática. Por otra parte, la composición química de los fluidos también se encuentra estrechamente ligada a la composición mineral de la roca con la que interactúa, ya que el contacto entre la roca y el fluido hidrotermal suele enriquecer a este último en metales y sustancias como el Cl, SO₄, HCO₃, F, B, Br, Si, etc., a través de reacciones de disolución y reemplazamiento de minerales primarios. Las concentraciones totales de sal en los fluidos geotérmicos varían de 0.05% a 30%, mientras que el contenido gaseoso dentro del vapor de agua varía porcentualmente de 0.01% a decenas de unidades porcentuales (Henley y Ellis, 1983).

La química del fluido hidrotermal juega un importante papel en los procesos de transporte y precipitación de diversas sustancias químicas. La precipitación de la

mayoría de los minerales hidrotermales es influenciada por variaciones de pH y Eh, factores controlados por la presencia o ausencia de sustancias oxidantes o reductoras, alcalinas o básicas. La mezcla con fluidos más oxidantes o alcalinos, junto con los procesos de ebullición que sufren los fluidos hidrotermales al acercarse a la superficie pueden provocar la formación de yacimientos minerales. Las sustancias contenidas en un fluido hidrotermal pueden ser transportadas por medio de una suspensión, solución molecular o coloidal (Smirnov, 1982). Cuando las sustancias son transportadas a través de una solución molecular, grandes concentraciones de Cl⁻ y compuestos de azufre (bisulfuros) son indispensables para el transporte de elementos de naturaleza insoluble, entre los que destacan algunos metales. Esto se debe principalmente a la facilidad que presentan algunos metales como el Cu, Au, Ag, W, Hg, Fe, Zn, etc., para formar complejos con cloro (Cl⁻) o bisulfuros lo suficientemente estables para ser transportados bajo las condiciones prevaecientes en los fluidos hidrotermales. Las soluciones coloidales transportan sustancias a través de una fase dispersa compuesta por partículas sólidas y una fase fluida. Los depósitos minerales provenientes de este tipo solución son de naturaleza amorfa o criptocristalina (opalo, cristobalita, sílica sinter, etc)

La naturaleza química de estos solutos y su concentración definen a los diferentes tipos de agua presentes en los sistemas geotérmicos, los cuales se clasifican en: a) agua cloro-alcalina (alkali-chloride waters), b) agua ácida-sulfatada (acid-sulfate waters), c) agua bicarbonatada (bicarbonate waters) y d) aguas ácidas cloro-sulfatadas (acid sulfate-chloride waters). Las aguas alcalinas se caracterizan por ser el tipo de agua más abundante en las partes profundas de los sistemas geotérmicos y pueden presentar concentraciones de cloruros (Cl⁻) de hasta 100,000 mg/kg (Nicholson, 1993). Presentan concentraciones significativas de sílice, sulfatos, bicarbonatos, amonio, arsénico, litio, rubidio, cesio y ácido bórico (Ellis, 1977), y promueven el desarrollo de la alteración argílica-propilítica y silícica subsuperficial. Las aguas ácidas sulfatadas son fluidos superficiales enriquecidos en el ion sulfato (SO₄²⁻), con concentraciones mínimas de cloro y bicarbonato. Presentan un pH cercano a 2.8, producto de las reacciones químicas que ocurren cuando el CO₂ y H₂S, provenientes de la ebullición de fluidos más profundos, comienzan a condensarse y mezclarse con cuerpos

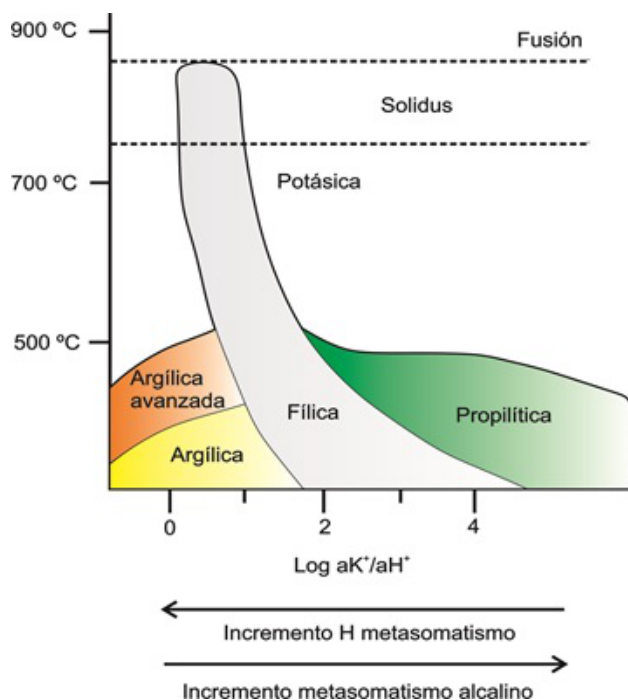


Figura 2.11.- Principales tipos de alteración en función de la temperatura y la proporción aK⁺/aH⁺ (modificado de Pirajno, 2010).

superficiales de agua más fríos y ricos en oxígeno. Las aguas ácidas sulfatadas promueven el desarrollo de una alteración argílica avanzada. Las aguas bicarbonatadas provienen de la condensación de gases y vapor de agua dentro de cuerpos de agua subsuperficiales pobres en oxígeno. Presentan concentraciones variables de sulfatos, bajas concentraciones de cloro, potasio, magnesio y calcio, y grandes concentraciones de sodio. Son comunes en los márgenes de campos geotérmicos y pueden llegar a desarrollar alteración argílica. Las aguas ácido sulfato-cloradas presentan las mismas proporciones de cloruros y sulfatos, con un pH variable de 2 a 5. A su vez, pueden llegar a desarrollar una gran variedad de alteraciones que van de la propilítica a la argílica-argílica avanzada (Nicholson, 1993).

2.3.- Alteración hidrotermal y tipos de alteración

La alteración hidrotermal es un proceso metasomático originado por la interacción entre los

fluidos hidrotermales y la masa de roca que permite su circulación. Los principales factores que controlan los procesos de alteración hidrotermal son: a) la composición química de la roca; b) la composición química del fluido (que a su vez determina el pH y Eh); c) presión; d) temperatura; e) permeabilidad; f) duración de la actividad hidrotermal (madura o inmadura); y g) la concentración, actividad y potencial químico de los componentes del fluido (Pirajno, 2010; Browne, 1978). Las condiciones químicas y térmicas del fluido, junto con la presión que ejerce en las grietas o cavidades por donde circula, definen un entorno muy diferente e inestable para la mayoría de los minerales que están en contacto con dicho fluido. De esta forma algunos minerales son disueltos o reemplazados por otros nuevos mucho más estables frente a las nuevas condiciones, lo que genera un cambio tanto en la composición química del fluido como en la textura y mineralogía de la roca. Esto se debe principalmente a que muchos iones son liberados de las estructuras minerales originales, mientras que otros provenientes de la solución hidrotermal se incorporan a las nuevas fases minerales. Las diferentes reacciones químicas pueden incluir hidrólisis, hidratación-deshidratación, descarbonización, silificación y reacciones de óxido-reducción (Watters et al., 1995). Los distintos tipos de alteraciones hidrotermales se distinguen a través de su paragénesis mineral o identificando los cambios químicos dominantes durante el proceso de alteración, con ayuda de técnicas analíticas especializadas. Uno de los esquemas de clasificación más utilizados se basa en la paragénesis mineral y distingue cinco tipos de alteración en las rocas aluminosilicatadas (Meyer y Hemley, 1967): Potásica, Propilítica, Fílica (Sericítica), Argílica intermedia y Argílica avanzada. El desarrollo de los distintos tipos de alteración antes mencionados depende de la relación aK^+/aH^+ y la temperatura (Figura 2.11). A medida que la temperatura y la presión disminuyen la relación aK^+/aH^+ decrece. La alteración de las rocas aluminosilicatadas proviene de un proceso de intercambio entre H^+ y otros cationes pertenecientes a la roca (Guilbert, 2007). Otra clasificación considera principalmente al mineral más abundante en la roca alterada, utilizando términos como silificación, cloritización, epidotización, etc.

A continuación se describirán únicamente los tipos de alteración identificadas en la caldera de Acoculco, los cuales se asemejan a las alteraciones de baja a intermedia sulfuración a profundidad (Figura 2.12).

a) Alteración silícica

Se trata de un tipo de alteración muy común, producto tanto de la incorporación de sílice primaria como de la lixiviación y redepósito, a través del ácido silícico, de la sílice contenida en las rocas originalmente (Lagat, 2009). Está conformada principalmente por cuarzo, calcedonia y piritita (Taylor, 2009), y puede llegar a reemplazar por completo la roca encajonante borrando la mayoría de las características texturales originales. Puede aparecer como relleno de vetillas o fracturas, formar sínter y desarrollar halos de alteración cuando presenta poca intensidad. Así mismo, se forma en un amplio rango de temperaturas.

b) Alteración argílica

Se compone principalmente de arcillas producto del contacto entre fluidos ácidos y silicatos como feldespatos y plagioclasas. Este contacto promueve la hidrólisis de los silicatos y de acuerdo a la intensidad del proceso la alteración argílica se divide en intermedia y avanzada. La alteración argílica intermedia se compone principalmente de minerales pertenecientes al grupo del caolín, esméctica y sericita, desarrollándose en entornos ácidos con pH de entre 3 y 4. Asimismo, la alteración argílica avanzada se conforma por caolín, cuarzo, alunita y jarosita, y se desarrolla dentro de un amplio rango de temperaturas y condiciones de extrema acidez, cuyo pH varía entre 1 y 3.5. Es propia de niveles cercanos a la superficie y se caracteriza por la presencia de cuarzo residual (vuggy sílica).

c) Alteración propilítica

Tiende a ser pervasiva y se caracteriza por la presencia de clorita, epidota, albita, calcita y piritita, producto de la adición de agua y dióxido de carbono a la estructura de los minerales. Se presenta como gradiente térmico decreciente en forma de halo,

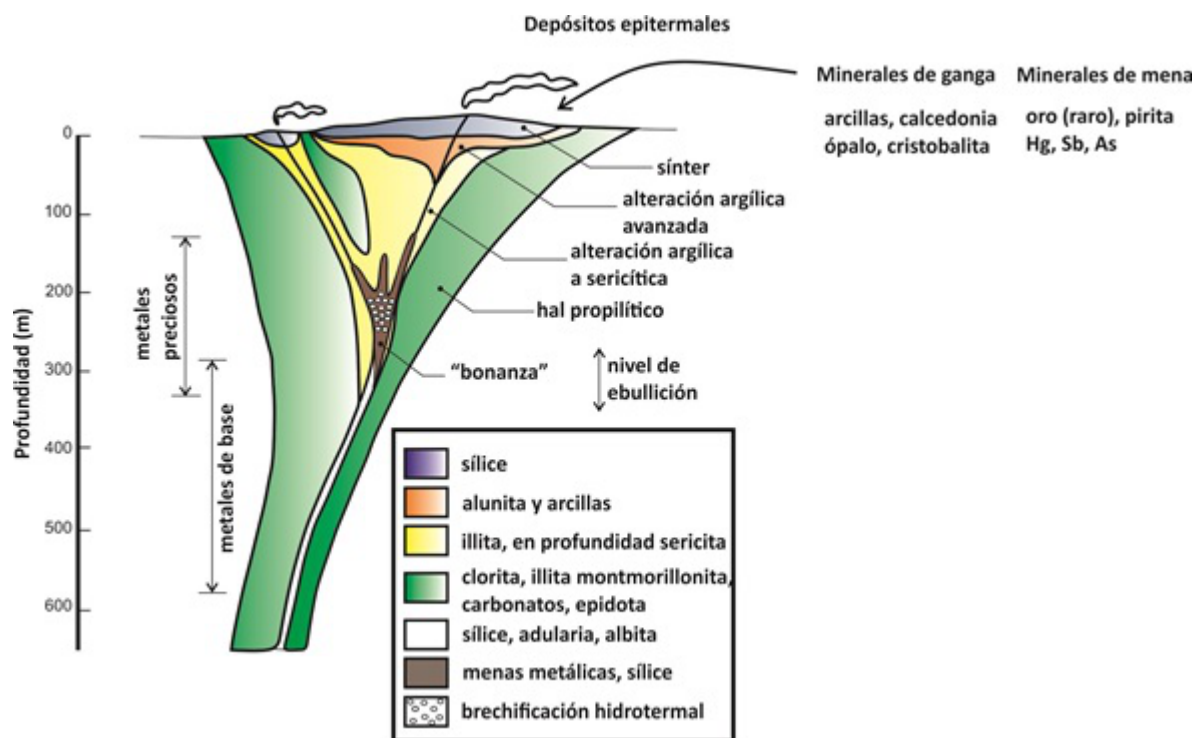


Figura 2.12.- Patrones de alteración dentro del esquema estructural de los depósitos epitermales de baja a intermedia sulfatación (modificado de Camprubí y Albinson, 2006).

gradando desde una asociación de clorita-biotita cercana a la fuente térmica, hasta una asociación epidota-clorita-albita representativa de una menor temperatura. Este tipo de alteración se forma a temperaturas que varían de 200 a 350°C y presenta un grado bajo de hidrólisis ya que se desarrolla en condiciones con un pH neutro o alcalino.

La intensidad y la extensión del área afectada por la alteración hidrotermal depende principalmente de la porosidad del cuerpo de roca y el volumen de agua que circula dentro la misma, ya que cuanto mayores sean las proporciones agua/roca y el tiempo que estén en contacto dichos fluidos con la masa rocosa, mayor será la intensidad de la alteración. El término intensidad se refiere al grado de alteración que ha sufrido la roca y se describe cualitativamente mediante la proporción o porcentaje de minerales que fueron reemplazados durante el proceso de alteración con o sin ningún cambio en la textura original. De acuerdo a esta definición los principales estilos de alteración son: a)

pervasiva, si todos o la mayoría de los minerales formadores de roca fueron reemplazados; b) selectiva, si sólo fueron reemplazados un grupo de minerales específicos; y c) no pervasiva o débil, si fue afectada una pequeña fracción de la roca (Misra, 2000).

La identificación y el mapeo de las alteraciones hidrotermales son muy importantes ya que funcionan como una herramienta para la prospección y caracterización de yacimientos minerales y sistemas geotérmicos (Thompson y Thompson, 1996). En los sistemas geotérmicos las alteraciones proveen la información necesaria para determinar la química del fluido, la temperatura, la presión y las zonas de mayor permeabilidad dentro de un sistema geotérmico..

Actualmente se han identificado 51 minerales de alteración, los cuales se distribuyen en 3 principales zonas de alteración: zona argílica, zona transicional y zona propilítica. Las alteraciones argílica y silícica forman un sello de muy baja permeabilidad, mientras que la zona de mayor permeabilidad coincide con la zona propilítica. Las alteraciones hidrotermales en los

sistemas geotérmicos son muy semejantes a las existentes en los depósitos epitermales, ya que los sistemas geotérmicos son considerados sistemas epitermales activos. Sin embargo Wohletz y Heiken (1992) enfatizan la presencia de dos importantes tipos de alteración en estos entornos geológicos: acidul-sulfatada y adularia-sericítica. La primera ocurre a lo largo de las fracturas anulares dentro de una caldera, justo donde el agua subterránea se mezcla con los gases magmáticos, mientras que la alteración adularia-sericítica se concentra en las zonas próximas a la fuente de calor y se caracteriza por esta asociada a fluidos con un pH neutro y ricos en álcalis y cloruros.

2.4.- Geología regional

El sistema geotérmico de Acoculco se encuentra dentro del complejo caldérico Tulancingo-Acoculco, considerado uno de los más grandes de la FVTM junto con Amealco, La Primavera, Los Azufres, Los Humeros y Huichapan (López-Hernández et al., 2009). Si bien el tema ha sido tratado ampliamente por diversos autores como Aguirre-Díaz et al. (1997), Demant (1978), Ferrari y Rosas-Elguera (1999), entre otros, el presente trabajo requiere retomar las características volcánicas de la FVMT, principalmente las del sector oriental ya que es donde se encuentra la zona de estudio.

La provincia geológica FVTM, es considerada un arco magmático continental con productos volcánicos cuyas edades varían del Mioceno hasta la actualidad, cuenta con alrededor de 8000 estructuras volcánicas, algunos cuerpos intrusivos, fallamiento activo y numerosos sistemas hidrotermales, que en conjunto abarcan aproximadamente 1000 km de longitud y una amplitud irregular de 80-230 km.

La provincia cuenta con una orientación W-E y se extiende desde las costas del Pacífico en Nayarit y Jalisco, hasta las costas del Golfo de México en Palma Sola, Veracruz. Demant (1978) y Pascuare et al. (1988) han dividido a la FVTM en sector Occidental, Central y Oriental de acuerdo a su geología y tectónica (Figura 2.13). A pesar de las discusiones acerca del origen del arco debido a la falta de congruencia entre

algunas evidencias geológicas y geofísicas, muchos investigadores (Urrutia-Fucugauchi y Del Castillo, 1977; Urrutia-Fucugauchi y Böhnell, 1987; Pardo y Suárez, 1993; Pardo y Suárez, 1995) han aceptado que la peculiar subducción de las Placas de Cocos y Rivera condiciona la orientación y la naturaleza magmática de la FVTM (Gómez-Tuaena et al., 2005). En la actualidad la porción occidental del arco se encuentra subyacida por la Placa de Rivera, mientras que la porción central y oriental se encuentran subyacidas por la Placa de Cocos en forma subhorizontal (Gómez-Tuaena et al., 2005).

