

1.-Introducción y Antecedentes

1.1 Objetivos

Proponer criterios de exploración para detectar actividad hidrotermal con fines de ubicar campos geotérmicos activos mediante la caracterización de dos fases minerales de amonio (NH_4^+), buddingtonita y tobelita, a través de distintas metodologías, tales como espectroscopia de infrarrojo y difracción de rayos X.

Usar a dichas fases como indicadores cualitativos térmicos y de circulación de fluidos hidrotermales en el campo geotérmico prospectivo de Acoculco, Puebla.

Contextualizar la presencia de dichas fases dentro del marco geológico local y proponer una hipótesis sobre su origen.

1.2 Localización del área de estudio

La caldera de Acoculco se localiza a 130 km al NE de la Ciudad de México, dentro del Estado de Puebla, municipio de Chignahuapan. Se localiza en la provincia fisiográfica definida como el Eje Neovolcánico Transmexicano **ENT** (Lugo-Hubp, 1990), la cual se caracteriza por vulcanismo del Mioceno al reciente asociado a la subducción de la Placa de Cocos debajo de la Placa Norte-Americana (Ferrari *et al.*, 1999). En la figura 1 se muestra la geometría y localización de la caldera junto con las unidades litológicas que afloran en el área.

1.3 Marco Geológico

La estructura semicircular de 13 km de diámetro que comprende la Caldera de Acoculco se encuentra circundada por otra caldera mayor, de 34 km de diámetro, conocida como la Caldera de Tulancingo. Por ello se habla de un sistema anidado de calderas conocido como Tulancingo-Acoculco (Lopez-Hernandez *et al.*, 2006). Esta localidad constituye un proyecto de un campo geotérmico debido principalmente a la presencia de manifestaciones de actividad hidrotermal. Es por ello que *Comisión Federal de Electricidad* (CFE) comienza las labores de exploración en 1986 y en el año de 1994 decide perforar el pozo EAC-1, que a la profundidad de 1600 m registra temperaturas de 307° C, lo que pone a este campo en una posición atractiva para su futura producción.

