

## 2.- Metodología

### 2.1. Naturaleza de las muestras y observaciones macroscópicas

Las muestras estudiadas proceden en su totalidad del pozo exploratorio EAC-1, realizado por la CFE en el centro de la Caldera de Acoculco (Fig. 1). Consisten en núcleos de roca partidos por la mitad y esquirlas.

En lo que se refiere a las esquirlas, no fue posible hacer ninguna aseveración concreta de la litología, ya que muchas de ellas se encuentran muy alteradas y se presentan en fracciones muy finas con tamaños de grano de hasta 5 mm, generalmente menores a 1 mm. En algunas de ellas se distinguen granos incoloros y de brillo vítreo, siendo de calcita y cuarzo principalmente, y algunos de brillo metálico, posiblemente pirita.

De lo observado en muestra de mano se determinaron las litologías y minerales de alteración en los núcleos, aunque en muchos casos con mucha incertidumbre. Por orden de profundidad creciente se encontró una secuencia de tobas subyacidas por una riolita y por debajo de estas rocas existe una secuencia de un skarn muy silicificado, con un mármol de textura granular y un granitoide con hornblenda (Tabla, 4).

**Tabla 4.** Descripción macroscópica de muestras de núcleos de la columna cortada por el pozo EAC-1. Entre ellas, las muestras que se han seleccionado para este estudio por su contenido en silicatos de amonio son: EAC-1-N1, EAC-1-N2 y EAC-1-N3.

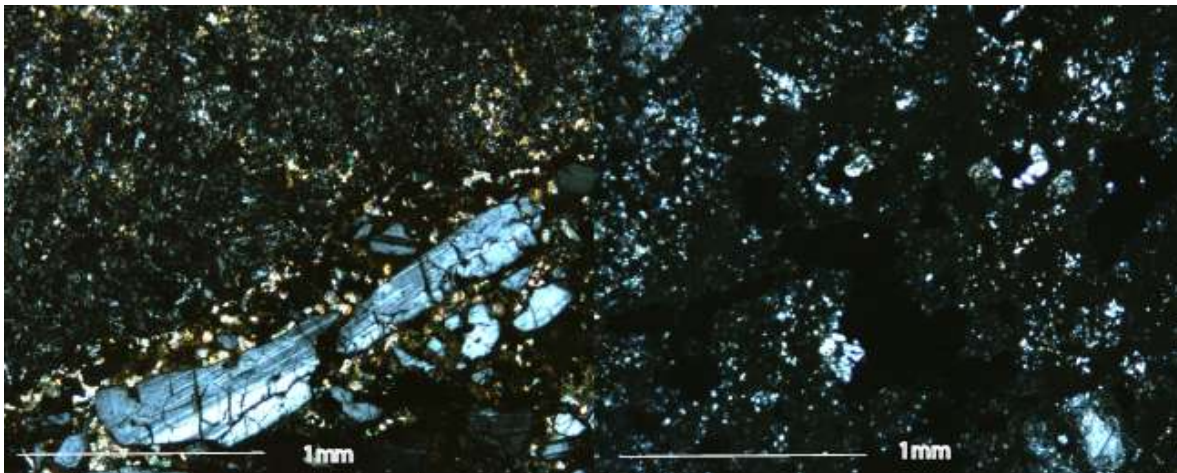
Muestra	Litología	Alteración	Profundidad
EAC-1-N1	Toba riolítica argilizada	Argílica de color blanco	102 m
EAC-1-N2	Dacita porfídica	Argílica con sulfuros	300 m
EAC-1-N2	Toba lítica	No se observa	325 m
EAC-1-N3	Riolita o Pórfido riolítico	Argílica de color blanco	602 m
EAC-1-N4	Skarn silicificado	Silicificación ±pirita	825 m
EAC-1-N5	Mármol microcristalino	No se observa	1500 m
EAC-1-N6	Granitoide	No se observa	1815 m

Las muestras en las que se realizaron la mayor parte de los análisis y observaciones constituyen las esquirlas del pozo exploratorio EAC-1 (Fig. 1), correspondiendo a profundidades de 150, 200 y 260 m (claves: EAC-150, EAC-200 y EAC-260). Por otra parte, la muestra EAC-1-N2 (300 m) consiste en un núcleo que cuenta con feldespato de amonio, por lo que también se puso especial énfasis y atención en su estudio.

### 2.2. Microscopía óptica

De cada núcleo se realizó una lámina delgada pulida, para su estudio petrográfico usando un microscopio óptico Axiolab, marca Zeiss, localizado en el Instituto de Geofísica de la UNAM. Se realizaron observaciones tanto en luz transmitida como en luz reflejada. Se tomaron imágenes con una cámara adaptada digital, marca **Euromex™**, modelo CMEX-1.