La palabra caldera proveniente del latín *caldaria* que significa olla para hervir, refleja de manera aproximada la arquitectura natural de la estructura, ya que el término se refiere a depresiones topográficas geoméricamente semicirculares de origen volcánico que pueden alcanzar decenas de kilómetros de diámetro y hasta 3 km de profundidad (Roche, 2001). La envergadura de estas estructuras es variable, pues algunas pueden desarrollar diámetros < 1 km como el Halemaumau en Hawaii (Decker, 1987), mientras que otras pueden presentarse como inmensas estructuras, tal es el caso de la caldera Garita en Colorado, USA con 40x75 km (Lipman, 2000). Las calderas más pequeñas, aquellas cuyo diámetro es menor a 5 km, están localizadas principalmente en las crestas de grandes volcanes basálticos y andesíticos como el Kilauea o el Mauna Kea en Hawaii, mientras que las calderas con diámetros que van más allá de los 75 km en sus dimensiones más grandes están relacionadas con grandes erupciones ignimbríticas. Por lo tanto, la formación de las calderas no se limita a un determinado tipo de volcán, erupción o composición magmática. Estas estructuras volcánicas han sido reconocidas en todos los ambientes volcánicos terrestres e inclusive en otros cuerpos del sistema solar (Gudmundsson, 2008). Los márgenes convergentes presentan un vulcanismo propicio para el desarrollo de calderas de composición andesítica-dacítica, riolítica y peralcalinas tanto en arcos isla como en arcos continentales. Los límites divergentes, dominados por un régimen extensivo pueden llegar a desarrollar calderas en rifts intraoceánicos y continentales mediante un vulcanismo basáltico, peralcalino o riolítico; mientras que los puntos calientes albergan calderas de tipo peralcalino (Cole, 2005). En México se han llevado a cabo

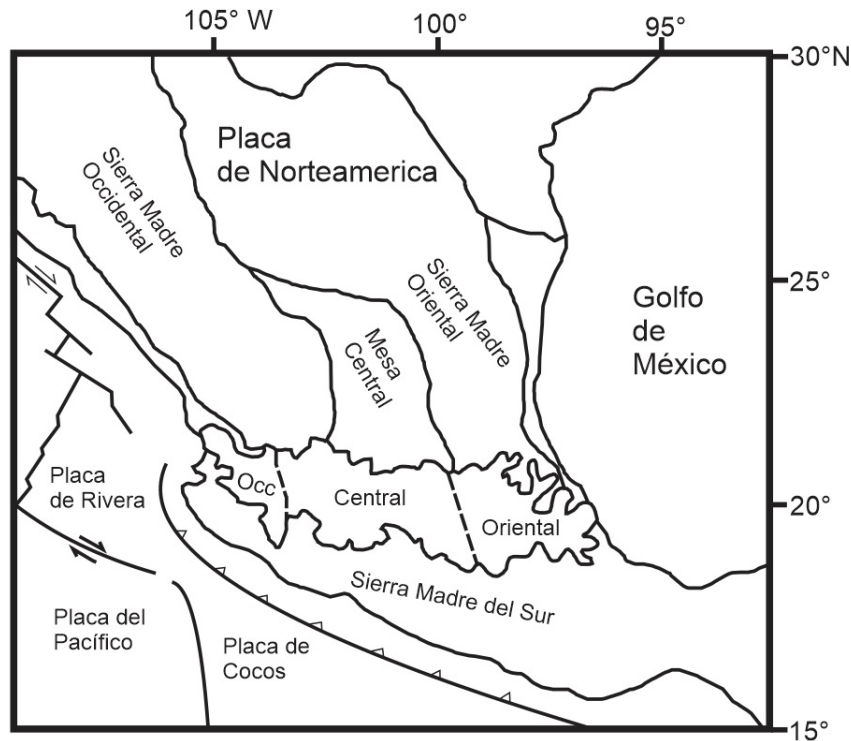


Figura 2.13.- Faja Volcánica Transmexicana y su división (modificado de Gómez-Tuena et al., 2005).

numerosos estudios sobre calderas, ya que se les asocia con importantes yacimientos minerales y geotérmicos. Actualmente se han detectado 9 importantes calderas sobre la FVTM: Santa María del Oro, La Primavera, Los Azufres, Amealco, Mazahua, Huichapan, Acoculco, Los Humeros, Chiconquiaco (Anguita, 2001) y diversas calderas de origen tectónico (graben-calderas) sobre la Sierra Madre Occidental, cuya relación con los grandes volúmenes ignimbríticos es muy estrecha (Ferrari, 2005). Si bien el estudio de las calderas sigue representando un gran reto para la comunidad científica, en los últimos años nuevas y rigurosas técnicas de campo, modelos matemáticos teóricos y experimentales (Geyer, 2007), junto con estudios de teledetección, geofísica y un constante monitoreo, han ayudado a esclarecer muchas de las interrogantes entorno a su comportamiento.

2.5.- Geología local

El complejo volcánico Tulancingo-Acoculco cuenta con una altura promedio de 800m con respecto al terreno circundante y se encuentra conformado por una serie de derrames de lava, domos y piroclastos depositados sobre un basamento cretácico sedimentario (lutitas y calizas), fuertemente plegado y metamorfozado, perteneciente a la Sierra Madre Oriental (SMO). Estos depósitos forman parte de la historia evolutiva de dos importantes calderas sobrepuestas, la caldera de Tulancingo con un diámetro de 32 km y una edad mayor a 3.0 Ma; y la más reciente la caldera de Acoculco, con 18 km de diámetro y un intervalo de actividad que duro de 1.7 a 0.24 Ma (López-Hernández, 2009). La historia geológica de la zona es compleja aunque relativamente corta, pues su vulcanismo en su mayoría calci-alcalino, ha variado

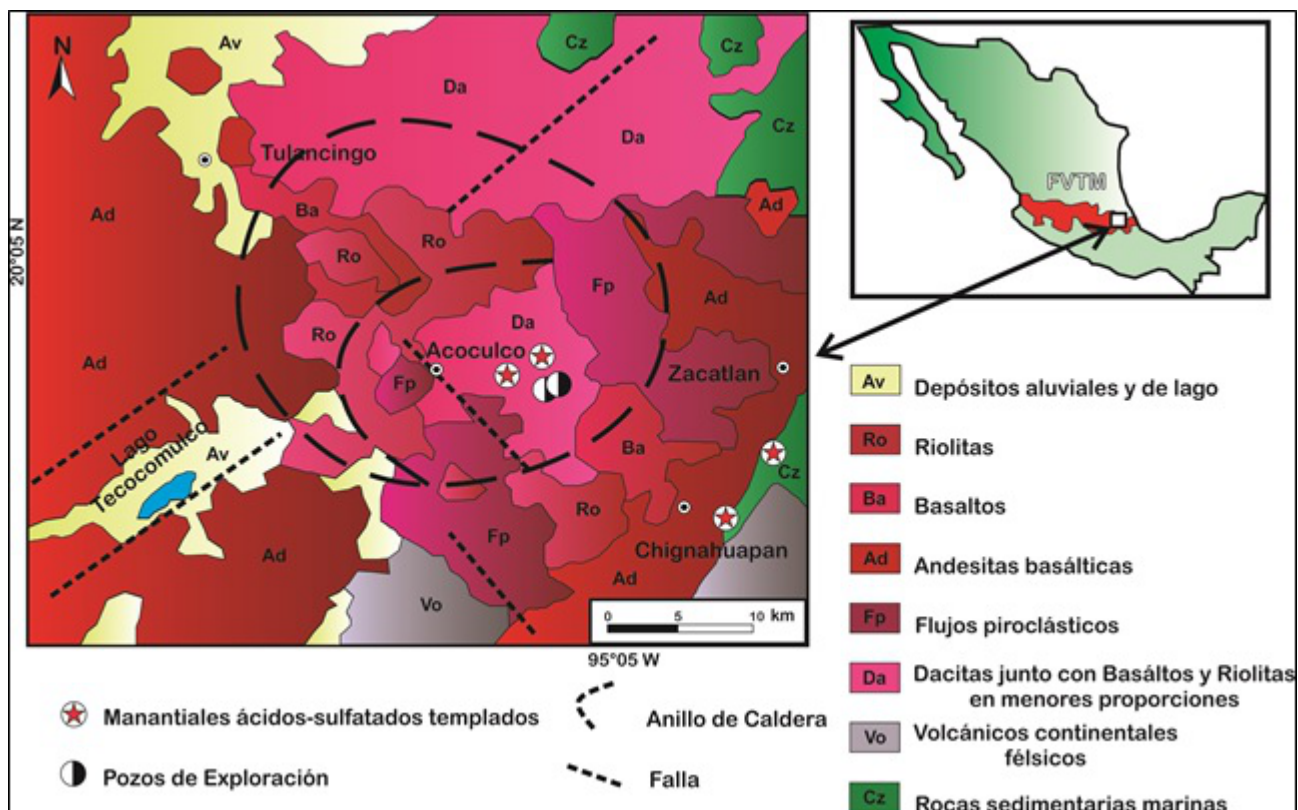


Figura 2.14.- Mapa geológico de Acoculco (modificado de Canet et al., 2010).

en composición, estilo y distribución durante 2.76 Ma, desde el Plioceno hasta el Pleistoceno. La orientación y el emplazamiento del vulcanismo en el sector oriente ha estado sujeto a la presencia de fallas profundas de carácter regional provocadas por un régimen de esfuerzos distensivo. A través de métodos geofísicos y de un estudio detallado de la fisiografía regional se han vislumbrado varios lineamientos, entre ellos dos sistemas de fallas de gran envergadura que atraviesan el complejo caldérico (Figura 2.14): Apan-Piedras Encimadas con rumbo NE-SW y Tulancingo-Taxco con rumbo NW-SE (López-Hernández, 2009). Las únicas estructuras expuestas dentro del complejo son un conjunto de fallas normales no alteradas y escalonadas con tendencia W-E, un sistema de fracturas con disposición radial y una serie de deformaciones, todo debido al proceso de resurgencia del domo en el W de la caldera. Tales fallas normales no tienen contacto directo con el sistema hidrotermal y forman parte de un graben apical.

López-Hernández et al (2009) ha revelado tres importantes episodios volcánicos mediante la cartografía, datación y descripción de las siguientes unidades, con la finalidad de reconstruir la historia geológica de la región. El primero de ellos comenzó con el vulcanismo de Tulancingo y la emisión de lavas riodacíticas (Unidad La Minas) después de un hiatus volcánico regional de Hd8 Ma; posteriormente los derrames fueron cubiertos parcialmente por el paquete ignimbrítico responsable del colapso caldérico (Ignimbritas Alcholoya-Barranca/Los Azufres) para finalizar con derrames dacíticos, algunos domos riodacíticos e ignimbritas riolíticas, todo distribuido a lo largo del borde de la caldera (Complejo Yolo, Acaxochitlan). El segundo episodio se refiere a las manifestaciones volcánicas en Acoculco que se presentaron durante aproximadamente 1.46 Ma (1.7-0.24 Ma), después de un hiatus volcánico local de 0.9 Ma, ya que a escala regional las manifestaciones volcánicas no cesaron. La actividad volcánica comenzó

efusivamente y dio lugar a derrames de diferentes composiciones: lavas andesíticas-basálticas (Los Laureles), lavas dacíticas (Cruz Colorada), lavas basálticas (Cuautelulco) y algunos domos riolíticos; posteriormente (0.2 Ma después) el vulcanismo efusivo fue reemplazado por uno explosivo, lo que provocaría el colapso de la caldera y la presencia de depósitos de naturaleza ácida por toda la zona, como ignimbritas, depósitos de caída y depósitos de oleada (Ignimbrita Acoculco).

El periodo post-calderico en Acoculco se caracteriza por un típico proceso de resurgencia, el cual ha sido responsable de la mayor parte del fallamiento y fracturamiento posterior al colapso junto con la deformación de algunos depósitos lacustres. Por otra parte, el vulcanismo máfico y félsico continuó emplazándose sobre la fractura anular (Ignimbrita Tecoloquillo, Domo Riolítico las Tetillas), presentándose por última vez hace 0.24 Ma en el desarrollo del volcán monogenético la Paila de composición andesítica-basáltica. El tercer episodio se concentra principalmente en la actividad volcánica del campo Tezontepec-Apan (Chignahuapan), compuesto por conos de ceniza monogenéticos, volcanes escudo, pocos domos y derrames de lava basáltico-andesíticos ampliamente esparcidos alrededor del complejo. Se considera que esta actividad está emparentada con los últimos productos del vulcanismo en Acoculco, debido a la similitud entre la mineralogía y la edad (Basaltos la Paila, Basaltos Cuatelolulco, Basaltos Potrerillos).

2.6.- Sistema geotérmico de Acoculco.

A diferencia de otros campos geotérmicos en México, el sistema hidrotermal del complejo Tulancingo-Acoculco presenta muy pocas manifestaciones superficiales, sin embargo existen evidencias fehacientes de su actividad debido a la presencia de extensas zonas de alteración y evidencias de una posible explosión hidrotermal hace 1200 años (Peláez-Pavón, 2014). Dentro del complejo calderico existen algunas descargas de gas, principalmente de CO₂ y H₂S, junto con pequeños manantiales fríos de composición ácida-sulfatada en las zonas de Alcaparrosa (Figura 2.16) y los

Azufres. Estos manantiales difusos y con temperaturas no mayores a los 20°C, presentan grandes similitudes con las manifestaciones filipinas denominadas “Kaipohans”, indicadores de un alto potencial geotérmico. Otros importantes manantiales fuera del complejo calderico pero relacionados al sistema hidrotermal se encuentran en Quetzalapa, el Rincón, Jicolapa y Chignahuapan, con temperaturas de 39°C, 30°C, 30°C y 49 °C respectivamente.

La escasa permeabilidad presente en el sistema hidrotermal es consecuencia de un proceso de auto-sellamiento. La obstrucción de las cavidades presentes en los últimos 500 m de la secuencia volcánica disminuyó la porosidad debido a la precipitación de minerales hidrotermales, provocando la formación de una roca sello (caprock) lo suficientemente impermeable para impedir la mayoría de las filtraciones hacia la superficie. Asimismo, los sistemas de fallas y fracturas que anteriormente representaban los conductos principales para el ascenso de los fluidos, también fueron afectados por este proceso. La precipitación de minerales hidrotermales ha mantenido cerrados la mayoría de los espacios disponibles en el sistema; sin embargo, López-Hernández (2009) señala que el desarrollo de un importante sistema hidrotermal dentro del complejo calderico siempre se ha visto limitado por la presencia de una litología en su mayoría cristalina (granito, skarn y calizas). A pesar de las características antes mencionadas existen claros indicios de un importante flujo de agua dentro de la formación calcárea que subyace al complejo, ya que los manantiales de Chignahuapan, Jicolapa y Quetzalapa presentan altos índices de saturación de calcita e importantes flujos de agua. Además, se registraron grandes pérdidas de fluidos durante la perforación realizada por CFE entre los metros 59 y 70. Por lo tanto, aún quedan muchas interrogantes acerca de la naturaleza del sistema hidrotermal.

La mayoría de la energía térmica dentro del sistema se transporta conductivamente debido a la limitada permeabilidad. Si bien las manifestaciones superficiales no sobrepasan los 20 °C, durante la perforación se



Figura 2.16.- Manifestaciones superficiales en el lugar conocido como Los Azufres (zona geotérmica de Acoculco).

principalmente a depósitos piroclásticos en forma de reemplazamiento y vuggy sílica. El mineral mayormente distribuido en este tipo de alteración es el ópalo, el cual se encuentra preferencialmente alrededor de las manifestaciones activas, y junto con la cristobalita sugiere una temperatura menor a 150 °C y un pH neutral.

La alteración argílica avanzada se encuentra conformada por caolinita, amonio-jarosita y alunita. Estos últimos dos minerales pertenecen al grupo de los sulfatos y se concentran exclusivamente en el cuadrante noreste del área de estudio, ya que la presencia de manifestaciones gaseosas de H_2S en esta región favorece su cristalización. La alunita se encuentra

preferencialmente en Alcaparrosa, mientras que la amonio-jarosita se encuentra en los Azufres y las Minas. Por otra parte, la caolinita se encuentra ampliamente distribuida en la superficie.

La alteración argílica se compone principalmente de amonio-ilita y esmectita. Si bien se detecta debajo de la alteración silícica en zonas intermedias o poco profundas, la buddingtonita también se encuentra expuesta en la superficie gracias a la erosión, concentrándose en pequeñas cantidades principalmente cerca de las manifestaciones superficiales. Así mismo, la amonio-ilita es el principal mineral de alteración aunque en la superficie es muy escaso.

Capítulo 3

Metodología



2). Las muestras fueron recolectadas en bolsas de plástico y resguardadas en fracos para evitar la humedad y cualquier tipo de contaminación

3.1.1.- Análisis de Hg por absorción atómica

Las muestras recolectadas en campo fueron analizadas en el DMA-80 (Direct Mercury Analyzer), equipo que forma parte de las instalaciones del laboratorio de Espectrometría de Plasma (ICP) del Instituto de Geofísica de la UNAM. El DMA-80 es el único dispositivo que permite al operador analizar mercurio en cualquier tipo de matriz, ya sea líquida, gaseosa o sólida bajo el principio de absorción atómica. El primer paso en el proceso de análisis requiere la presencia de un horno enriquecido en oxígeno para poder descomponer térmicamente las muestras, liberando mercurio y otros compuestos producto de la combustión como azufre, óxidos de nitrógeno, halógenos entre otros gases. Estos gases son transportados por un flujo de oxígeno y retenidos por un catalizador, mientras que todas las formas de Hg elemental que fueron reducidas por el proceso de combustión, pasan a un segundo horno para quedar retenidas dentro de una amalgama de oro. Cuando dicho horno eleva su temperatura permite que el mercurio viaje hasta un bloque con disposición de celda

doble o triple, ubicado a lo largo del paso óptico del espectrofotómetro donde se mide cuantitativamente por absorción atómica. A pesar de que los análisis de Hg pueden llevarse a cabo en equipos como ICP-MS o CVAA (Cold Vapor Atomic Absorption), el uso del DMA-80 provee la ventaja de no requerir complejos tratamientos en la preparación de las muestras y provee resultados en tan poco tiempo como 5 minutos. Las aplicaciones características para las que se usa el DMA-80 incluyen muestras ambientales, geoquímicas, petroquímicas, alimenticias, clínicas y de polímeros. El equipo cuenta con los elementos mostrados en la Figura 3.2.

Para su análisis, cada una de las muestras fue triturada cuidadosamente con ayuda de un mortero de ágata hasta obtenerse un fino polvo (malla 200). Este procedimiento se llevó a cabo considerando medidas de higiene, evitando así la posible contaminación de las muestras. Posteriormente con ayuda de una balanza digital se midieron 0.1g de muestra dentro de una navecilla previamente pesada y tarada, siempre y cuando no se esperaran grandes concentraciones de Hg, ya que de lo contrario se medirían 0.001g de muestra junto con 0.099g de sílica gel para completar una dilución 1:100, procurando que las altas concentraciones no interfirieran con el funcionamiento del equipo. Para mejorar la confiabilidad de los resultados el equipo fue

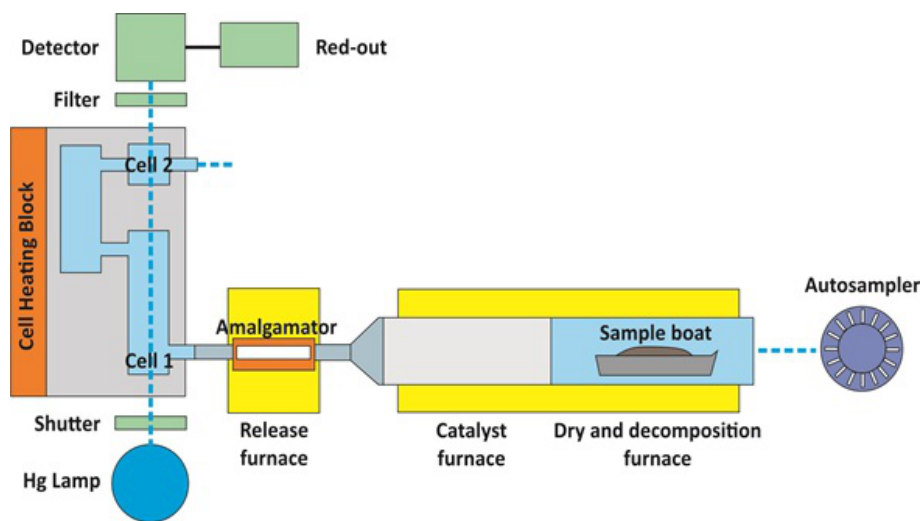


Figura 3.2.- Principales componentes del analizador directo de mercurio (imagen tomada y modificada del sitio web www.queensu.ca).

calibrado aproximadamente cada 5 o 6 lecturas utilizando un valor de referencia (Soil San Joaquin, MRC 2709A), tratando de evitar errores mayores al 5% (comunicación personal Ramón, Agosto 2014) entre los resultados esperados y los obtenidos. Finalmente cada valor obtenido para las diferentes muestras fue modificado por un factor de corrección, resultado del cociente entre las concentraciones de los valores de referencia obtenidos consecutivamente durante las lecturas:

$$\left[\left(\frac{\text{MRC}_{n-1}}{\text{MRC}_n} \right) (X_N) \right] - (B)$$

MRC= material de referencia certificado; X_N = muestra analizada; B: blanco. El cálculo fue realizado para disminuir el error de los resultados.