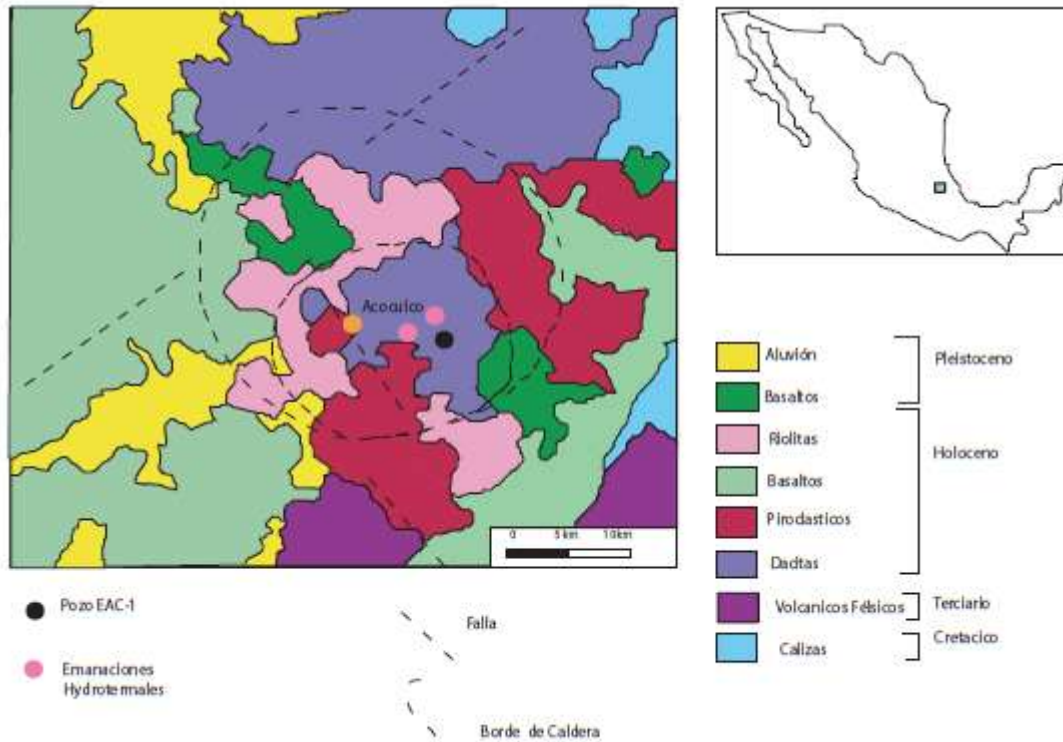


Fig. 1 Localización y mapa geológico simplificado del área de estudio (modificado de López-Hernández et al., 2009 y Canet et al., 2010). Se observa la posición relativa de las unidades litológicas y las estructuras mayores, como son las fallas inferidas por métodos geofísicos (López-Hernández et al., 2009), así como las calderas anidadas de Tulancingo (externa) y de Acapulco (interna).

1.3.1 Secuencia volcánica de Acapulco

El área de Acapulco comprende una secuencia de rocas magmáticas pliocénicas (3 Ma) a Holocénicas que sobreyacen un basamento sedimentario del Cretácico. Las series sedimentarias del basamento consisten, de base a cima, en las siguientes unidades: (a) Formación Tamaulipas Superior e Inferior (Barremiano y Albiano-Cenomaniano, respectivamente), las cuales constan de calcarenitas y calcilutitas, con espesores aproximados de 100 y 150 m, respectivamente, (b) Caliza Orizaba (Albiano-Cenomaniano), que es un cuerpo carbonatado arrecifal de extensión limitada y geometría irregular, con un espesor que varía entre los 350 a 400 m, (c) Formación Guzmantla-Maltrata (Cenomaniano-Conaciaco), que consta de una unidad de calcarenitas con calizas arcillosas e intercalaciones de margas y lutitas arenosas, con espesores que varían entre 50 y 70m

(Morales y Garduño, 1984); esta última es rica en materia orgánica y probablemente haya servido como una fuente potencial de amonio.

Por encima de estas rocas yace discordantemente una secuencia volcánica de aproximadamente 900 m de potencia que se encuentra íntimamente relacionada a la formación de las calderas, localmente cubierta por depósitos aluviales. La totalidad de dicha secuencia fue cortada por el sondeo exploratorio EAC-1.

Se describen a continuación los episodios magmáticos por orden cronológico, de acuerdo a estudios petrológicos, volcanológicos y dataciones por K-Ar realizadas por López-Hernández *et al.* (2004).

El primer episodio volcánico que forma parte de la secuencia de la caldera de Acoculco fue la expulsión de lavas riodácicas (Riodacita Las Minas). Este vulcanismo, junto con la expulsión de flujos piroclásticos (Ignimbrita Los Azufres), causó el colapso de la Caldera de Tulancingo hace 3 Ma. Al mismo tiempo, al norte de la caldera se acumularon flujos de lavas andesíticas y se emplazaron domos de composición dacítica a riolítica, mismos que no se detectaron en el pozo EAC-1 por su extensión limitada. La secuencia que evidencia el primer episodio volcánico cuenta con un espesor de 600 m.

La actividad volcánica se interrumpió durante un lapso aproximado de 1 Ma y los procesos erosivos denudaron parte de las rocas volcánicas de la caldera de Acoculco, dejando así depósitos continentales, de tipo aluvial y lacustre.

La primera manifestación de magmatismo posterior a este cese produjo las siguientes unidades: (a) Riolita Tres Cabezas, (b) Dacita Cruz Colorada, (c) Basalto Cuautelolulco, y (d) Ignimbrita Acoculco. La edad de estas unidades va de los 1.8 a los 0.24 Ma. Toda la secuencia se encuentra relacionada íntimamente con el colapso de la caldera de Acoculco, y en términos generales se puede describir como una secuencia de aproximadamente 300 m de espesor que se compone de derrames de lavas félsicas a máficas y flujos piroclásticos (López-Hernández *et al.*, 2004).