El producto de esta modificación fue restado por el valor obtenido de la medición de un blanco (navecilla vacía), obteniendo así las concentraciones mostradas en la tabla para cada tipo de alteración.

3.1.2.- *Análisis de Hg por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)*

El ICP-MS es una de las técnicas analíticas más confiables y utilizadas durante los últimos años en el área de ciencias de la tierra, ya que representa grandes ventajas económicas y analíticas al proveer de información multielemental traza y ultratrazas (ppb y ppt) de una gran variedad de muestras geológicas y ambientales. Se compone principalmente de una fuente de ionización y un espectrómetro de

masas encargado de separar los iones con base en su relación masa/carga. Un plasma de Argón cumple la función de vaporizar y posteriormente ionizar las muestras introducidas al equipo, el cual puede alcanzar temperaturas de 6000 a 8000 K. Las muestras son introducidas generalmente como líquidos en forma de aerosol, para posteriormente con ayuda de un nebulizador y una cámara de spray separar las grandes gotas de las pequeñas, ya que solo las gotas pequeñas pueden ser transportadas al plasma. Posteriormente los iones pasan a través de dos placas metálicas conocidas como Sample Cone y Skimmer Cone, dispositivos que forman parte de la interfase plasma/vacío cuya función principal es extraer una porción representativa de la población de iones del plasma y transferirla eficientemente a las regiones de alto vacío, donde se encuentran las lentes de enfoque, el espectrómetro de masas y el detector. Las lentes separan los iones de las especies neutras, pero principalmente enfocan el haz de iones que proviene del skimmer aplicando un voltaje que provoca que los iones positivos puedan ser manipulados en la trayectoria requerida. Los iones pasan al espectrómetro de masas cuyo filtro cuadrupolar está compuesto de cuatro barras de metal paralelas y equidistantes por las cuales se hace pasar un potencial de corriente continua y un potencial de radiofrecuencia. Estos potenciales generan un campo que se encarga de discriminar selectivamente a los iones con una determinada relación masa/carga, con la finalidad de que los mismos lleguen al sistema de detección. El detector cuantifica los iones a través de un multiplicador de electrones gracias a las señales eléctricas provenientes de los electrones secundarios producidos por el choque de los iones contra su superficie. El equipo cuenta con los elementos mostrados en la Figura 3.3.

Las muestras con elevadas concentraciones de Hg (AC-05 y AC-17) y las muestras recolectadas a profundidad (AC-02 a 50m, AC-02 a 100m, AC-02 a 200m, EAC-02 a 604 m, EAC-1-N6 a 1815m, EAC-1-N2 a 325m, AC-02 a 300m, EAC-02 a 960m, EAC-

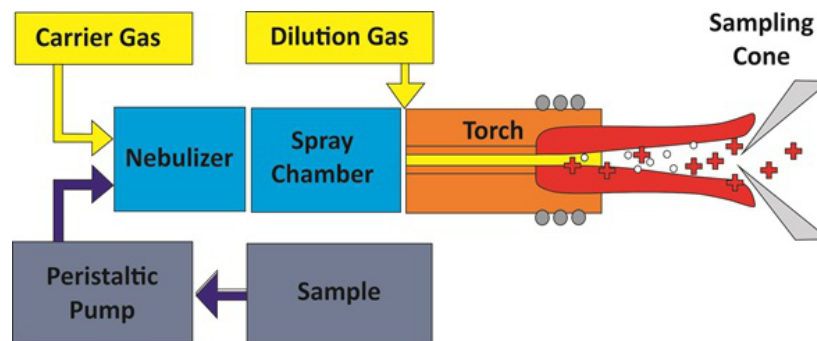


Figura 3.4.- Principales elementos del ICP-MS para la ionización de las muestras (imagen tomada y modificada del sitio web <http://arsenico.cimav.edu.mx>.)

02 a 1000m, EAC-1-N3 a 600m, EAC-1-N4 a 825m) fueron analizadas con un espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), modelo PQ3 perteneciente a la marca VG Elemental dentro del laboratorio ICP-MS del Instituto de Geofísica de la UNAM. El ICP-MS se utilizó como un método analítico alternativo, debido a las grandes concentraciones de Hg que se esperaban.

La preparación de las muestras consistió en pre-digerir 0.1g de muestra con 12 mL HNO₃ en un horno de microondas. Posteriormente se llevó a cabo un programa de digestión dividido en dos etapas: primera etapa comprende un proceso de rampeo que consiste en un aumento de temperatura de 25°C a 180 °C durante 15 minutos; mientras que la segunda mantuvo una temperatura uniforme de 180°C durante 20 minutos.

Concluido el programa de digestión las muestras fueron aforadas a 50mL con HNO₃ al 2%, filtradas con membrana de nitrocelulosa de 0.45 µm y almacenadas en botellas de polietileno a 4°C para su posterior análisis por ICP-MS.

El ICP-MS fue optimizado con una solución multielemental a partir de una solución estándar acuosa con la finalidad de obtener la más alta sensibilidad. Por otra parte, se realizó una curva de calibración de 0.1, 0.2, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2.5 y 5 µg/L a partir de una solución stock de

10 mg/L; se corrigió la deriva instrumental utilizando Indio (In) como estándar interno y para eliminar el efecto de memoria se adicionó una solución de Au (1000 µg/L).

3.1.3.- Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La técnica de análisis geoquímico por microscopio electrónico de barrido (SEM) consiste de la observación y caracterización composicional de materiales inorgánicos y orgánicos, integrando información morfológica a partir del barrido de las muestras con un haz de electrones. Su poder de resolución de aproximadamente 3 nanómetros (nm) e inclusive inferior es una de las principales ventajas del MEB, así como también la gran profundidad de campo, la sencilla preparación de las muestras y el significativo rango de aumentos (10x-180,000x). El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: a) un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image); b) un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image); y c) un detector de energía dispersiva EDS (Energy

Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies.

Para el análisis con EDS, el equipo debe ser previamente programado para determinar los elementos que se analizarán. A su vez, las muestras son recubiertas con un material conductor, fijadas en un porta muestras y posteriormente colocadas en una cámara de vacío para ser bombardeadas con un haz de electrones, provocando que el material analizado libere materia y energía en forma de rayos X. Los puntos analizados son previamente detectados con ayuda de las imágenes que proporcionan los electrones secundarios o retrodispersados, ya que revelan la morfología y el contraste composicional asociado a los distintos números atómicos de los materiales. Los espectrómetros EDS se encargan de detectar y separar los rayos X de acuerdo a su energía. Estos rayos X generan un pulso de carga proporcional a su energía

que posteriormente se convierte en voltaje. La señal generada por el voltaje es amplificada y se identifica electrónicamente como proveniente de un rayo X con una energía específica.

Con la finalidad de identificar cinabrio o mercurio mineral, fueron analizadas 6 muestras con el microscopio electrónico de barrido marca JEOL™ modelo JXA-8900R, dentro de las instalaciones del Laboratorio Universitario de Petrología (LUP) (Figura 3.5). Las muestras se escogieron con base en características que pudieran evidenciar la presencia de cinabrio, tales como la tonalidad o las concentraciones previamente detectadas de Hg. La preparación de las muestras consistió en triturarlas para obtener fragmentos con el tamaño y consistencia adecuada para colocarla en el portamuestras. Posteriormente las muestras fueron recubiertas con carbón con ayuda de un spray para facilitar la interacción entre los electrones y su superficie.



Figura 3.5.- Instalaciones del Laboratorio Universitario de Petrología.

Capítulo 4

Resultados



4.1.- Análisis estadístico y cartográfico

Los datos fueron tratados estadísticamente con la finalidad de encontrar las concentraciones más representativas para cada tipo de alteración en la superficie, además de inferir algunos aspectos generales de la población estadística. Por otra parte, se buscó agrupar cualitativamente las diferentes concentraciones de Hg a través de una serie de umbrales obtenidos con ayuda de un método estadístico, buscando discernir y separar espacialmente los datos de mayor concentración, y por lo tanto anómalos, de aquellos que forman parte de la concentración de fondo.

Mediante las técnicas analíticas ICP-MS y absorción atómica se obtuvieron 113 datos referentes a las concentraciones de Hg, los cuales fueron organizados en dos diferentes tablas. La tabla 4.1 cuenta con 11 concentraciones de Hg detectadas a diferentes profundidades, provenientes de las muestras de núcleo rescatadas durante la perforación de los pozos EAC-02 y EAC-01. Los resultados de estos análisis se expresan visualmente a través de la Figura 4.1.

La tabla 4.2 muestra las 102 concentraciones de Hg detectadas en los diferentes tipos de alteración hidrotermal. Adicionalmente, la tabla cuenta con las concentraciones de nitrógeno (N) y de carbono (C) detectadas por Canet et al. (2015). Para determinar la relación entre la abundancia de C y N con las diferentes concentraciones de Hg se graficaron para cada uno de los dos elemento 81 parejas de datos (Figura 4.2 y 4.3). Visualmente los datos no mostraron ningún tipo relación lineal, sin embargo esto se verificó a través de una regresión lineal, la cual arrojó un coeficiente de determinación (R^2) igual a 0.000070 para la relación entre C y Hg y un valor R^2 de 0.0161 para la correlación entre N y Hg. El coeficiente de determinación R^2 es igual al coeficiente de correlación al cuadrado (r^2), el cual es una guía útil para inferir el grado de correlación entre “n” observaciones con dos variables cualesquiera “x” y “y”. Es importante señalar que el intervalo de valores para “r” siempre está definido por $-1.0 < r < +1.0$ y entre más cercano este su valor de cero menor será la correlación entre el conjunto de datos. Cuando el valor calculado para “r” es mayor que el valor crítico para un determinado

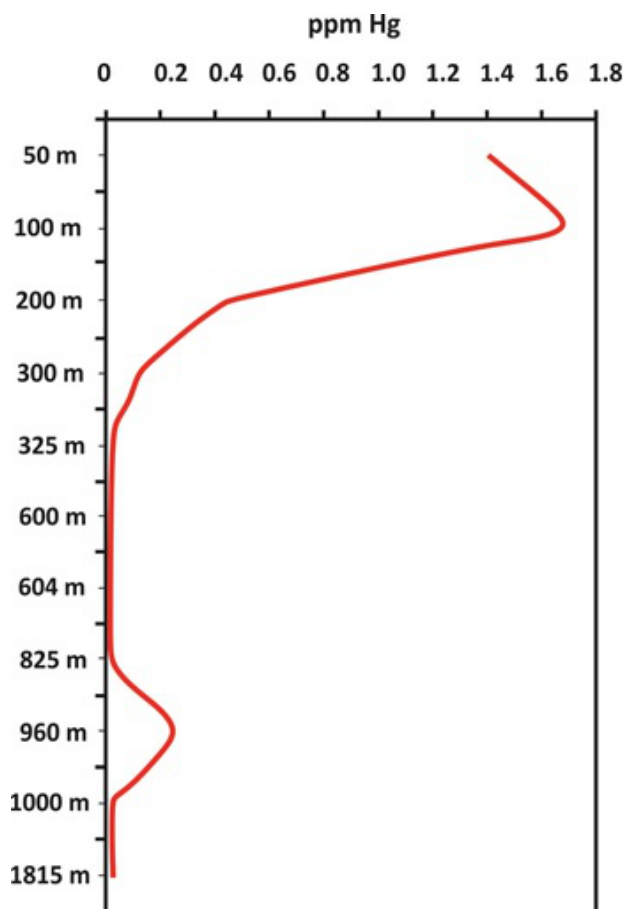


Figura 4.1.- Gráfico de concentración de Hg vs. profundidad, elaborado a partir de la Tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Concentraciones de Hg en rocas alteradas a diferentes profundidades, provenientes de las muestras de núcleo rescatadas durante la perforación de los pozos EAC-02 y EAC-01.

Muestra	Hg (mg/kg)	Profundidad (m)
EAC-02	1.42	50
EAC-02	1.71	100
EAC-02	0.448	200
EAC-02	0.133	300
EAC-02	0.015	604
EAC-02	0.266	960
EAC-02	0.031	1000
EAC-1-N2	0.008	325
EAC-1-N3	0.008	600
EAC-1-N4	0.005	825
EAC-1-N6	0.017	1815

Tabla 4.2.- Tipos de alteración hidrotermal y concentraciones de mercurio de las 102 muestras recolectadas (NA= no analizada). La tabla contiene el porcentaje en peso de C y N (Canet et al., 2015) de las diferentes muestras.

#	Muestra	Tipo de Alteración	Hg (mg/kg)	Carbono (% total)	Nitrógeno (% total)
1	AC-01	Silícica	0.52	0.4	0.29
2	AC-02	Ácida-sulfatada (alunita)	3.49	0.05	0.07
3	AC-04	Argílica	0.07	0.01	0.03
4	AC-05	Silícica	13.23	0.04	0.02
5	AC-06	Argílica avanzada	0.18	0.06	0.01
6	AC-07	Ácida-sulfatada (alunita)	0.94	0.06	0.02
7	AC-08	Ácida-sulfatada (alunita)	0.11	0.06	0.04
8	AC-09	Argílica	0.35	0.05	0.14
9	AC-10 (a)	Silícica	71.45	0.07	0.03
10	AC-10 (b)	Silícica	184.12	0.08	0.03
11	AC-11	Ácida-sulfatada (alunita)	0.84	0.03	0.02
12	AC-12	Silícica	0.60	0.11	0.03
13	AC-13	Ácida-sulfatada (alunita)	13.08	1.37	0.08
14	AC-15	Argílica	0.30	0.05	0.04
15	AC-16	Silícica	1.79	0.09	0.05
16	AC-17	Silícica	40.98	0.04	0.03
17	AC-17 (a)	Silícica	39.07	NA	NA
18	AC-17 (b)	Silícica	15.04	NA	NA
19	AC-17 (c)	Silícica	5.11	NA	NA
20	AC-17 (e)	Silícica	50.44	NA	NA
21	AC-17 (f)	Silícica	68.70	NA	NA
22	AC-17 (g)	Silícica	129.05	NA	NA
23	AC-17 (h)	Silícica	4.39	NA	NA
24	AC-17 (i)	Silícica	12.49	NA	NA
25	AC-17 (k)	Silícica	12.75	NA	NA
26	AC-17 (m)	Silícica	5.11	NA	NA
27	AC-18 (a)	Silícica	1.87	0.01	0.03
28	AC-18 (c)	Silícica	6.15	0.04	0.06
29	AC-18 (e)	Silícica	10.52	0.02	0.04
30	AC-19	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.31	0.08	0.07
31	AC-20 (a)	Silícica	5.89	0.01	0.04
32	AC-20 (b)	Silícica	13.81	0.04	0.03
33	AC-21 (a)	Argílica avanzada	2.48	0.01	0.06
34	AC-21 (b)	Argílica avanzada	1.15	0.01	0.06
35	AC-21 (c)	Argílica avanzada	0.19	0.03	0.81
36	AC-22	Silícica	64.34	0.06	0.03
37	AC-23 (a)	Silícica	3.68	0.01	0.03
38	AC-23 (b)	Silícica	8.35	0.02	0.03
39	AC-23 (c)	Silícica	1.18	0.01	0.02
40	AC-23 (d)	Silícica	5.44	0.01	0.02
41	AC-24 (b)	Silícica	12.25	0.03	0.02
42	AC-24 (c)	Silícica	24.02	0.06	0.02
43	AC-25 (a)	Argílica avanzada	0.07	0.06	0.33
44	AC-25 (b)	Argílica avanzada	0.20	0.05	0.16
45	AC-25 (c)	Argílica avanzada	4.53	0.04	1.56
46	AC-26 (a)	Silícica-Argílica	10.39	0.02	0.02
47	AC-26 (b)	Silícica-Argílica	7.78	0.04	0.03
48	AC-27 (a)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.43	NA	NA
49	AC-27 (b)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.80	0.5	0.45
50	AC-27 (c)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.39	NA	NA
51	AC-28	Ácida-sulfatada (alunita)	4.32	NA	NA

#	Muestra	Tipo de Alteración	Hg (mg/kg)	Carbono (% total)	Nitrógeno (% total)
52	AC-29 (b)	Silícica	1.55	0.03	0.02
53	AC-29 (c)	Silícica	2.45	0.03	0.03
54	AC-30	Argílica avanzada	1.67	0.04	0.03
55	AC-31	Silícica	2.22	0.03	0.03
56	AC-32 (a)	Argílica avanzada	0.03	0.05	0.02
57	AC-33 (a)	Silícica	0.18	0.06	0.60
58	AC-33 (b)	Silícica	18.17	0.04	0.03
59	AC-34 (a)	Ácida-sulfada (jarosita)	0.19	0.06	0.60
60	AC-34 (b)	Ácida-sulfada (jarosita)	0.33	0.07	0.44
61	AC-35	Ácida-sulfada (jarosita)	0.17	0.04	1.51
62	AC-36	Ácida-sulfada (jarosita)	1.76	0.04	0.04
63	AC-37	Buddingtonita	0.78	0.05	2.27
64	AC-38	Silícica	88.13	0.03	0.04
65	AC-41 (a)	Argílica avanzada	0.17	0.04	1.89
66	AC-41 (b)	Argílica avanzada	0.57	0.09	0.06
67	AC-43	Silícica	0.15	0.02	0.04
68	AC-44	Silícica	0.79	0.04	0.03
69	AC-45	NA	2.27	0.20	0.14
70	AC-46	Silícica	0.16	0.06	0.01
71	AC-47	Silícica	0.22	0.03	0.01
72	AC-48	Silícica	0.05	0.03	0.01
73	AC-49	Silícica	0.12	0.16	0.02
74	AC-50	Silícica	17.76	0.05	1.77
75	AC-51	Buddingtonita	1.28	0.03	0.02
76	AC-52	Silícica	20.88	0.06	0.02
77	AC-53	Alteración débil	0.03	0.03	0.03
78	AC-54 (a)	Alteración débil	0.12	0.03	0.01
79	AC-54 (b)	Alteración débil	0.05	0.03	0.01
80	AC-55	Argílica	0.06	0.02	0.01
81	ACOC-04	Argílica avanzada	0.59	0.18	0.05
82	ACOC-05	Silícica	0.19	0.08	0.12
83	AC-56 (a)	Argílica	0.11	0.04	0.02
84	AC-56 (b)	Argílica	1.61	NA	NA
85	AC-57	Silícica	1.39	0.10	0.03
86	AC-58	Alteración débil	0.06	NA	NA
87	AC-59	Alteración débil	0.20	NA	NA
88	AC-60	Silícica	0.28	0.21	0.05
89	AC-61	Silícica	0.66	0.37	0.51
90	AC-62	Buddingtonita	8.83	0.15	0.81
91	AC-63	Buddingtonita	6.72	0.11	1.68
92	AC-64	Ácida-sulfada (jarosita)	0.65	0.36	0.52
93	AC-79	Argílica avanzada	0.59	0.22	0.06
94	AC-81	Argílica	0.16	0.15	0.08
95	AC-86 (a)	Ácida-sulfatada (jarosita)	1.34	0.09	0.48
96	AC-86 (b)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.16	NA	NA
97	AC-87	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.43	0.10	0.26
98	AC-88	Alteración débil	0.59	NA	NA
99	AC-90	Argílica avanzada	2.21	0.05	0.05
100	AC-91	Silícica	46.85	0.08	0.09
101	AC-92	NA	0.53	NA	NA
102	AC-94	NA	0.64	NA	NA

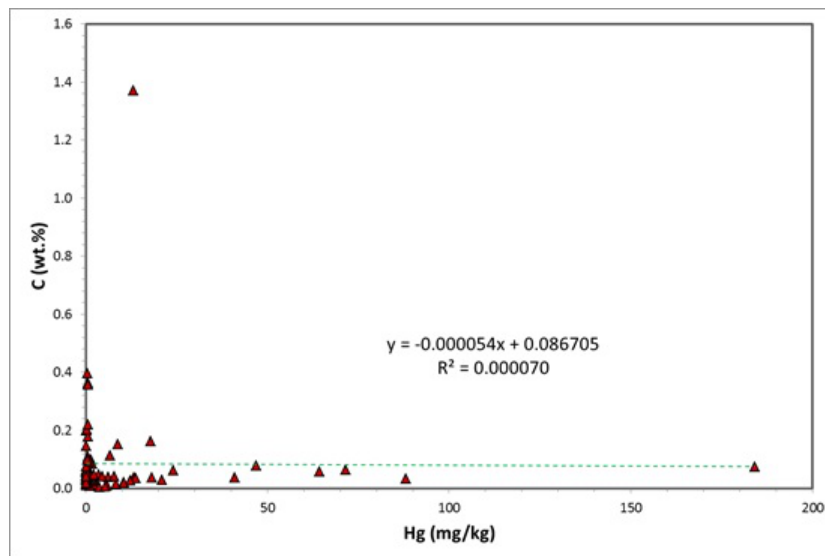


Figura 4.2.- Correlación entre las concentraciones de Hg y C (wt. %).

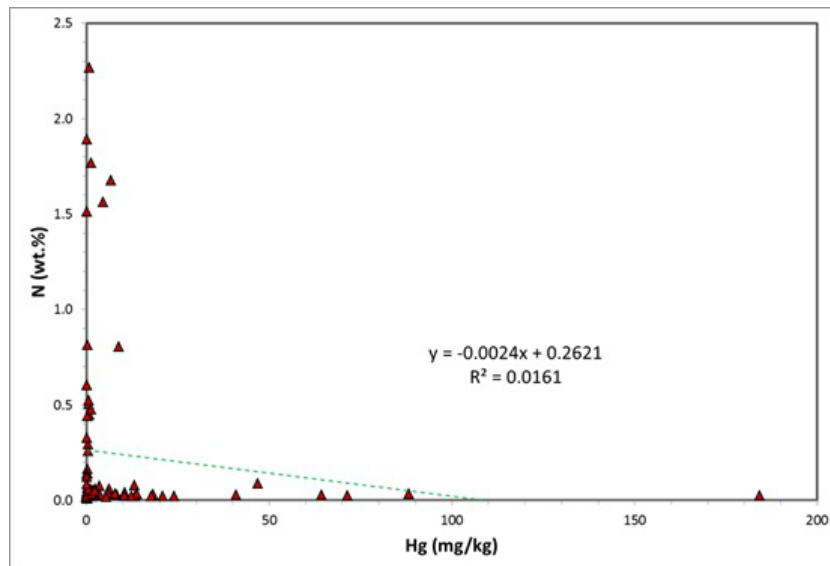


Figura 4.3.- Correlación entre las concentraciones de Hg y N (wt. %).

nivel de significancia y sus respectivos grados de libertad (n-2), la correlación puede tomarse como significativa (Verma, 2005). Sin embargo, con base en la tabla de Ebdon (1988), se puede concluir que los valores de “r” para las correlaciones estudiadas son muy bajos para ser considerados significativos. Por otra parte, visualmente los datos no parecen ajustarse a cualquier otro tipo de curva.

Para organizar los 102 datos se elaboraron diversas distribuciones de frecuencia en el programa

Microsoft Excel® de las cuales se obtuvieron 2 histogramas. Además, se utilizó el programa Statgraphics® para obtener gráficos, tablas y análisis estadísticos complementarios. La alteración hidrotermal fue utilizada como la característica principal de la muestra estadística, por lo que se consideraron diferentes subgrupos de acuerdo a los distintos tipos de alteración identificados en cada una de las muestras. Aquellas muestras cuyo tipo de alteración aún no había sido identificado (NA) también fueron incorporadas

dentro del análisis, ya que un mayor número de muestras refleja mejor la naturaleza de la población estadística, siempre y cuando las muestras sean representativas. Posteriormente, se elaboraron dos distribuciones de frecuencia para cada subgrupo con un rango e intervalo específicos y considerando la concentración de Hg como variable continua. Cada histograma fue trazado a partir de los 8 diferentes subgrupos y sus respectivas distribuciones de frecuencia, visualizándose cada subgrupo a través de las diferentes estratificaciones dentro de los histogramas. El primer histograma (Figura 4.4) comprende la totalidad de las muestras y cuenta con 38 clases con un intervalo de 5 unidades, buscando que un número pequeño de clases que abarcaran la variabilidad de las concentraciones presente en todas las muestras. El segundo histograma (Figura 4.7) fue

trazado con un rango e intervalo de clase mucho más estrechos, de 20 y 2.5 unidades respectivamente, favoreciendo una visualización mucho más detallada y representativa del conjunto de datos, ya que no fueron considerados los valores atípicos. La tabla 4.3 muestra la tabla de frecuencias para todas las muestras.

Con la finalidad de encontrar las concentraciones de Hg más representativas de los diferentes subgrupos, fueron caracterizados estadísticamente por separado los distintos tipos de alteración hidrotermal (Tabla 4.4). Por consiguiente, se obtuvieron los valores mínimos y máximos de cada subgrupo, así como también la media, la desviación estándar, el coeficiente de variación y la mediana. Debido a la gran dispersión presente en todos los subgrupos, fue necesario utilizar la mediana como valor estadístico representativo, ya que se trata de

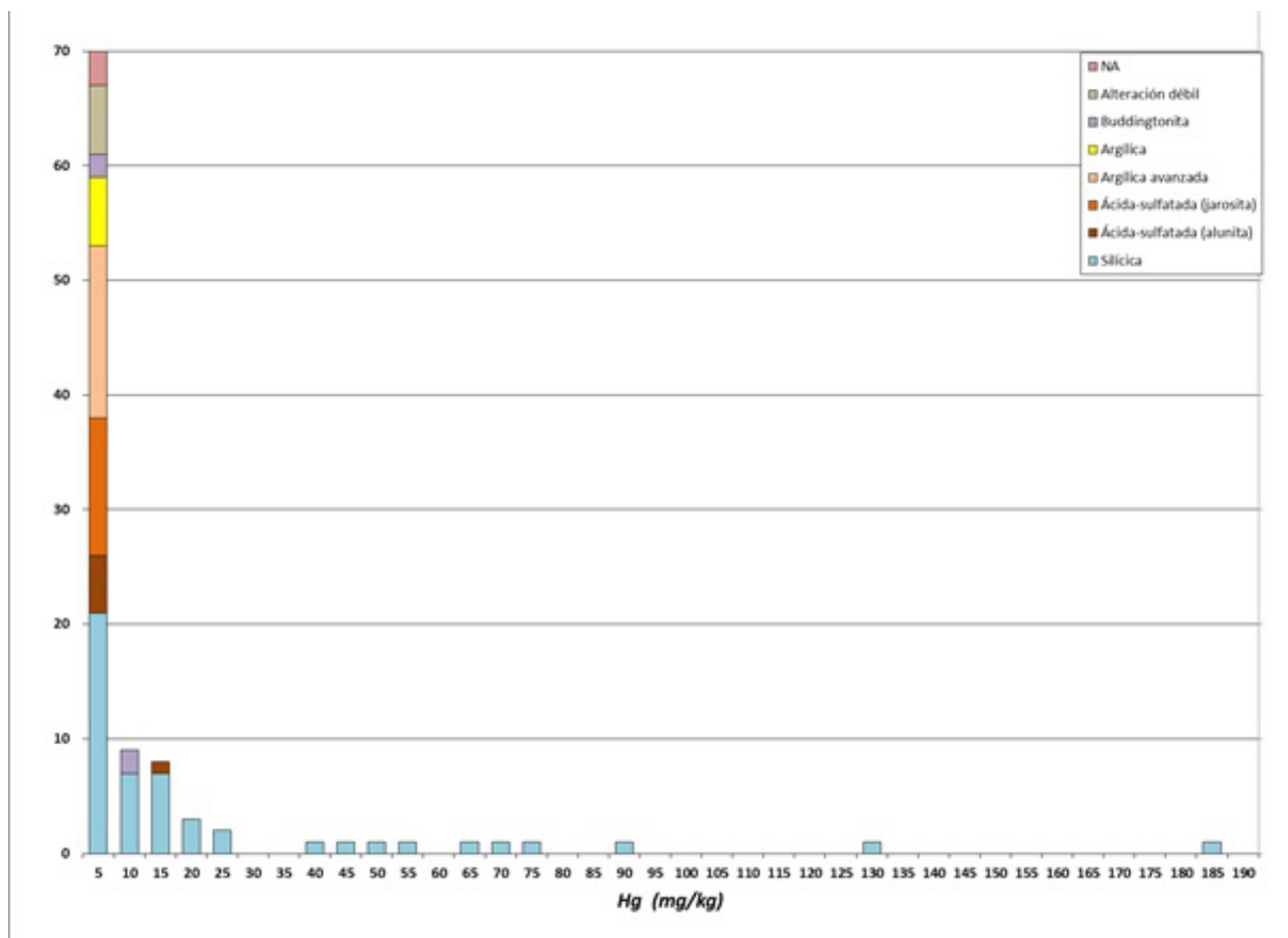


Figura 4.4.- Histograma estratificado con los diferentes tipos de alteración hidrotermal identificados en las 102 muestras.

una medida robusta poco afectada por la presencia de valores atípicos (Verma, 2005). El coeficiente de variación debe ser cercano a 0.3 para que la media del conjunto de datos pueda ser considerada como representativa (Verma comunicación personal). El valor de la media fue conservado buscando que el lector visualiza la influencia que tienen los datos atípicos en una medida de tendencia central. Adicionalmente se integraron los análisis estadísticos la alteración argílica avanzada total (AVT), la cual se encuentra integrada por las alteraciones ácidas-sulfatadas (jarosita y alunita) y la alteración argílica avanzada.

La totalidad de las muestras presentan un comportamiento muy alejado de la distribución normal, ya que la curva carece de simetría, curtosis y otros valores estadísticos característicos de dicha distribución. Esta peculiaridad se puede observar a simple vista con el histograma, pero se corrobora con una serie de pruebas que buscan comparar la naturaleza de la muestra estadística obtenida y los parámetros medidos en una población cuya distribución es normal. La gráfica muestra que el comportamiento de los cuantiles normales contra las concentraciones de Hg provenientes de las diferentes muestras difiere de la línea representativa de la distribución normal (Figura 4.5).

El histograma de los 102 datos revela la presencia de datos atípicos conocidos como “outliers”, los cuales deben ser cuidadosamente investigados, ya que pueden representar errores de medición u otros inconvenientes (Swan y Sandilands, 1995). Cuando son genuinos, antes de ser tomados como indicadores de una gran variabilidad, generalmente se les interpreta como datos representativos de una pequeña población aislada con valores extremos, representando sitios particularmente especiales dentro de un sistema (Giraldo, 2002) como por ejemplo la fuente de algunos elementos traza (Swan y Sandilands, 1995). La presencia de estos datos atípicos es claramente visualizada a través de un gráfico de caja y bigotes (Figura 4.6), en donde se aprecian como una serie de recuadros. Así mismo, se pueden observar otros estadísticos como la mediana y la media, representados mediante un par de líneas verticales dentro y fuera del recuadro azul respectivamente. El cuadro en el gráfico representa un área (50%) entre el cuartil 25 y 75, mientras que los bigotes establecen

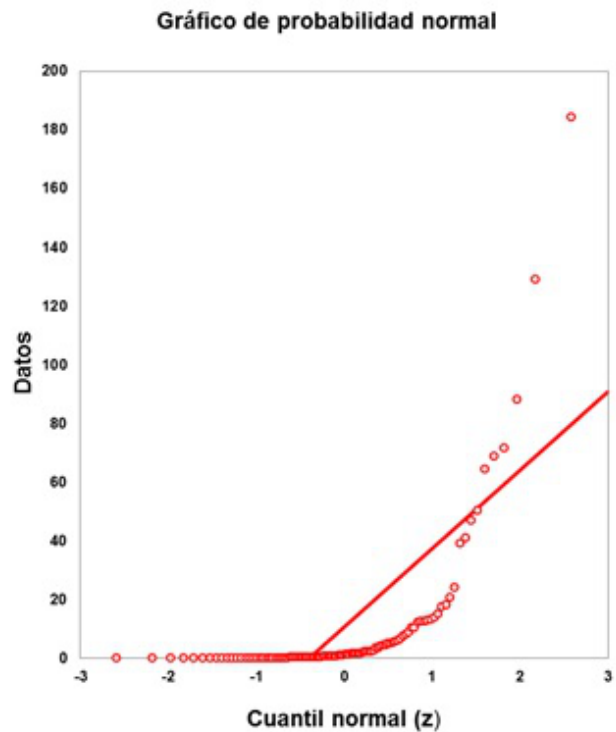


Figura 4.5.- La gráfica muestra la incompatibilidad entre el conjunto de datos obtenido y una distribución normal.

las concentraciones más altas y más bajas sin contemplar los distales. El primer par de recuadros (vacíos) son considerados como aquellas concentraciones que están a más de 1.5 veces el rango intercuartil (ancho de cuadro) por arriba o por abajo del mismo, mientras que los recuadros rellenos representan aquellas concentraciones ubicadas a más de 3 veces el rango intercuartil por delante o por detrás del cuadro que representa el rango intercuartil.

Tomando en cuenta que la distribución carecía de rasgos que la emparentaran con una distribución normal, se buscó ajustar una distribución de probabilidad predeterminada sin considerar los valores atípicos para el conjunto de muestras, con el propósito de inferir parámetros más generales de la población estadística. Con ayuda del programa Statgraphics® se observó que las distribuciones Lognormal y Birnbaum-Saunders son las más compatibles con el histograma, debido a que la muestra recolectada presenta un sesgo positivo y una larga cola al igual que estas distribuciones.

Tabla 4.3.- Distribución de frecuencias para los 102 datos analizados. Se pueden observar 38 clases con un intervalo de 5 unidades. Adicionalmente se pueden ver otros atributos como la Frecuencia Relativa y la Frecuencia Acumulada.

Clase	Límite Inferior	Límite Superior	Punto Medio	Frecuencia	Frecuencia Relativa	Frecuencia Acumulada	Frecuencia Rel. Acum.
=	0			0	0.0000	0	0.0000
1	0	5.0	2.5	70	0.6863	70	0.6863
2	5.0	10.0	7.5	9	0.0882	79	0.7745
3	10.0	15.0	12.5	8	0.0784	87	0.8529
4	15.0	20.0	17.5	3	0.0294	90	0.8824
5	20.0	25.0	22.5	2	0.0196	92	0.9020
6	25.0	30.0	27.5	0	0.0000	92	0.9020
7	30.0	35.0	32.5	0	0.0000	92	0.9020
8	35.0	40.0	37.5	1	0.0098	93	0.9118
9	40.0	45.0	42.5	1	0.0098	94	0.9216
10	45.0	50.0	47.5	1	0.0098	95	0.9314
11	50.0	55.0	52.5	1	0.0098	96	0.9412
12	55.0	60.0	57.5	0	0.0000	96	0.9412
13	60.0	65.0	62.5	1	0.0098	97	0.9510
14	65.0	70.0	67.5	1	0.0098	98	0.9608
15	70.0	75.0	72.5	1	0.0098	99	0.9706
16	75.0	80.0	77.5	0	0.0000	99	0.9706
17	80.0	85.0	82.5	0	0.0000	99	0.9706
18	85.0	90.0	87.5	1	0.0098	100	0.9804
19	90.0	95.0	92.5	0	0.0000	100	0.9804
20	95.0	100.0	97.5	0	0.0000	100	0.9804
21	100.0	105.0	102.5	0	0.0000	100	0.9804
22	105.0	110.0	107.5	0	0.0000	100	0.9804
23	110.0	115.0	112.5	0	0.0000	100	0.9804
24	115.0	120.0	117.5	0	0.0000	100	0.9804
25	120.0	125.0	122.5	0	0.0000	100	0.9804
26	125.0	130.0	127.5	1	0.0098	101	0.9902
27	130.0	135.0	132.5	0	0.0000	101	0.9902
28	135.0	140.0	137.5	0	0.0000	101	0.9902
29	140.0	145.0	142.5	0	0.0000	101	0.9902
30	145.0	150.0	147.5	0	0.0000	101	0.9902
31	150.0	155.0	152.5	0	0.0000	101	0.9902
32	155.0	160.0	157.5	0	0.0000	101	0.9902
33	160.0	165.0	162.5	0	0.0000	101	0.9902
34	165.0	170.0	167.5	0	0.0000	101	0.9902
35	170.0	175.0	172.5	0	0.0000	101	0.9902
36	175.0	180.0	177.5	0	0.0000	101	0.9902
37	180.0	185.0	182.5	1	0.0098	102	1.0000
38	185.0	190.0	187.5	0	0.0000	102	1.0000
=		190.0		0	0.0000	102	1.0000

Como muestran los gráficos (Figura 4.8 y Figura 4.9), ambas curvas se ajustan estrechamente a los datos, sin embargo considerando las distribuciones propuestas por Lee y Singer (1994) para anomalías de Hg en algunos depósitos en California, se seleccionó

la distribución Lognormal como la más adecuada, además esta distribución también concuerda con el comportamiento estadístico de la mayoría de los elementos traza (Swan y Sandilands, 1995). Los parámetros de esta distribución Lognormal son 3.95

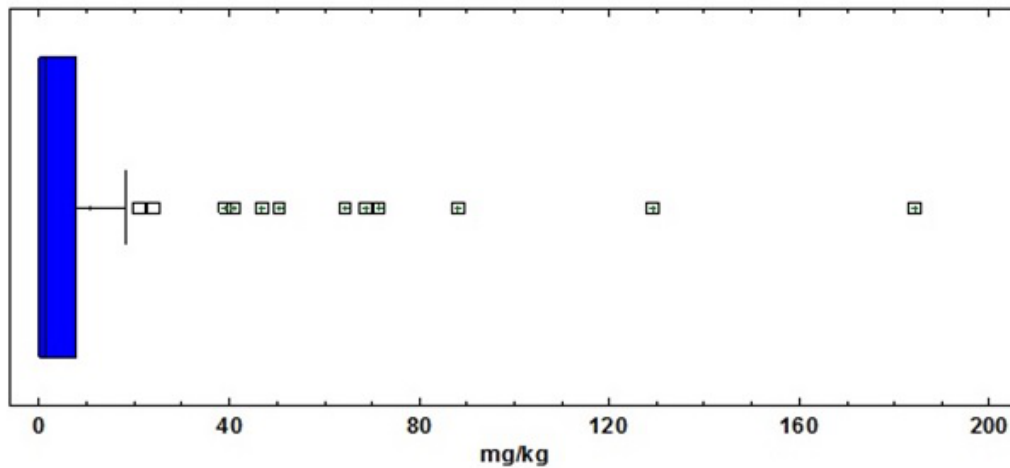


Figura 4.6.- La gráfica muestra la incompatibilidad entre el conjunto de datos obtenido y una distribución normal.