1.3.2. Interés geotérmico

La reciente actividad magmática (Plioceno-Pleistoceno) de Acoculco se manifiesta hoy en día en forma de emanaciones de aguas ácidas ricas en (SO_4^{-2}) con temperaturas de 12° a 25° C, y con burbujeo de gases, como son CO_2 , N_2 , He, CH_4 y Ar, que han motivado la exploración geotérmica en la caldera, e incluso han servido como guías para situar los sondeos. Sin embargo, no hay evidencias superficiales de las fallas o fracturas que controlen el ascenso de dichas emanaciones. Según López y Castillo (1997) la permeabilidad en las rocas de la caldera se encuentra determinada por fallas sepultadas con orientaciones NO-SE y NE-SO, de edad posterior al plegamiento de la Sierra Madre Oriental, mismas que permitieron el ascenso del magma para formar las estructuras volcánicas que hoy conforman la Caldera de Tulancingo-Acoculco. El trazado de estas fallas regionales se ha inferido mediante la interpretación de mapas gravimétricos de anomalías de Bouger tratados por segunda derivada vertical y estudios de magnometría aérea (López y Castillo, 1997).

A pesar de los estudios realizados en la zona y de algunos resultados positivos, su capacidad productora es aún cuestionable, principalmente por la falta de permeabilidad, provocada entre otros aspecto por los cambios de pH en los fluidos del campo que generan una precipitación de minerales secundarios (zeolitas, illita, caolinita, esmectitas y cuarzo). Valuar la efectividad del sistema como yacimiento dependerá de encontrar sistemas de fallas o fracturas bien definidos que controlen la permeabilidad y de encontrar intervalos de pH estable que no precipiten minerales secundarios.

El sistema hidrotermal se puede dividir, según las alteraciones observadas en los sondeos en: (a) un skarn cálcico asociado a una intrusión granítica del Cretácico, hallado aproximadamente a 1,600 m de profundidad en el pozo EAC-1, con una alteración de epidota-calcita-clorita, y (b) una parte somera, con alteración argílica pervasiva, que alberga al sistema hidrotermal activo y se sitúa desde los 300 m de profundidad hasta la superficie, con una asociación de tobelita-buddingtonita-caolinita-esmectita (Canet *et al.*, 2010).

Los estudio microtermométricos de inclusiones fluidas realizados por González-Partida (2004) y López-Hernández *et al.* (2006) en cristales de calcita y cuarzo neoformados sugieren que el intervalo productivo se presenta a partir de la profundidad del skarn, con un gradiente promedio de 0.11°C/m y una temperatura de fondo de 307° C (López-Hernández *et al.*, 2006).

En la tabla 1 se observa el aumento de la temperatura de homogenización con la profundidad, lo que coloca a los últimos 900 m como un intervalo productivo (de 1100 a 2000 m). Además el cambio en la salinidad del sistema refleja la existencia de dos

salmueras diferentes, una asociada al fenómeno de skarnificación (en 1400 y 2000 m), y la segunda asociada a un proceso hidrotermal somero (de 0 a 1400 m).

Tabla 1. Resumen del estudio microtermométrico de inclusiones fluidas realizado por González-Partida (2008) en muestras del pozo de exploración EAC-1 (ubicación el Fig. 1).