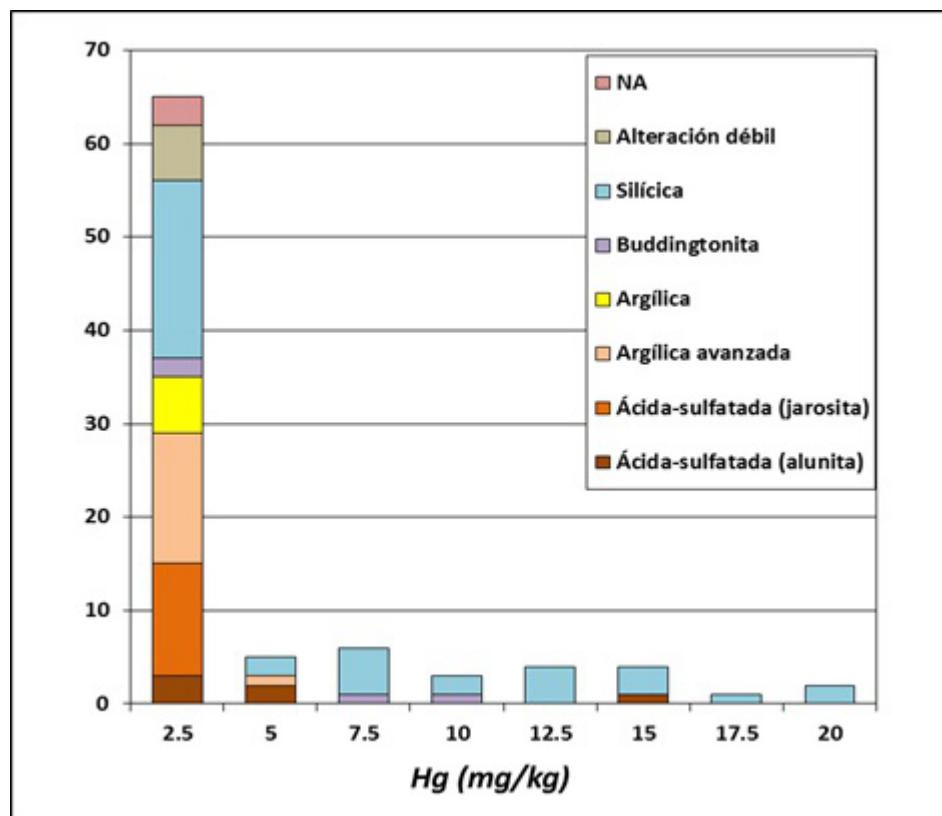


Figura 4.7.- Histograma estratificado, el cual cuenta con un rango de 20 y un intervalo de clase de 2.5 unidades. Los valores atípicos no se encuentran incluidos.

y 17.109 para la media y la desviación estándar respectivamente.

El método de rotura natural de Jenks fue utilizado para obtener diferentes grupos dentro de

un conjunto de datos con la finalidad de separar espacialmente los valores de concentración más destacados de los menor interesantes geoquímicamente hablando. Este método retoma la

naturaleza de los datos ya que los agrupa tomando en cuenta sus quiebres inherentes, buscando puntos donde estas diferencias se maximicen y utilizándolos como valores límites para dichos grupos. Funciona principalmente como un proceso iterativo. El procedimiento fue llevado a cabo con el programa ArcMap®, utilizando las muestras de mayor concentración para cada sitio inspeccionado y eligiendo 4 diferentes grupos a partir de la inspección visual de los datos. Finalmente las concentraciones se definen como concentraciones

muy altas, altas, medias y bajas (Tabla 4.6), siendo la alteración silícica y argílica avanzada las que muestran la concentraciones más altas.

En el mapa se puede observar que los valores más altos de Hg se encuentran distribuidos principalmente en el noreste de la zona de estudio, mientras que los valores medios y bajos se encuentran distribuidos sin ningún tipo de tendencia hacia algún sector. Por su parte, la tabla muestra los diferentes estadísticos para los grupos obtenidos con el método Jenks.

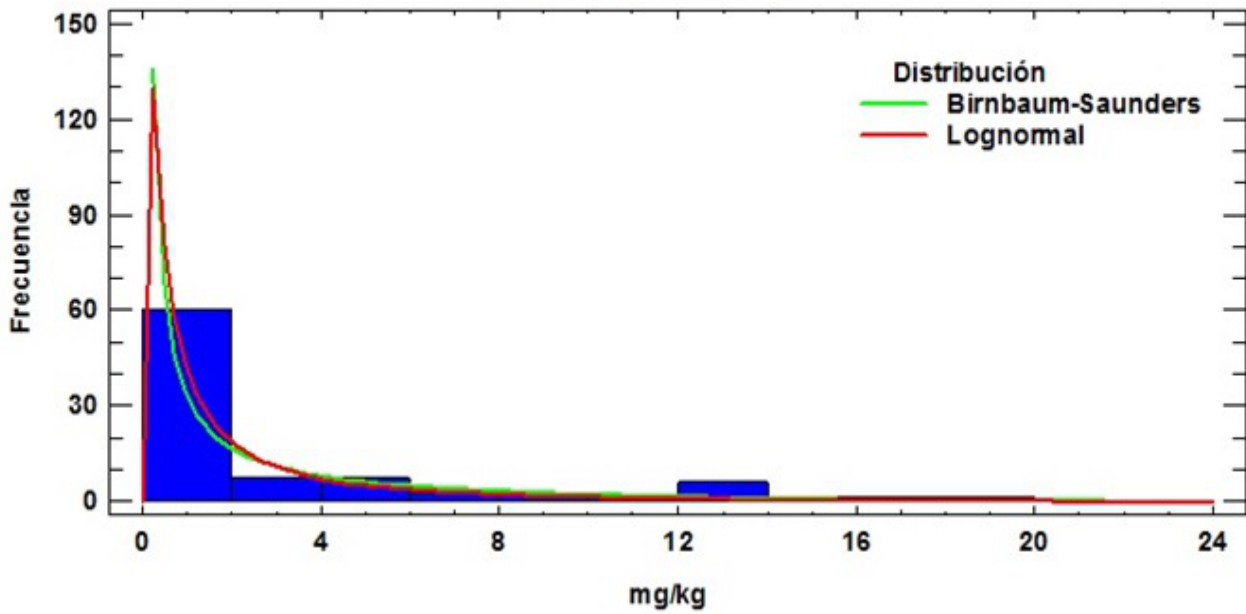


Figura 4.8.- Ajuste de las diferentes distribuciones al histograma. El histograma no cuenta con valores atípicos.

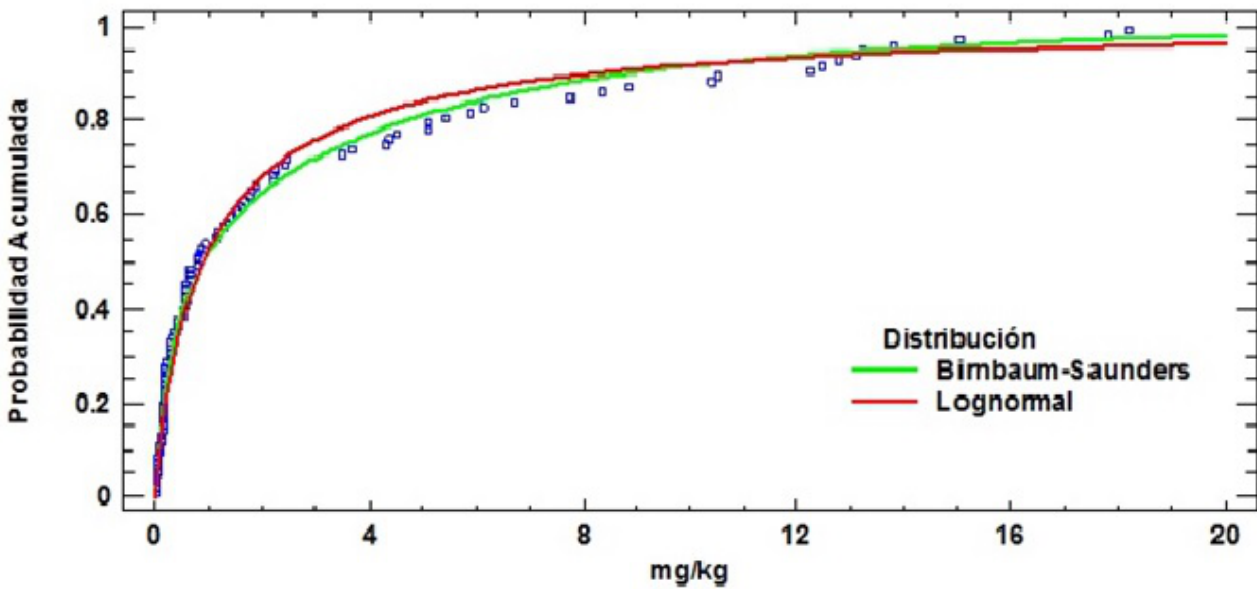


Figura 4.9.- Curva de ajuste de las distribuciones Lognormal y Birnbaum-Saunders. Los diferentes puntos pertenecen a los diferentes cuantiles.

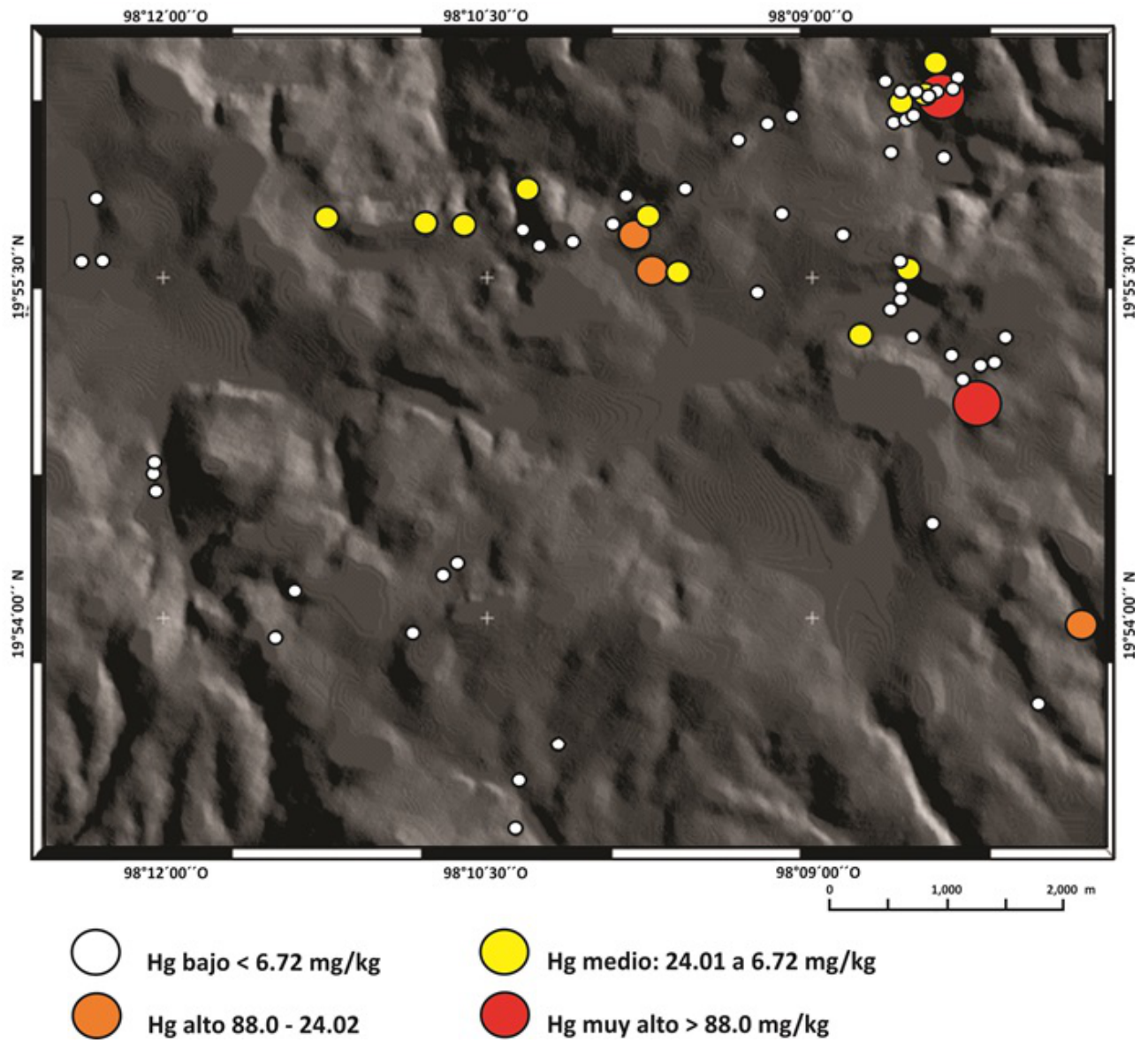


Figura 4.10.- Diferentes grados de concentración de acuerdo a los umbrales obtenidos con el método de Jenks.

Tabla 4.4.- Estadísticos de los diferentes tipos de alteración: ASA (ácida-sulfatada alunita), ASJ (ácida-sulfatada jarosita), AV (argílica avanzada), A (argílica), B (buddingtonita), S (silícica), AD (alteración débil) y AVT (argílica avanzada total).

Hg (mg/Kg)								
E	ASA	ASJ	AV	A	B	S	AD	AVT
<i>n</i>	6.00	12.00	15.00	6.00	4.00	50.00	6.00	33.00
<i>Máximo</i>	13.08	1.76	4.53	1.61	8.83	184.12	0.59	13.08
<i>Mínimo</i>	0.11	0.16	0.03	0.06	0.78	0.05	0.03	0.03
<i>DE</i>	4.84	0.50	1.27	0.59	3.99	35.62	0.21	2.42
<i>Media</i>	3.80	0.58	0.98	0.43	4.40	20.65	0.18	1.35
<i>CV</i>	1.27	0.86	1.30	1.37	0.91	1.72	1.17	1.79
<i>Mediana</i>	2.21	0.41	0.57	0.23	4.00	6.02	0.09	0.57

Tabla 4.5.- Concentraciones de mercurio de acuerdo a las categorías arrojadas por el método de Jenks.

Hg (mg/Kg)				
E	Muy alto	Alto	Medio	Bajo
<i>Max.</i>	184.12	71.45	20.88	6.15
<i>Min.</i>	88.13	24.02	6.72	0.03
<i>Aver.</i>	133.77	50.73	12.63	1.24
<i>SD</i>	48.17	16.46	3.95	1.58
<i>n</i>	3	8	16	75
ASJ	-	-	1	5
ASA	-	-	-	12
AV	-	-	-	15
A	-	-	-	6
B	-	-	2	2
S	3	8	13	26
AD	-	-	-	6

Tabla 4.6.- Estadísticos de los principales grupos generados por el método de Jenks.

Muestra	Tipo de Alteración	Ha (mg/kg)	Muestra	Tipo de Alteración	Hg (mg/kg)
AC-10 (b)	Silícica	184.12	AC-23 (c)	Silícica	1.18
AC-17 (g)	Silícica	129.05	AC-21 (b)	Argílica avanzada	1.15
AC-38	Silícica	88.13	AC-07	Ácida-sulfatada (alunita)	0.94
AC-10 (a)	Silícica	71.45	AC-11	Ácida-sulfatada (alunita)	0.84
AC-17 (f)	Silícica	68.70	AC-27 (b)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.80
AC-22	Silícica	64.34	AC-44	Silícica	0.79
AC-17 (e)	Silícica	50.44	AC-37	Buddingtonita	0.78
AC-91	Silícica	46.85	AC-61	Silícica	0.66
AC-17	Silícica	40.98	AC-64	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.65
AC-17 (a)	Silícica	39.07	AC-94	NA	0.64
AC-24 (c)	Silícica	24.02	AC-12	Silícica	0.60
AC-52	Silícica	20.9	ACOC-04	Argílica avanzada	0.59
AC-33 (b)	Silícica	18.2	AC-88	Alteración débil	0.59
AC-50	Silícica	17.8	AC-79	Argílica avanzada	0.59
AC-17 (b)	Silícica	15.04	AC-41 (b)	Argílica avanzada	0.57
AC-20 (b)	Silícica	13.81	AC-92	NA	0.53
AC-05	Silícica	13.23	AC-01	Silícica	0.52
AC-13	Ácida-sulfatada (alunita)	13.08	AC-27 (a)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.43
AC-17 (k)	Silícica	12.75	AC-87	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.43
AC-17 (i)	Silícica	12.49	AC-27 (c)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.39
AC-24 (b)	Silícica	12.25	AC-09	Argílica	0.35
AC-18 (e)	Silícica	10.52	AC-34 (b)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.33
AC-26 (a)	Silícica-Argílica	10.39	AC-19	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.31
AC-62	Buddingtonita	8.83	AC-15	Argílica	0.30
AC-23 (b)	Silícica	8.35	AC-60	Silícica	0.28
AC-26 (b)	Silícica-Argílica	7.78	AC-47	Silícica	0.22
AC-63	Buddingtonita	6.72	AC-59	Alteración débil	0.20
AC-18 (c)	Silícica	6.15	AC-25 (b)	Argílica avanzada	0.20
AC-20 (a)	Silícica	5.89	AC-21 (c)	Argílica avanzada	0.19
AC-23 (d)	Silícica	5.44	AC-34 (a)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.19
AC-17 (c)	Silícica	5.11	ACOC-05	Silícica	0.19
AC-17 (m)	Silícica	5.11	AC-06	Argílica avanzada	0.18
AC-25 (c)	Argílica avanzada	4.53	AC-33 (a)	Silícica	0.18
AC-17 (h)	Silícica	4.39	AC-41 (a)	Argílica avanzada	0.17
AC-28	Ácida-sulfatada (alunita)	4.32	AC-35	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.17
AC-23 (a)	Silícica	3.68	AC-81	Argílica	0.16
AC-02	Ácida-sulfatada (alunita)	3.49	AC-46	Silícica	0.16
AC-21 (a)	Argílica avanzada	2.48	AC-86 (b)	Ácida-sulfatada (jarosita)	0.16
AC-29 (c)	Silícica	2.45	AC-43	Silícica	0.15
AC-45	NA	2.27	AC-49	Silícica	0.12
AC-31	Silícica	2.22	AC-54 (a)	Alteración débil	0.12
AC-90	Argílica avanzada	2.21	AC-56 (a)	Argílica	0.11
AC-18 (a)	Silícica	1.87	AC-08	Ácida-sulfatada (alunita)	0.11
AC-16	Silícica	1.79	AC-04	Argílica avanzada	0.07
AC-36	Ácida-sulfatada (jarosita)	1.76	AC-25 (a)	Argílica avanzada	0.07
AC-30	Argílica avanzada	1.67	AC-58	Alteración débil	0.06
AC-56 (b)	Argílica	1.61	AC-55	Argílica	0.06
AC-29 (b)	Silícica	1.55	AC-54 (b)	Alteración débil	0.05
AC-57	Silícica	1.39	AC-48	Silícica	0.05
AC-86 (a)	Ácida-sulfatada (jarosita)	1.34	AC-32 (a)	Argílica avanzada	0.03
AC-51	Buddingtonita	1.28	AC-53	Alteración débil	0.03

4.2.- Espectros EDS

El espectro obtenido en ambas muestras (Figura 4.12) reveló la presencia de Hg, junto con otros elementos como Al, S, Si, Fe, K y Cl. Estos últimos elementos no fueron considerados como parte de la composición del cinabrio, ya que difícilmente pueden permanecer como impurezas en la estructura cristalina debido a su poca afinidad con las valencias del Hg y el S. Por lo tanto se sugiere que la presencia de estos

elementos se encuentra relacionada con los minerales aledaños al cristal analizado (plagioclasas). La energía de los rayos característicos arroja, específicamente la posición de los picos para el Hg y el S, confirma la presencia del cinabrio en ambas muestras. Además, las imágenes obtenidas revelan la presencia de un cristal con un aparente sistema cristalino trigonal (Figura 4.11), evidencia que corrobora la presencia de cinabrio dentro de la muestra AC-05 (dicha morfología no se aprecia en la muestra AC-11).

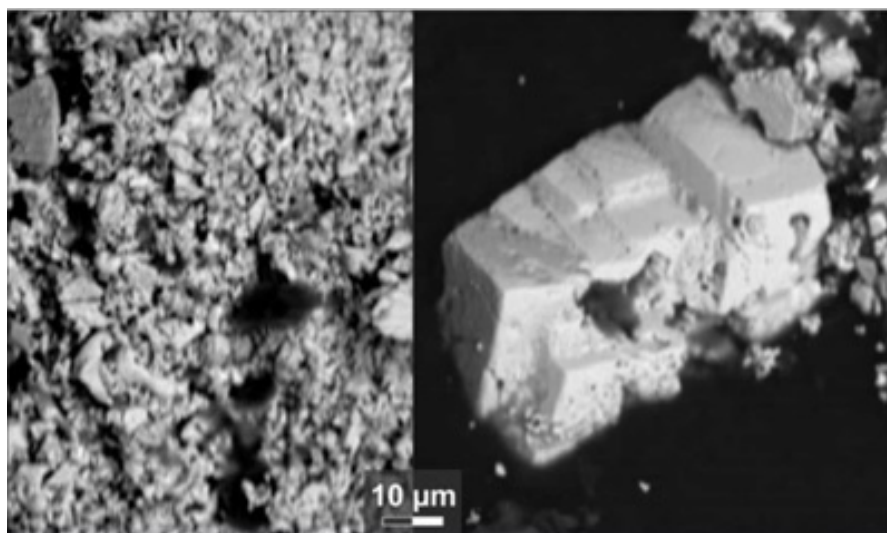


Figura 4.11.- Imagen de cristal de cinabrio con microscopio electrónico de barrido de la muestra AC-05.

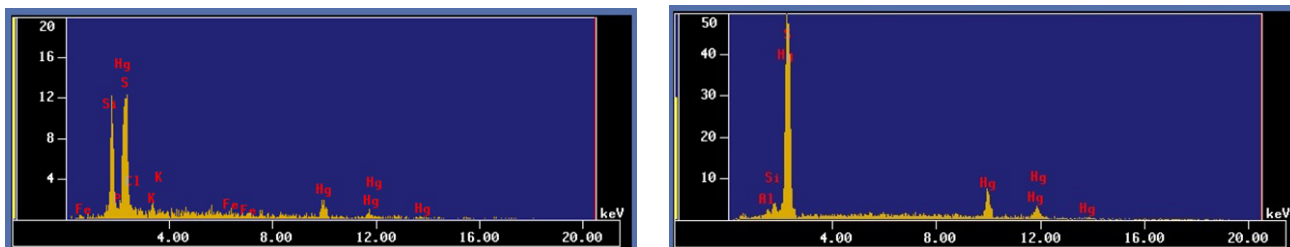


Figura 4.12.- Espectros EDS de cristales de cinabrio de las muestras AC-05 (izquierda) y AC-11 (derecha).

Capítulo 5

Discusión



5.1.- Anomalías de mercurio

El primer indicio de la presencia de Hg en la zona fueron manchones rojizos en la superficie de algunos afloramientos alterados (Figura 5.1). Los análisis de las diferentes muestras dentro de la zona de estudio revelan importantes concentraciones de Hg como elemento traza y como HgS diseminado. Las concentraciones más elevadas y por lo tanto atípicas se ubican principalmente dentro de los sectores Noreste y Norte-Centro considerando los diferentes umbrales obtenidos a partir del método de rotura natural de Jenks y el gráfico de caja y bigotes. Las concentraciones traza de Hg, las cuales varían de 0.03 a 184.12 ppm, son ligeramente similares a las presentes en materiales sólidos y suelos dentro de otros campos geotérmicos como Rotokawa (100 ppm), Broadlands (150 a 2000 ppm), Waiotapu (<1 a 170 ppm), etc., sobrepasando claramente el valor de fondo para dicho elemento en rocas de naturaleza ígnea.

Tales concentraciones muestran un comportamiento muy errático, ya que presentan un amplio rango de variaciones en cualquier tipo de alteración y escala. Estas variaciones se observaron en las muestras AC-05 y AC-11, ya que mientras el microscopio electrónico detectó la presencia de cinabrio en ambas muestras, los análisis por absorción atómica sólo detectaron concentraciones de 13.23 ppm y 0.84 ppm respectivamente. Para cada uno de estos análisis se tomaron porciones diferentes dentro

de las mismas muestras. Tales porciones no tenían ningún tipo de diferencia observable y se encontraban separadas únicamente por unos cuantos centímetros. Este mismo comportamiento se presenta en el afloramiento AC-17 a una escala mucho más grande, ya que las concentraciones variaron de 4.39 a 129.05 ppm. Así mismo, la desviación estándar para la totalidad de las muestras y sus respectivos sitios presenta un valor de 4.52, el cual es lo suficientemente elevado para demostrar que esta condición errática se presenta también a una escala regional. Por lo tanto, se plantea la posibilidad de que el HgS se encuentre en muestras cuyas concentraciones o tonalidades previamente analizadas no supongan su presencia. Es posible que este comportamiento se deba a la gran movilidad que tiene el elemento ante una amplia gama de factores y procesos que controlan su concentración y distribución. Los procesos pueden asociarse como la humedad, el contenido de materia orgánica, la erosión y la temperatura, entre otros.

Los datos atípicos a nivel regional representan sitios especialmente interesantes para este estudio, ya que pueden indicar donde se encuentran las principales fuentes de emisión de Hg. Tales anomalías coinciden espacialmente con las grandes anomalías de nitrógeno (N) detectadas anteriormente por Canet et al. (2010), las cuales presentan una relación evidente con las manifestaciones activas de Alcaparrosa y los Azufres asociadas a los principales conductos que conectan el sistema hidrotermal con la superficie dentro de la



Figura 5.1. Evidencia de cinabrio sobre las alteraciones hidrotermales dentro de la zona de estudio.

caldera. Dicha relación sólo aparece a nivel espacial, ya que no se observa ningún tipo de correlación entre el contenido de N (% wt) y las concentraciones de Hg (ppm) dentro de las muestras recolectadas como se observa en el gráfico y en el valor de R^2 . Otros sitios particularmente interesantes además de las anomalías alrededor de Alcaparrosa y los Azufres son, AC-24, AC-22 y AC-91, ya que sus concentraciones atípicas podrían indicar la presencia de manifestaciones recientes o fósiles dentro del sector norte de la zona de estudio.

Una segunda visita a la zona de estudio se llevó a cabo en compañía del Dr. Pablo Higuera de la Universidad de Castilla y la Mancha, España, uno de los especialistas en mercurio más reconocidos. La visita a campo tuvo como finalidad medir la concentración de Hg en el aire, por lo que se utilizó el equipo Lumex RA-915, un espectrómetro de absorción atómica portable capaz de medir las concentraciones de Hg

en tiempo real. Las mediciones de Hg se hicieron a bordo de un vehículo siguiendo la trayectoria mostrada en la Figura 5.2 con ayuda de un GPS. Los resultados de este estudio muestran evidencias fehacientes de importantes anomalías de Hg gaseoso dentro del área de estudio, ya que se puede apreciar una media de 12.5 ng/m^3 (Figura 5.3), la cual sobrepasa claramente el valor de fondo ($2 \text{ a } 3 \text{ ng/m}^3$). Tales anomalías pueden ser de origen antrópico y estar asociadas a las zonas urbanas de Chignahuapan y Junco pedernales, ya que se detectaron cocentraciones considerables alrededor de estas localidades, sin embargo la presencia de 873 ppm de Hg en un líquen pegado a un sustrato rocoso dentro de la zona de manifestaciones, abre la posibilidad de que la fuente se asocie a estas últimas. Debe considerarse que tanto Chignahuapan como Junco Pedernales son zonas urbanas relativamente pequeñas.

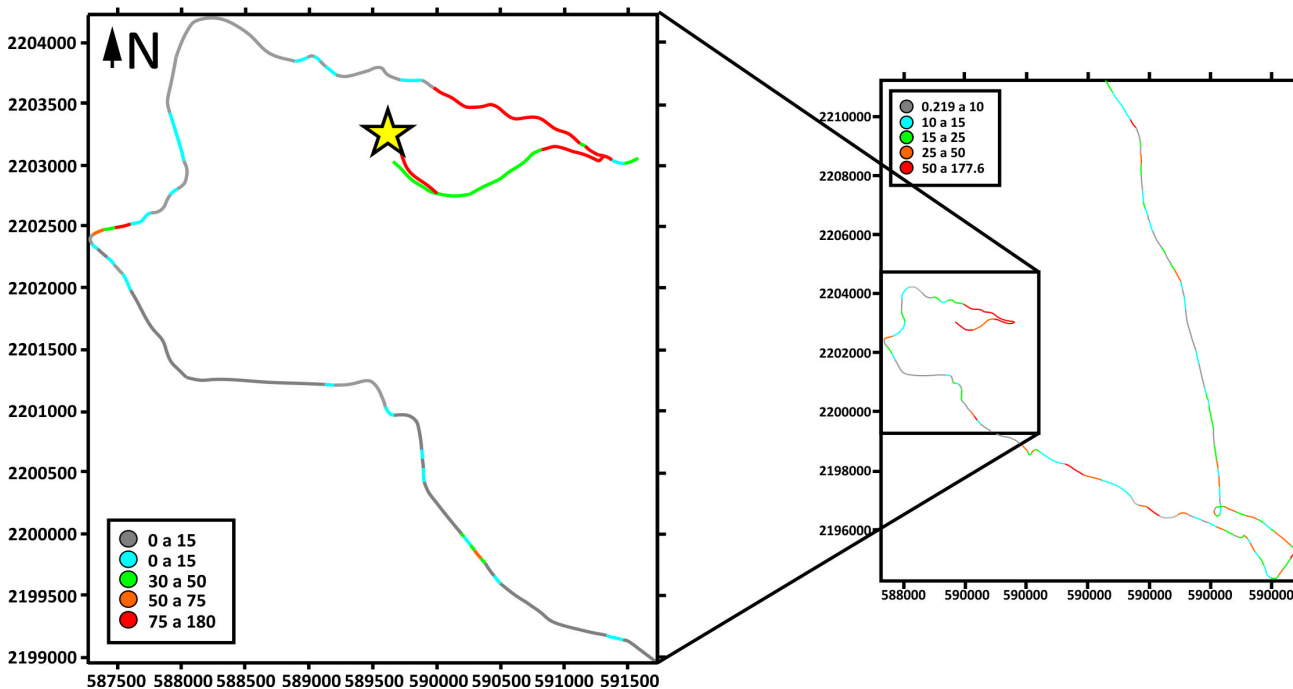


Figura 5.2. Recorrido realizado para la obtención de datos. Los diferentes colores se relacionan con el grado de concentración de Hg en el aire.

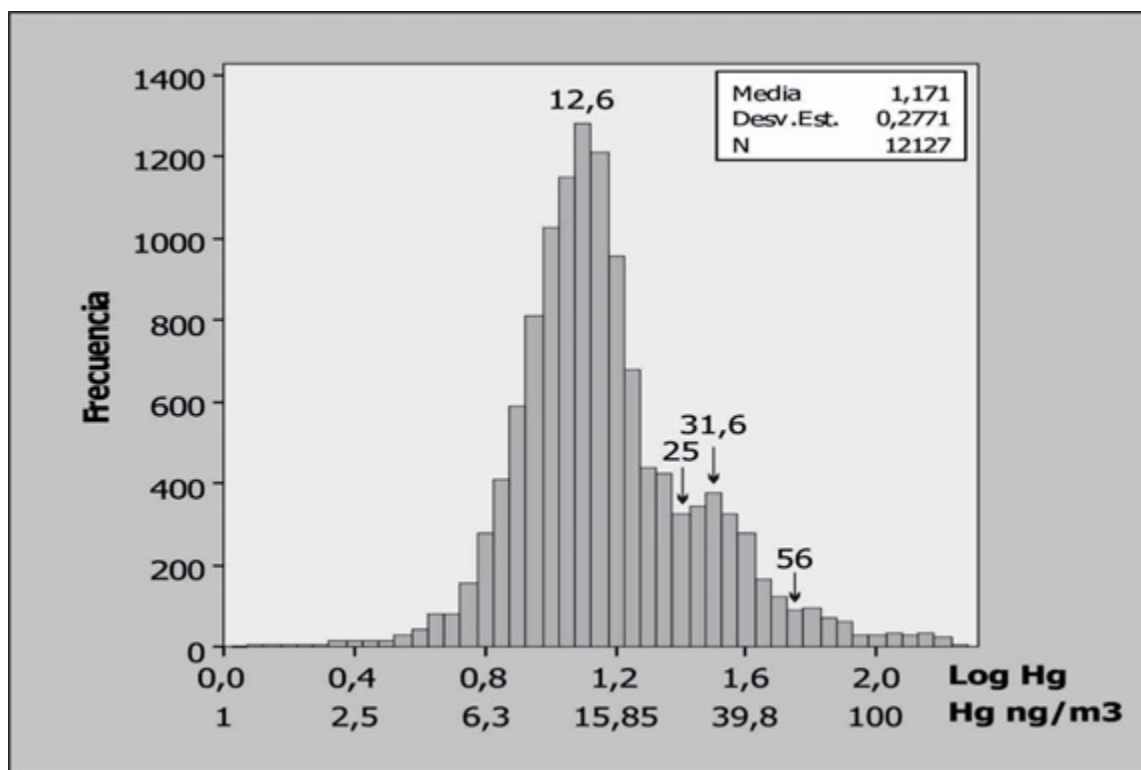


Figura 5.3. Histograma de las concentraciones de Hg gaseoso registradas.

5.2.- Concentraciones de Hg en alteraciones hidrotermales

Por otra parte, las concentraciones mostraron un comportamiento que se ajusta a una distribución Lognormal, la cual proviene de la suma gráfica y particular de cada una de las subpoblaciones pertenecientes a los distintos tipos de alteración. La distribución Lognormal es representativa en la mayoría de las anomalías de elementos traza. Las concentraciones más grandes se localizan dentro de la alteración silícica como era de esperarse, ya que el mercurio precipita en zonas cercanas a la superficie (epitermal), particularmente dentro del sintier silícico alrededor de los manantiales calientes. Así mismo las alteraciones tipo ácido-sulfatado, que también suelen contener grandes concentraciones de Hg, muestran concentraciones de 0.11 a 13.08 ppm en 18 muestras. Estas concentraciones son significativamente más bajas en comparación con la alteración silícica, pero podría asumirse la presencia de concentraciones más altas,

considerando que el valor atípico de 13.08 proviene de un conjunto de muestras con concentraciones igualmente elevadas.

Tomando en cuenta el carácter epitermal de los depósitos de Hg, difícilmente se encontrarían grandes concentraciones en alteraciones de carácter más profundo (propilítica, argílica y buddingtonita), como se observa en el campo volcánico de Lassen Peak, California (Lee et al., 2008) y en las escasas muestras recolectadas a diferentes profundidades dentro de la zona de estudio, situándose las concentraciones más altas entre los 50 y 100 m de profundidad. Además, a pesar de que en algunas zonas afloran minerales de alteración profundos como la buddingtonita (300m) debido a la erosión (Canet et al., 2015), tales alteraciones (tipo buddingtonita y argílica) son muy escasas en la superficie, por lo que los datos estadísticos obtenidos provenientes de las muestras recolectadas son de naturaleza descriptiva y cualquier tipo de inferencia se limita únicamente a los afloramientos. Las concentraciones más elevadas están

asociadas espacialmente a lo sobreimposición de la alteración argílica avanzada.

5.3.- Modelo geoquímico

Algunos estados aledaños a la zona de estudio como Querétaro, San Luis Potosí, Zacatecas e Hidalgo (Díaz, 2011) explotan importantes minas de Hg. Los depósitos más importantes de Hg en estas regiones se encuentran sobre o dentro de formaciones Jurásico-Cretácicas compuestas por calizas y lutitas enriquecidas en materia orgánica, pertenecientes al cinturón mexicano de pliegues y fallas (CMFP). Entre estos depósitos se encuentran Nuevo Mercurio, Zacatecas, el distrito más importante de Hg en México, junto con San Joaquín y Plazuela-Bucareli en Querétaro (Clark y Fitch, 2013). Especialmente dentro de los suelos de Querétaro, sobre las formaciones Tamaulipas y Soyatal, se han reportado importantes anomalías de Hg (Scharek et al., 2009). Estos suelos provienen de la erosión e intemperismo de las formaciones Tamaulipas y Soyatal, las cuales se encuentran debajo de los depósitos volcánicos en Acoculco. Asimismo, dentro de Querétaro también se han explotado yacimientos de Hg alojados en vetas de la formación el Doctor, también perteneciente a las formaciones que conforman el CMFP. El origen de dichos depósitos y anomalías de Hg no son el objetivo del presente trabajo, sin embargo su presencia es un importante antecedente que podría vincular las concentraciones de Hg y los grandes contenidos de materia orgánica que pertenecen al CMFP, retomando la afinidad existente entre el Hg y el carbono (C) y la implicación que tiene este último en algunos depósitos de Hg alrededor del mundo.