Profundidad (m)	Mineral	Th (°C)		Salinidad (% Eq. NaCl)	Fases
		rango	Promedio		
100	Ca	103-131	113	-	L+V
200	Ca	141-152	145	-	L+V
400	Ca	122-170	144	1.57	L+V
501	Qz	150-180	166	1.23	L+V
605	Qz	147-152	149	1.05	L+V
701	Qz	145-153	149	1.23	L+V
710	Ca	153-166	155	1.23	L+V
801	Qz	134-158	152	1.23	L+V
803	Ca	139-258	201	0.18	L+V
901	Qz	160-188	174	1.74	L+V
1100	Ca	214-217	215	0.18	L+V
1110	Ca	189-220	208	2.2	L+V
1201	Qz	190-230	210	1.7	L+V
1400	Ca	205-250	223	16	L+V
1401	Ca	202-227	219	16.9	L+V
1500	Ca	216-236	226	16.9	L+V
1500	Ca	245-255	250	3.5	L+V
1600	Ca	240-268	252	16.6	L+V
1605	Qz	280-305	286	6.4	L+V
1690	Qz	260-308	282	7.8	L+V
1700	Qz	270-303	284	0.35	L+V
1801	Qz	280-289	283	0.71	L+V
2000	Qz	270-335	307	3.0	S+L+V

Abreviaturas: Th, Temperatura de homogenización; L, Líquido; V, Vapor; S, Sólido; Minerales: Ca, calcita; Qz, cuarzo.

Así pues, los estudios de inclusiones fluidas realizados en el pozo EAC-1 permitieron diferenciar un sistema geotérmico relativamente somero y un sistema de skarn profundo,

con salinidades de 0.76-7 % y temperaturas de homogenización de 250-286° C para el primero, y de 17-36 % y de 250-307° C para el segundo (González-Partida, 2008).

1.4 Mineralogía de la Buddingtonita y La Tobelita

La buddingtonita y la tobelita son silicatos que contienen en su estructura cristalina iones de amonio (NH_4^+), los cuales remplazan a cationes monovalentes de gran radio iónico, como el potasio y el sodio, en series isomorfas con feldespato potásico e illita, respectivamente. Típicamente el amonio se relaciona directamente con materia orgánica en rocas como lutitas ricas en aceite (biopelitas y pizarras bituminosas) y en formaciones con carbón; sin embargo, también es posible encontrar fases minerales ricas en amonio en rocas ígneas y metamórficas (Krhon *et al.*, 1993).

El origen de las fases minerales caracterizadas en este estudio está relacionado a la alteración provocada por un fluido hidrotermal ascendente, a temperatura relativamente elevada (150° a 200°C), que afecta a las rocas volcánicas predominantemente ácidas de la secuencia de la caldera de Acoculco. El origen del amonio se halla en la secuencia sedimentaria mesozoica, del basamento, las cuales incluyen series muy ricas en materia orgánica de la Formación Guzmantla-Maltrata (Canet *et al.*, 2010).

1.4.1. Buddingtonita

La buddingtonita $(\text{NH}_4)\text{AlSi}_3\text{O}_8$ es un feldespato de amonio anhidro, donde ha ocurrido una sustitución total del ión amonio por el potasio (Erd *et al.*, 1965). La localidad tipo se encuentra en la mina de Sulfur Bank, en California, al oeste de los Estados Unidos. Este mineral debe su nombre al petrólogo estadounidense Arthur Francis Buddington.

Existen otras localidades, como las minas de McLaughlin e Ivanhoe, también en California, EUA (Krohn *et al.*, 1993). De acuerdo con estudios de microscopía electrónica, en dichas localidades la buddingtonita es un producto tardío en la secuencia de mineralización, e incluso manifiesta varios periodos de disolución y recristalización (Altaner *et al.*, 1988).