La litología del CMFP enriquecida en materia orgánica influye apreciablemente en la composición química de los fluidos dentro del sistema geotérmico de Acoculco. Las grandes concentraciones de amonio (NH_4^+) y la presencia de metano (CH_4) refuerzan esta hipótesis, ya que provienen principalmente de la descomposición térmica de la materia orgánica alojada dentro del CMFP, específicamente la que se encuentra en la formación Guzmantla-Maltrata (Godefroy, 2011). Adicionalmente, debe tomarse en cuenta el porcentaje

de CO_2 producto de la descarbonatación y/o la oxidación de la materia orgánica, junto con las grandes concentraciones de boro (B) registradas dentro de Acoculco, las cuales están asociadas principalmente con lutitas de origen marino, las cuales también suelen contener importantes concentraciones de C (Barnes, 1997).

Las grandes concentraciones de NH_3 , B, CH_4 , CO_2 registradas dentro de los fluidos, refuerzan la hipótesis de que el mercurio proviene del basamento, considerando que tales especies químicas han sido reportadas también en fluidos enriquecidos en Hg en otros campos geotérmicos (Barnes, 1997). Sin embargo, en otros campos geotérmicos también se han reportado anomalías de especies químicas como I y Mg, las cuales no se han registrado en ninguna manifestación en Acoculco.

Debe considerarse la posibilidad de que las concentraciones de Hg se expliquen a través de la composición química del magma que dio origen al vulcanismo dentro de la región. Magmas de composición basáltica y de origen mantélico han sido muchas veces señalados por algunos autores como las fuentes directas de Hg en muchos depósitos en el mundo. El magma que provocó la formación de las calderas fue evidentemente de naturaleza ácida, pero según Verma et al. (2001) proviene de la diferenciación de un magma basáltico de origen mantélico, el cual ascendió a través de un sistema de fallas regionales de carácter profundo (López-Hernández, 2009). Además existe una clara evidencia de la influencia de los vapores magmáticos dentro de la composición de los fluidos con las relaciones isotópicas y con los análisis químicos de los fluidos.

El sistema geotérmico de Acoculco posee características típicas de un sistema de alta sulfuración en la superficie, ya que se observan asociaciones minerales tales como caolinita-pirita-cuarzo (Viggiano-Guerra et al., 2011), junto con la presencia de sulfatos como la alunita y la amonio-jarosita. Esta asociación mineral es el resultado del contacto entre los vapores calientes con los cuerpos de agua superficiales ricos en oxígeno. El abundante H_2S contenido dentro de los vapores reaccionó con el oxígeno, disminuyendo el pH lo suficiente para alterar considerablemente la litología predominante en la

superficie. El cuarzo oqueroso (vuggy silica) cuya formación implica un pH menor a 2, es la mejor evidencia de este proceso. Por otra parte, los fluidos que entraron en contacto con las aguas superficiales se asocian a un sistema de baja sulfuración, ya que rasgos como las altas concentraciones de SiO_2 distribuidas ampliamente como alteración silícica por toda la superficie, con la predominancia de ópalo y cristobalita subordinada, sugieren condiciones de pH cercanas a la neutralidad (Henley y Ellis, 1983). Adicionalmente la presencia de buddingonita, un feldespato de amonio producto de la sustitución del

NH_4^+ por el K dentro de la adularia (Barker, 1974), confirma la naturaleza neutra de los fluidos profundos. Mientras tanto, el NH_4^+ junto con la abundancia de otros gases como el CH_4 y el H_2S detectados en el sistema geotermico de Acoculco, se asocian a condiciones de caracter reductor. La wairakita y la epidota cristalina detectadas por CFE dentro del sistema, son también de gran utilidad para entender la naturaleza de los fluidos, ya que se forman a partir de fluidos sódico-clorurados en condiciones que varían de neutras a ligeramente ácidas (Viggiano-Guerra et al., 2011).

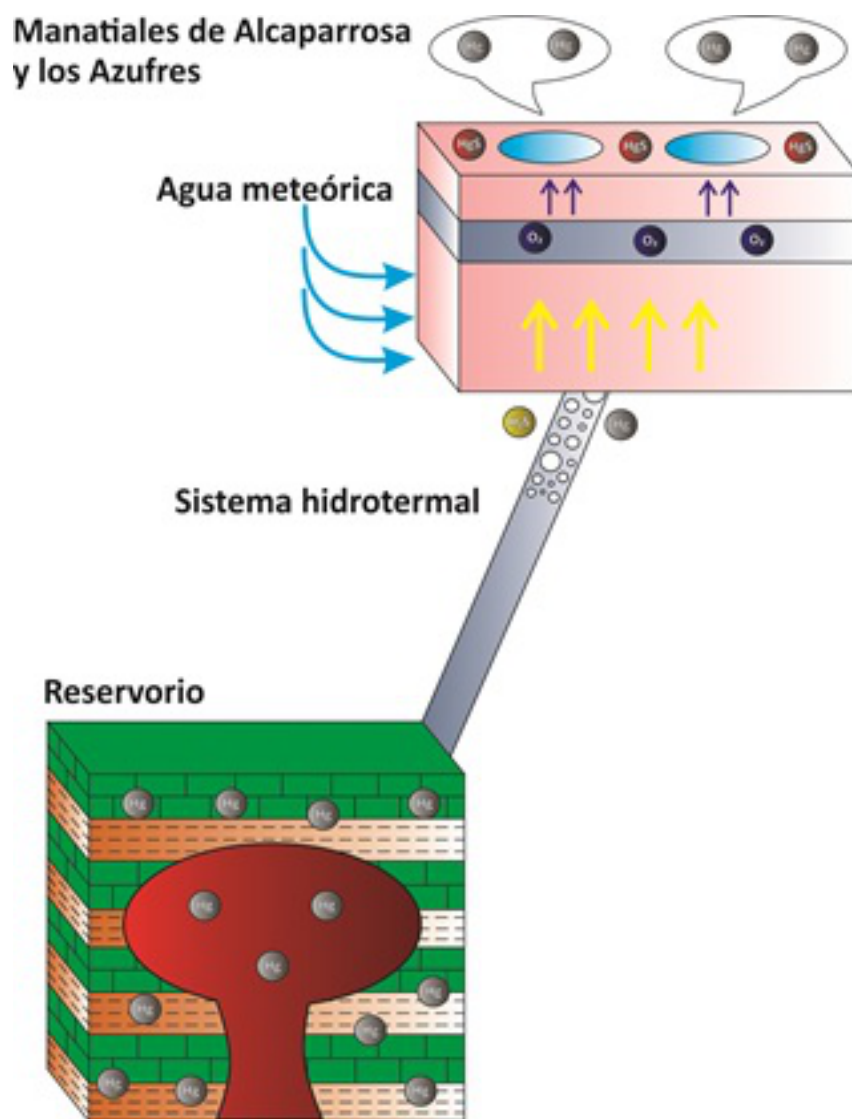
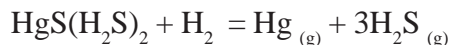


Figura 5.4. Modelo gráfico que explica el transporte del Hg desde su fuente hasta la superficie.

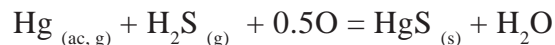
Bajo estas condiciones, el mercurio pudo haber sido transportado dentro de los fluidos profundos esencialmente como algún complejo de azufre (bisulfuros), considerando las altas concentraciones de este último elemento dentro del sistema. De acuerdo a Barnes et al. (1997), el complejo predominante bajo condiciones ligeramente ácidas a neutras es $\text{HgS}(\text{HS})^{-1}$, sin embargo otros autores como Varekamp y Buseck (1984) afirman que el Hg^0 acuoso es más abundante que el Hg^{2+} acuoso en sistemas de baja sulfuración. Por lo tanto, el mercurio podría haber viajado como cualquiera de estas dos especies químicas. Posteriormente cuando los volátiles se separaron del líquido a través de la ebullición, la mayor parte del mercurio elemental se incorporó a estas fases gaseosas, mientras que el mercurio ligado a complejos de azufre pudo haber sufrido un proceso de reducción para generar más mercurio elemental gaseoso, como lo propuesto por Christenson y Mroczek (2003) para algunos sistemas epitermales de baja sulfuración en Nueva Zelanda:



por lo tanto una reacción probable sería la siguiente:



Al acercarse a la superficie, el mercurio elemental gaseoso se oxidaría al entrar en contacto con los cuerpos de agua superficiales ricos en oxígeno, generándose Hg^{2+} , especie de Hg que puede reaccionar fácilmente con H_2S para formar HgS a través de las siguiente reacción.



En la actualidad, los análisis realizados por Quinto et al. (1995) el manantial de Agua Agria posee las concentraciones mas elevadas de Hg, con 0.9 ppm, cantidad suficiente para que se depositen minerales de Hg. Por otra parte, las concentraciones de Hg dentro de los manantiales restantes (Los Azufres, Alcaparrosa, Chignahuapan, Quetzalapa, etc) no fueron lo suficientemente elevadas para ser detectadas. La localidad de Agua Agria posee una temperatura de 31°C y se le relaciona con fluidos provenientes de un sistema hidrotermal profundo conectado con la secuencia calcárea. Estas características pueden explicar las concentraciones de Hg detectadas, sin embargo otros manantiales de características similares presentaron concentraciones más bajas. Las bajas concentraciones de Hg en los Azufres y Alcaparrosa podrian explicarse a través de su baja temperatura, ya que el mercurio suele no disolverse en cuerpos de agua fría, lo que provoca su escape en forma gaseosa.

Capítulo 6

Conclusiones



6.- Conclusiones

6.1.- Conclusiones y recomendaciones

Las concentraciones más altas de Hg en la superficie se encuentran asociadas principalmente a la alteración silícica, aquella que se encuentra asociada espacialmente a la alteración argílica avanzada y al proceso que dio origen a los steam-heated waters.

La presencia de mineralizaciones de Hg, puede indicar que en un pasado remoto los fluidos eran lo suficientemente enriquecidos en Hg para generar un depósito tipo hot-spring, cuya ausencia se puede explicarse a través de los procesos de erosión e intemperismo.

El número de muestras recolectadas para las alteraciones de tipo argílico, argílico avanzado y buddingtonita no son suficientes para determinar si este tipo de alteraciones hospedan grandes o bajas concentraciones de Hg, por lo tanto se recomienda la recolección de un mayor número de muestras.

Existen un conjunto de evidencias (anomalías de NH_4^+ , B y CO_2) que podrían relacionar las anomalías de Hg con la litología sedimentaria rica en carbono (Formación Guzmantla-Maltrata, Soyatal, Tamaulipas, etc).

Obtener los datos de pH y concentraciones de S más representativos del sistema hidrotermal profundo, para asegurar la especie química que transportó el Hg hacia la superficie.

Llevar a cabo un muestreo del suelo exclusivamente para caracterizar la distribución de las concentraciones de Hg a través de un mapa de isoconcentraciones, con la finalidad de conocer el

área de influencia del elemento. Asimismo, dicho muestreo podría revelar y confirmar la orientación de algunos sistemas estructurales dentro de la caldera de Acoculco.

Elaborar un estudio de difracción de rayos X y SWIR para dilucidar la presencia de otras especies minerales de Hg además del cinabrio, lo cual podría arrojar una pista acerca del medio de transporte del elemento a través de los fluidos hidrotermales. Asimismo, la caracterización de las especies de Hg gaseoso podría complementar dicho estudio con la finalidad de entender su naturaleza en la actualidad.

La falta de correlación del mercurio con las concentraciones de C se debe principalmente a los procesos de intemperismo y erosión, aunado a la volatilidad del mercurio.

Llevar a cabo un estudio con microsonda electrónica de barrido y/o isotópico para determinar si el cinabrio precipitó a partir de una fase líquida o gaseosa.

Medir las concentraciones de Hg dentro de las formaciones pertenecientes al CMPF, específicamente las que se encuentran debajo del complejo volcánico Tulancingo-Acoculco. Este estudio, podría corroborar que el Hg detectado en la superficie proviene de la litología y no de la desgasificación del magma.

Tomar muestras de gas de los manantiales fríos de los Azufres y Alcaparrosa, así como también de los manantiales calientes en Chignahuapan, Quetzalapa, Jicoloapa y el Rincón, con la finalidad de detectar las concentraciones de Hg gaseoso. Este muestreo podría confirmar la hipótesis de que las anomalías de Hg gaseoso registradas dentro de la caldera son de origen natural y no antrópico.

Referencias



Referencias

- Aguirre-Díaz, G., McDowell, F., 2000, Volcanic evolution of the Amealco caldera, central Mexico, en: Cenozoic tectonics and volcanism of Mexico: Boulder, CO, Geological Society of America, Special Paper, Vol. 334, p. 167-178
- Anguita, F., Verma, S.P., Marquez, A., Vasconcelos-F, M., López, I., Laurrentia, A., 2001, Circular features in the Trans-Mexican Volcanic Belt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Vol. 107(4), p. 265-274
- Bagnato, E., Allard, P., Parello, F., Aiuppa, A., Calabrese, S., Hammouya, G., 2009, Mercury gas emissions from la soufriere volcano guadeloupe island (lesser antilles), *Chemical geology*, Vol. 266, p. 267-268
- Bank, M.S., 2012, Mercury in the environment pattern and process, University of California, p. 9
- Barbier, E., 2002, Geothermal energy technology and current status: an overview, *Renewable and Sustainable energy reviews*, Vol. 6, p. 3-65
- Barker, D.S., 1964, Ammonium in alkali feldspars, *Am. Mineral*, Vol. 49, p. 852-858
- Barnes, H.L., 1997, *Geochemistry of Hydrothermal Ore Systems*, Geothermal Systems and Mercury Deposits, John Wiley and Sons Inc, New York, p. 699-731
- Baugh, W.M., Kruse, F.A., 1995, Quantitative remote sensing of ammonium minerals Cedar mountains, Esmeralda County, Nevada, En: *Summaries of the fifth annual JPL Air Earth Science Workshop*, p. 1
- Bertani, R., 2015, Geothermal power generation in the world 2010-2014, *Proceedings World Geothermal Congress, Australia*, p. 19-25
- Bessinger, B., 2005, The hydrothermal chemistry of gold, arsenic, antimony, mercury and silver, Report, Lawrence Berkeley National Laboratory. p. 33
- Borisenko, A.S., Obolenskiy, A.A., Naumov, E.A., 2005, Global tectonic settings and deep mantle control on Hg and Au-Hg deposits, en: *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*, Springer Berlin Heidelberg, p. 3-6
- Branney, M.J., 1995, Downsag and extensión at calderas: new perspectives on collapse geometries from ice-melt, mining, and volcanic subsidence, *Bulletin of Volcanology*, Vol. 57, p. 303-318
- Browne, P.R.L., 1978, Hydrothermal alteration in active geothermal fields, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, Vol. 6, p. 229-250.
- Camprubí, A., Albinson, T., 2006, Depósitos epitermales en México: actualización de su conocimiento y reclasificación empírica, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 58, 27-87.
- Canet, C., Arana, L., Gonzales-Partida, E., Prol-Ledesma, R., Franco, S., Villanueva-Estrada, R., Camprubí, A., Ramírez, G., López-Hernández, A., 2010, A statistics-based method for the short-wave infrared spectral analysis of altered rocks: An example from Acoculco Caldera, Eastern Trans-Mexican Volcanic Belt, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 105, p. 1-10
- Canet, C., Hernández-Cruz, B., Jiménez-Franco, A., Pi, T., Peláez, B., Villanueva-Estrada, R., Alfonso, P., Gonzales-Partida, E., Salinas, S., 2014, Combining ammonium mapping and short-wave infrared (SWIR) reflectance spectroscopy to constrain a model of hydrothermal alteration for Acoculco geothermal zone, Eastern México, *Geothermics*, Vol. 55, p. 154-165
- Carr, G.R., Wilmschurst, J.R., Ryall, W.R., 1984, Mercury as pathfinder in exploration geochemistry-case history studies, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 33, p. 353-354
- Castillo, C.M., 2015, Mapeo de lineamientos y alteraciones hidrotermales en sierra San Francisco Borja, B.C., Facultad de Ingeniería, UNAM, Tesis de Licenciatura, p. 17-21
- Castro-Díaz, J., 2011, Mexican mercury market report, Comission for environmental cooperation, Reporte, Canada, p. 13
- Christenson, B.W., Mroczek, E.K., 2003, Potential reaction pathways of Hg in some New Zealand hydrothermal environments, *Special publication-society of economic geologists*, Vol. 10, p. 111-132
- Clark, K.F., Fitch, D.C., 2013, Evolution of metallic deposits in time and space in Mexico, *Universidad de Texas, Estados Unidos*, p. 31-32
- Cobble, J.W., 1987, A theory on mercury in geothermal fluids Final report, Electric Power Research Institute (EPRI), p. 3-1 a 3-15
- Cole, J.W., Milner, D.M., Spinks K.D., 2005, Calderas and Caldera structures: a review, *Earth-Sciences Reviews*, Vol. 69(1), p. 1-26
- Cox, D.P., Singer, D.A., 1986, Mineral deposits models, *US Geological Survey Bulletin* 1693, p. 178-182
- De la Cruz, M.V., Castillo-Hernández, D., 1986, Estudio geológico de la zona geotérmica de la caldera de Acoculco, Puebla, CFE-GPG reporte interno, Vol.36(86), p. 23
- Demant, A., 1978, Características del Eje Neovolcánico Transmexicano y sus problemas de interpretación, *Revista Instituto de Geología*, Vol. 2, p. 172-187
- Dickerson, R.E., 1993, *Principios de Química* (tercera edición), España, Editorial Reverté, p. 337
- Ebdon, D., 1988, *Statistics in Geography*, Oxford, Basic Blackwell, p. 232
- Ellis, A.J., Mahon, W.A.J., 1977, *Chemistry and Geothermal Systems*, Academic Press, p. 32, 59-74
- Fein, J.B., William-Jones, A.E., 1997, The role of mercury organic interactions in the hydrothermal transport of mercury, *Economic Geology*, Vol. 92(1), p. 20-28
- Ferrari, L., Rosas-Elguera, J., 1999, Alkalic (ocean-island basalt type) and calc-alkalic volcanism in the Mexican volcanic belt: A case for plume-related magmatism and propagating rifting at an active margin?, *Comment, Geology*, Vol. 27, p. 1055-1056.