1.4.2. Tobelita

La tobelita $(\text{NH}_4)\text{Al}_2(\text{Si}_3,\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ corresponde cristaloquímicamente a una illita en la que el potasio ha sido reemplazado totalmente por amonio. Este mineral arcilloso fue

reportado por primera vez en Japón en un banco de materiales para alfarería en la localidad de Ohgidani. Posteriormente fue hallado en Tobe, localidad de la que deriva su nombre, donde se halla en tobas riolíticas y en andesitas con biotita, alteradas por la acción de fluidos hidrotermales (Sucha *et al.*, 1998). Existen, además, otras localidades de illitas amónicas en el Oeste de los Cárpatos, en Rumania (Sucha *et al.*, 1994), el yacimiento Pan de Azúcar, en Argentina (Godeas *et al.*, 2006), y las minas de Au-Hg de Ivanhoe y McLaughlin en California, EUA (Krhon *et al.*, 1993).

La tobellita también se encuentra en algunas rocas sedimentarias, principalmente en lutitas carbonosas. En las cuencas de Santa María y San Joaquín, en California, EUA, se han reportado illitas amónicas asociadas a la maduración de materia orgánica en lutitas, a temperaturas de $\sim 200^\circ\text{C}$ (Compton *et al.*, 1991). Por otra parte, en las metapelitas de la Cuenca carbonífera del Douro-Beira, en el norte de Portugal, se reportan illitas con contenidos de amonio que varían de un 0.4-0.95 wt. % (Nieto, 2002).

1.4.3 Criterios de Identificación

Tanto la buddingtonita como la tobellita se encuentran en muestras de grano fino y sus propiedades ópticas no ayudan a distinguirlas de otros silicatos. Es por ello que en este trabajo se resalta la importancia de técnicas como la espectroscopia de infrarrojo y la difracción de rayos X como herramientas vitales en la identificación y caracterización de estos silicatos.

Debido a estas dificultades la identificación de ambos silicatos se restringe principalmente a ensayos realizados con espectrómetros que trabajan en la región del infrarrojo (con longitudes de onda de 0.78 a 100 μm) y a la difracción de rayos X. La espectrometría de infrarrojo ha probado ser altamente efectiva ya que con tan sólo irradiar la muestra con un haz de luz infrarroja y esperar unos segundos se puede obtener un espectro de reflexión que permite identificar a la fase en cuestión, sin ninguna clase de preparación previa. Por otra parte, la difracción de rayos X permite detectar cambios en la estructura cristalina derivados del enriquecimiento en el ión amonio, con lo que se permite identificar a la fase, y además, si la pureza de la muestra lo permite, hacer una semi-cuantificación de su composición química (Sucha *et al.*, 1994 y Erd *et al.*, 1965).

Algunos criterios para la identificación de la tobellita o illita amónica (dependiendo del contenido de amonio) propuestos por Juster *et al.* (1987), basados en diversas técnicas analíticas se resumen en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Criterios experimentales y analíticos para la identificación de la tobelita (Juster *et al.*, 1987). Las bandas se refieren a la longitud de onda en el espectro del infrarrojo (Ostrooumov, 2007).

Técnica	Criterio
Difracción de Rayos X (DRX)	Espaciado basal de 10.15Å
	Relación (I ₀₀₁ :I ₀₀₂ :I ₀₀₃ =4:1:1)
Espectrometría de Infrarrojo (SWIR)	Bandas en (1430, y 3000-3400 cm ⁻¹)
Análisis Térmico Diferencial (ATD)	Liberación de amonio*

*La liberación de amonio por calentamiento está en un rango de 500 a 650° C, dependiendo la cristalinidad (Higashi, 1982 y Tomita, 1990).

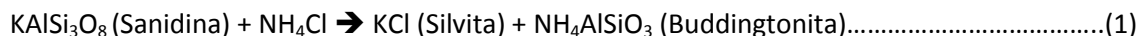
La identificación de la buddingtonita se realiza a partir de análisis de difracción y de espectrometría de infrarrojo (Canet *et al.*, 2010). Erd *et al.* (1965) reportan cambios en los patrones de difracción en los picos de la buddingtonita, siendo el d₁₀₁ el más característico, variando de 4.33Å para la buddingtonita a 4.24Å para la sanidina (feldespato potásico). Por otra parte, la respuesta del par N-H en el infrarrojo confirman el contenido de este ión (Thompson, 1999).

1.4.4 Condiciones de Estabilidad y Ambientes Geológicos

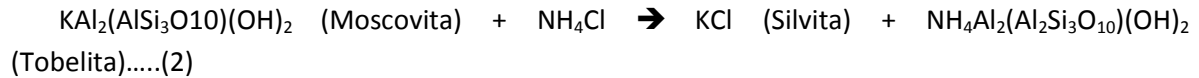
La temperatura a la que se reporta la cristalización de la tobelita en muestras preparadas sintéticamente es de 300°C en análisis realizados por Sucha (1998). Por otra parte, en el campo de Ohaaki en Nueva Zelanda la tobelita y la buddingtonita fueron reportadas en las partes más someras del sistema, asociadas a isotermas entre 200° y 250°C (Yang *et al.*, 2001). Nieto (2002) describió illitas amónicas y potásicas en metapelitas con bajo grado de metamorfismo, a temperaturas de ~300° C, según datos de reflectancia de vitrinita en carbón asociado a dichos sedimentos.

Las condiciones químicas en las que cristalizan dichas fases son variables, habiéndose reportado illitas amónicas en depósitos sedimentarios exhalativos con condiciones reductoras en Yukón, Canadá (Williams *et al.*, 1987). En sistemas hidrotermales las asociaciones con alunita amónica sugieren un ambiente ácido con circulación de fluidos hidrotermales (Krhon *et al.*, 1993).

Hovis *et al.* (2004) establecieron las entalpías de formación de la buddingtonita y la tobelita, usando estándares y midiendo la entalpía de las reacciones con calorimetría de solución.



$$H_{\text{bdd}} = 562-566(\text{kJ/mol})$$



$$H_{\text{Tob}} = 896-904(\text{kJ/mol})$$

Las entalpias se obtienen de las reacciones (1) y (2) con la ecuación:

$$\Delta H = H_{\text{Productos}} - H_{\text{Reactivos}}$$

Para todos los ambientes geológicos, en ambos silicatos hay una relación con fluidos corticales enriquecidos en amonio, el cual a su vez está relacionado directa o indirectamente con materia orgánica. La movilización del amonio puede ser por fluidos diagenéticos, metamórficos o hidrotermales (Beate *et al.*, 2005).

Tabla 3. Propiedades cristalográficas, físicas y ópticas de los silicatos de amonio estudiados en la Caldera de Acoculco: tobelita y buddingtonita (Mineral Data Publishing, Version 2.1, 2001) y (www.webmineral.com).

Buddingtonita	Tobelita
<i>Sistema cristalino y Grupo de simetría</i>	
Monoclínico, 2 o 2/m	Monoclínico, 2/m
<i>Fórmula química</i>	
$(\text{NH}_4, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	$(\text{NH}_4, \text{K})\text{Al}_2(\text{Si}_3, \text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
<i>Principales reflexiones en DRX</i>	
3.81 Å (100%), 6.52 Å (95%), 3.38 Å (70%), 3.23 Å (70%), 4.33 Å (65%), 3.26 Å (60%), 3.01 Å (40%)	10.24 Å (100%), 5.12 Å (70%), 4.486 Å (70%)
Propiedades Físicas	
<i>Densidad (g/cm³)</i>	
2.32-2.39	2.58
<i>Dureza</i>	
4	2
<i>Color</i>	
Incoloro	Verde amarillento, blanco perlado
<i>Crucero</i>	
Bueno en 001 y 010	Excelente en 001
<i>Raya</i>	
Gris claro y amarilla en ocasiones	Blanca
Propiedades ópticas	
<i>Índices de Refracción</i>	
$\alpha=1.530 \beta=1.531 \gamma=1.534$	$\alpha=1.555-1.560 \beta=1.575-1.587 \gamma=1.581-1.595$
<i>Signo Óptico</i>	
Biáxico (+)	Biáxico (-)