- Ferrari, L., Valencia-Moreno, M., Bryan, S., 2005, Magmatismo y tectónica en la Sierra Madre Occidental y su relación con la evolución de la margen occidental de Norteamérica, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 57(3), p. 343-378
- Fitzgerald, W.F., Lamborg, C.H., 2003, Geochemistry of mercury in the environment, *Treatise on geochemistry*, Vol.9, p. 107-148
- Fleischer, M., 1970, Summary of the literature on the inorganic geochemistry of mercury en: Mercury in the environment, Geological survey profesional paper, Vol. 713, p. 6-18
- Gallagher, D., 1952, Geology of quicksilver deposits of Canoas Zacatecas, Mexico, US Government printing office, p. 55
- Gama, V.R., Martínez, E.I., Cedillo, R.F., 1995, Informe geológico del pozo EAC-1, CFE-GPG reporte interno RG/HU/02/95, p. 26
- García-Estrada, G.H., 1995, Comentarios sobre el modelo gravimétrico en Acoculco, Puebla. CFE-GPG reporte interno GF-AC-009/95, p. 10
- García-Estrada, G.H., 2000, Gravimetria y magnetometria regional del proyecto de Acoculco, Puebla, CFE-GPG reporte interno DEX-ACO19/2000, p. 57
- Gavis, J., Ferguson, J.F., 1972, The cycling of mercury through the environment, Water Research Pergamon Press, Vol. 6, p. 989-1008
- Geyer, W.R., 2007, Dynamics and structural evolution of collapse calderas: A comparison between field evidence, analogue and mathematical models, Departament de Geodinàmica i Geofísica, Universitat de Barcelona, Tesis Doctoral, p. 20-24
- Godefroy, M., 2011, Silicatos de amonio como guías de prospección geotérmica: caso del campo de Acoculco, Estado de Puebla: México, Facultad de Ingeniería, UNAM, Tesis de licenciatura, p. 9, 45-1
- Goff, F., Janik, C.J., 2000, Geothermal systems en: Sigurdson H (Chief Ed) *Encyclopedia of Volcanoes*, Academic Press, p. 817-834.
- Gómez-Tuaena, A., Orozco-Esquivel, M.T., Ferrari, L., 2005, Petrogénesis ígnea de la faja volcánica transmexicana, *Boletín de la sociedad geológica mexicana*, Vol. 57(3), p. 227-283
- Gonzales-Partida, E., Perez-Zárate, D., Santoyo-Gutierrez, E., Gonzalez-Ruiz, L.E., Diaz-Carreño, E., Romero-Roja, M.C., Romero-Rojas, W., Guitierrez-Armendáriz, E., Vasquez-Ramírez, J., 2015, La energía geotermica en Mexico: algunos aspectos geologicos de los principals campos productores de energia en: XXIV Congreso Nacional de Geoquímica (Actas INAGEQ), Vol. 20, p. 53
- Gonzales-Ruiz, L., Gonzales-Partida, E., Monroy, V.H., Martínez, L., Pironon, J., Díaz-Carreño, H., Yañez-Davila, D., Rojas, W., Romero-Rojas, M., 2015, Distribución de anomalías geotérmicas en México: Una guía útil en la prospección geotérmica, *Revista internacional de la investigación e inovacion tecnológica*, p. 1-8
- Gray, J.E., 2003, *Geologic Studies of Mercury by U.S. Geological Survey*, Geological Survey (USGS), Vol. 1248, p. 1-41
- Gudmundsson, A., 2008, Magma-chamber geometry, fluid transport, local stresses and rock behaviour during collapse caldera formation, *Developments in Volcanology*, Vol. 10, p. 313-349
- Guilbert, J.M., Park Jr, C.F., 2007, *The geology of ore deposits*, Waveland press, p. 205
- Gupta, H., Sukanta, R., 2007, Geothermal Energy an alternative resource for the 21st century, Elsevier, p.53
- Gustin, M.S., 2002, Are mercury emissions from geologic sources significant? A status report, *Science of the total environment*, Vol. 304 (1), p. 153-167
- Hazen, R.M., Golden, J., Downs, R.T., Hystad, G., Grew, E.S., Azzolini, D., Sverjensky, D.A., 2012, Mercury (Hg) mineral evolution: a mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry and the emerging terrestrial biosphere, *America Mineralogist*, Vol. 97(7), p. 1013-1042
- Henley, R.W., Ellis, A.J., 1983, Geothermal Systems Ancient and Modern: A Geochemical Review, *Earth-Science Reviews*, Vol. 19(1), p. 1-50
- Herdianita, N.R., Priadi, B., 2008, Arsenic and Mercury Concentrations at Several Geothermal Systems in West Java, Indonesia, *Journal of mathematical and fundamental sciences*, Vol. 40(1), p. 1-14
- Hiriart, G., 2011, Evaluación de la Energía Geotérmica en México, Informe para el Banco Interamericano de Desarrollo y la Comisión Reguladora de Energía México, p. 37-41
- Hiriart, G., Gutierrez-Negrin, L.C., 2003, Main aspects of geothermal energy in Mexico, *Geothermics*, Vol. 32(4), p. 389-396
- Hochstein, M.P., Browne, P.R.L., 2000, Surface manifestations of geothermal systems with volcanic heat sources. en: Sigurdson, H (Chief Ed) *Encyclopedia of Volcanoes*, Academic Press, San Diego, p. 835-855
- Kagel, A., Bates, D., Gawell, K., 2007, *A Guide to Geothermal Energy and the Environment*, Geothermal Energy Association, Resumen Ejecutivo, Washington D.C, p. 1-58
- Krupp, R., 1988, Physicochemical aspects of mercury metallogenesis, *Chemical Geology*, Vol. 69(3), p. 345-356
- Kuznetsov, V.A., Obolenskiy, A.A., 1971, Genesis of mercury ore deposits and sources of the substance in the ores, *International Geology Review*, Vol. 13(4), p. 477-486
- Lagat, J., 2009, Hydrothermal alteration mineralogy in geothermal fields with case examples from olkaria domes geothermal field, kenya, *Unidted Nations University*. p. 19
- Lamborg, C.H., Fitzgerald, W.F., O'Donnell, J., Torgersen, T., 2002, A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with

- interhemispheric atmospheric gradients, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 66(7), p. 1105-1118.
- Lee R.G., 2008, Genesis of the el salvador porphyry copper deposit, Chile and distribution of epithermal alteration at Lassen peak, California, Oregon State University, Tesis Doctoral, p. 208
- León, J.L., 2007, Manual de Geotermia: Ciencias de la tierra e ingeniería en reservorios, p. 4-8
- Li, P., Feng, X.B., Qiu, G.L., Shang, L.H., Li, Z.G., 2009, Mercury pollution in Asia: a review of the contaminated sites, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 168(2), p. 591-601.
- Lindberg, S.A., Statton, W.J., 1998, Atmospheric mercury speciation: concentrations and behavior of reactive gaseous mercury in ambient air, *Environmental Science and Technology*, Vol. 32(1), p. 49-57
- Lindqvist, O., Rodhe, H., 1985, Atmospheric mercury- a review, *Tellus B*, Vol. 37(7), p. 136-159
- López-Hernández, A., 2009, Evolución volcánica del complejo Tulancingo-Acocolco y su sistema hidrotermal, Estados de Hidalgo y Puebla, México, Centro de Geociencias, UNAM, Tesis doctoral, p. 1-152
- López-Hernández, A., García-Estrada, G., Aguirre-Díaz, G., Gonzales-Partida, E., Palma-Guzmán, H., Quijano-León, J., 2009, Hydrothermal activity in the Tulancingo-Acocolco Caldera complex central México: Exploratory studies, *Geothermics*, Vol. 38(3), p. 279-293
- Lowell, R.P., Kolandaivelu, K., Rona, P.A., 2014, Hydrothermal Activity, Elsevier, p. 9
- Marowsky, G., Wedepohl, K.H., 1971, General trends in the behavior of Cd, Hg, Tl, and Bi in some major rock forming processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, p. 1255-1267
- Martínez, X. G., 2004, El mercurio como contaminante global, Universitat Autònoma de Barcelona, Memoria para aspirar al grado de Doctor en Química., p. 10-15
- Mason, R.P., Fitzgerald, W.F., Morel, F.M., 1994, The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(15), p. 3191-3198.
- Matek, B., 2015, 2015 Annual U.S. and global geothermal power production report, Geothermal Energy Association, p. 4
- Meyer, C., Hemley, J.J., 1967, Wall rock alteration en: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, H.L. Barnes, New York, p. 166-235.
- Misra, K.C., 2000, *Understanding Mineral Deposits, Formation of Mineral Deposits*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, p. 58,74
- Molina, C.I., Gibon, F.M., Sánchez, Y., Achá, D., Benefice, E., Guimaraes, D., 2010, Implicancia ambiental del mercurio en ecosistemas acuáticos de la Amazonia: Situación de Bolivia, *Revista Virtual REDESMA*, Vol. 4(2), p. 26-41
- Nakagawa, R., 1998, Estimation of Mercury Emissions From Geothermal Activity in Japan, *Chemosphere*, Vol.38, p. 1867-1871
- Navarro-Flores, A., Martínez-Frías, J., Font, X., Viladevall, M., 2000, Modelling of modern mercury vapor transport in an ancient hydrothermal system: environmental and geochemical implications, *Applied geochemistry*, Vol. 15(3), p. 281-294.
- Nevada Bureau of Mines and Geology, 1998, Mineral and energy resource assessment of the Nellis Air Force Range, US Air Force Air Combat Command, Clark, Lincoln and Nye Counties, Nevada.
- Nicholson, K., 1993, *Geothermal Fluids, Chemistry and Exploration Techniques*, Springer Verlag, United Kingdom, p. 24
- Obolenskiy, A.A., Gushchina, L.V., Borisenko, A.S., 2006, Physicochemical models for ore formation processes at mercury deposits, *Russian Geology and Geophysics*, Vol. 47(12), p. 1344-1359
- Olivero, S., Signorelli, G., 1974, Relationship between recent volcanism and metallogenesis in the Mt. Amiata volcanic area, central italy: On the possible mechanism of mobilization of mercury by hydrothermal fluids, *Bulletin of Volcanology*, Vol. 38(3), p. 911-928
- Ozerova, N.A., 1996, Mercury in geological systems, en: *Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, Springer, Netherlands, p. 466
- Palma-Guzmán, S.H., 1987, Estudio geoelectrico en la zona geotérmica de la Alcaparrosa-Los Azufres (Acocolco), Puebla, Interpretacion cualitativa, CFE-GPG reporte interno 16/87, p. 12
- Palma-Guzmán, S.H., 1995, Análisis geoelectrico para la ubicación de pozos exploratorios en el área geotérmica de Acocolco, Puebla, CFE-GPG reporte interno GF-AC-021/95, p. 21
- Pardo, M., Suarez, G., 1993, Steep subduction geometry of the Rivera plate beneath the Jalisco Block in western Mexico, *Geophysical Research Letters*, Vol. 20, p. 2391-2394
- Pardo, M., Suarez, G., 1995, Shape of the subducted Rivera and Cocos plate in southern Mexico: Seismic and tectonic implications, *Journal of Geophysical Research*, Vol. 100, p. 12357-12373
- Peiffer, L., Romero, R.B., Perez-Zarate, D., Guevara, M., Snatoyo-Gutiérrez, E., 2014, Geochemical exploration of a promissory Enhanced Geothermal System (EGS): the Acocolco caldera Mexico, EGU General Assembly Conference Abstracts, Vol. 16, p. 3176.
- Peláez-Pavón, B., 2014, Análisis físico-geográfico de la caldera de Acocolco, Puebla: México, Facultad de Filosofía y Letras, UNAM. Tesis de Licenciatura, p. 87-92
- Pirajno, F., 2010, *Hydrothermal Processes and Mineral Systems*, Springer, Australia, p. 74, 84, 494
- Pohl, W.L., 2011, *Economic geology, principles and practice*, John Wiley and Sons, p. 239
- Polak, B.G., Prasalov, E.M., Kononov, V.I., Verkovsky, A.B., González, A., Templos, L.A., Espíndola, J.M.,

- Arellano, J.M., Mañón, A., 1982, Isotopic composition and con-centration of inert gases in Mexican hydrothermal systems (genetic and applied aspects), *Geofís. Int.*, Vol.21, p. 193–227
- Polster, W., Barnes, H.L., 1994, Comparative hydrodynamic and thermal characteristics of sedimentary basins and geothermal systems in sediment-filled rift valleys: In: *Basin Compartments and Seals*, P.Ortoleva (ed), Am. Assoc. Petrol. Geol, Mem.61, p. 437-457.
- Pulido, C.L., Armenta, M.F., Silva, G.R., 2011, Caracterización de un yacimiento de roca seca caliente en la zona geotérmica de Acoculco, Pue, *Geotermia*, Vol. 24(1), p. 59-69
- Quinto, A., Santoyo, E., Torres, V., Gonzáles, E., Castillo, H.D., 1995, Estudio geoquímico-ambiental de los efluentes naturales producidos en la zona geotérmica de Acoculco, Puebla, *Ingeniería hidráulica en México*, Vol. 10(3), p. 21-27
- Roche, O., Druit, T.H., 2001, Onset of caldera collapse during ignimbrite eruptions, *Earth and Planetary Science Letters*, Vol. 191, p. 191
- Ryatuba J.J., 2002, Mercury Geoenvironmental Models en: *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types*, U.S. Geological Survey Open-File Report 02-195, p. 161-175
- Ryatuba, J.J., 2003, Mercury from mineral deposits and potential environmental impact, *Environmental Geology*, Vol. 43(3), p. 326-338
- Rychavog, S.N., Nuzhdaev, A.A., Stepanov, I.I., 2009, Behaviour of Mercury in the supergene zone of geothermal deposits, *Southern Kamchatka, Geochemistry international*, Vol. 47, p. 504
- Santoyo, E., 2011, Geotermia: energía renovable inagotable del futuro, en: *XXI Congreso Nacional de Geoquímica (Actas INAGEQ)*, Vol. 17(1), p. 1-20
- Saupé, F., 1997, Genesis of mercury deposits, *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (20-A), p. 7-12
- Scharek, P., Bartha, A., Bertalan, E., 2012, Determination of total Hg contents of soils and sediments in the Geological and Geophysical Institute of Hungary, (MFGI): In *Environmental influences of mercury ore processing, case studies selected at Slovenian, Mexican, Hungarian group meeting in Idrija in July 2012*, p. 75
- Schlüter, K., 2000, Review: evaporation of mercury from soils. An integration and synthesis of current knowledge, *Environmental geology*, Vol. 39(3-4), p. 249-271
- Schroeder, W.H., Munthe, J., 1998, Atmospheric mercury an overview, *Atmospheric Environment*, Vol. 32, p. 809-822
- Selin, N.E., 2009, Global biogeochemical cycling of mercury: a review, *Annual review of Environment and Resources*, Vol.43, p. 44-54
- Smirnov, V.I., 1982, *Geología de yacimientos minerales*, Editorial Mir. Moscú, p. 234-236
- Smith, N.C., Kelser, E.S., Klaue, B., Blum, J.D., 2005, Mercury isotope fractionation in fossil hydrothermal systems, *Geology*, Vol. 33, p. 825-828.
- Stein, E.D., Cohen, Y., Winer, A.M., 1996, Environmental distribution and Transformation of mercury compounds, *Critical reviews in environmental Science and Technology*, Vol. 26(1), p. 1-43
- Taylor, R., 2010, *Ore textures: recognition and interpretation*, Springer Science and Business Media, Queensland, Australia, p.56
- Téllez, A.T., 2013, Metodología para la extracción y cuantificación de amonio en alteraciones hidrotermales de la caldera de Acoculco, Hidalgo-Puebla, área académica de ciencias de la tierra y materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH), Tesis de licenciatura, p. 26-29, 103-105
- Thompson, A.J.B., Thompson J.F.H., 1996, *Atlas of Alteration A field and petrographic guide to hydrothermal alteration minerals: Canada*, Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, p. 3
- Traver, A.G., 2007, Dynamics and structural evolution of collapse calderas: A comparison between field evidence analogue and mathematical models, *Universitat de Barcelona, Tesis Doctoral*, p. 1-55
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H., 1961, Distribution of the elements in osme major units of the earth's crust, *Bull. Geolo. Soc. Am*, Vol. 72, p. 175-192
- Urrutia-Fucugauchi, J., Böhnell, H., 1987, Tectonic interpretation of the Trans-Mexican Volcanic Belt, *Tectonophysics*, Vol. 138, p. 319-323
- Urrutia-Fucugauchi, J., Del Castillo, L., 1977, Un modelo del Eje Volcánico Mexicano, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 38, p. 18-28
- Varekamp, J.C., Buseck, P.R., 1983, The speciation of mercury in hydrothermal systems with applications to ore deposition, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 48, p. 177-185
- Varshal, G.M., Sobolev, G.A., Barsukov, V.L., Koltsov, A.V., Kostin, B.I., Kudinova, T.F., Stakheyev, Yu.I., Tretyakova, S.P., 1984, Separation of volatile components from rocks under mechanical loading as the source of hydrogeochemical anomalies preceding earthquakes, pure and applied geophysics, Vol. 122(2-4), p. 463-477.
- Vassallo, L.F., 2008, *Yacimientos Minerales Metálicos*, Centro de Geociencias, UNAM, p. 87-88.
- Venegas-Salgado, S., Maciel-Flores, R., Herrera-Franco, J., 1985, Recursos geotérmicos en la Faja Volcánica Mexicana, *Geofis Int.*, Volumen Especial sobre el cinturón volcánico mexicano- parte 1, Vol. 24, p. 97-157
- Verma, S.P., 2001, Geochemical evidence for a lithospheric source for magmas from Acoculco caldera, Eastern Mexican Volcanic Belt, *International Geology Review*, Vol. 43(1), p. 31-51

- Verma, S.P., 2005, Estadística Básica para el Manejo de Datos Experimentales: Aplicación en la Geoquímica (Geoquimiometría). Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., p. 107
- Viggiano-Guerra, J.C., Flores-Armenta. M., Ramírez, G.R., 2011, Evolución del Sistema geotérmico de Acolulco, Pue., México: un estudio con base en estudios petrográficos del pozo EAC-2 y en otras consideraciones, Geotermia, Vol. 24(1), p. 14-24
- Watters, R.J., Delahaut, W.D., 1995, Effect of argillic alteration on rock mass stability Geological Society of America, Reviews in Engineering Geology, Vol.10, p. 139-150
- Wedepohl, K.H., 1995, The composition of the continental crust, Geochimica et Cosmochimica, Vol. 59, p. 1217-1232
- White, D.E., 1981, Active geothermal systems and hydrothermal ore deposits, Econ. Geol., 75th Anniv, Vol., 392-423
- White, D.E., Hinkle, M.E., Barnes, I., 1970, Mercury contents of natural thermal and mineral fluids en: Mercury in the environment, Geological survey profesional paper. Vol. 713, p. 25-28
- Wohletz, K., Heiken, G., 1992, Volcanology and geothermal energy, University of California Press, Berkeley California, EUA, p. 130