El estudio petrográfico permitió hacer una clasificación litológica de las muestras y apreciar cualitativamente el grado de alteración, pero no fue eficaz para identificar los minerales de amonio. En las muestras EAC-1-N1, EAC-1-N2 y EAC-1-N3 no se pudieron identificar los minerales de alteración debido a su naturaleza arcillosa.



**Fig. 2** Imagen comparativa de la muestra EAC-1-N2 (toba lítica) y EAC-1-N1 (toba riolítica argilizada). En la primera se distinguen fenocristales de plagioclasa y líticos de un posible basalto de textura microlítica; en la segunda se observan microcristales de cuarzo y feldspatos en una matriz argilizada cuyos identificación resulta imposible al microscopio petrográfico.

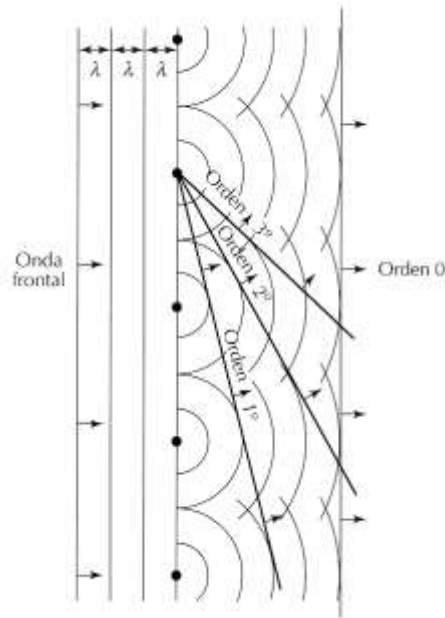
### **2.3 Difracción de Rayos X**

El fenómeno de la difracción ha sido aprovechado en el campo de la mineralogía de manera exitosa para la caracterización cristalográfica de muestras cristalinas. El fenómeno de difracción puede ser descrito cuando un frente de onda se encuentra con un punto (u

obstáculo) cuyo tamaño es comparable con la longitud de onda, ésta se dispersa cambiando su trayectoria; ahora bien, cuando esto sucede en un medio cristalino, todos los “choques” generan un nuevo frente de onda cuya dirección está relacionada con el arreglo cristalográfico del material. Lo anterior se puede escribir matemáticamente mediante la Ley de Bragg

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia entre la perpendicular de un plano cristalino dado (que difracta) y el haz incidente (de rayos X),  $d$  es la distancia entre planos cristalinos en Armstrong ( $\text{\AA}$ ),  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente en nanómetros (nm) y  $n$  es un número entero (relativo a la multiplicidad del plano cristalino) (Ostrooumoov, 2009). Así, para que determinado plano cristalino difracte, necesariamente tiene que cumplir las condiciones de la Ley de Bragg (**Fig. 3**).

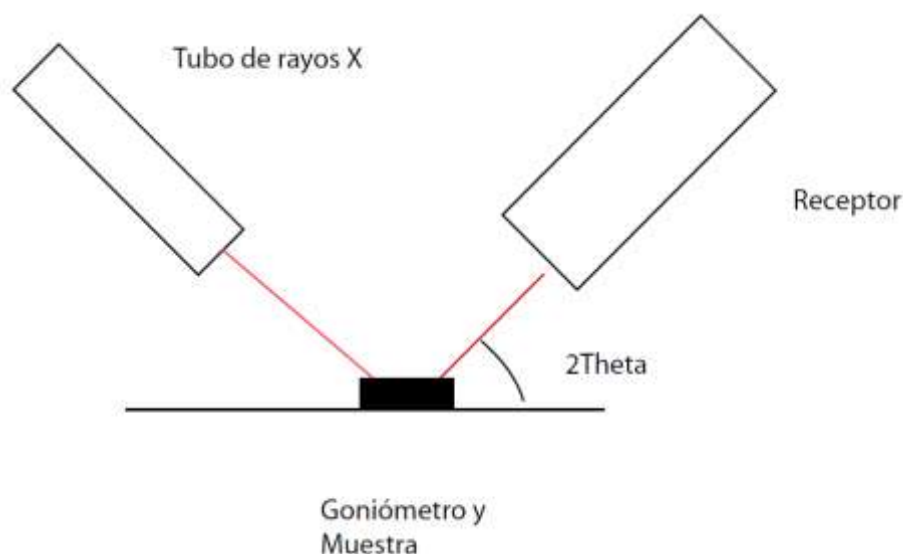


**Fig. 3.** El arreglo cristalino de los átomos dentro de un mineral hace posible la construcción de un nuevo frente de onda (difractado), para una determinada longitud de onda de rayos X (Klein y Hurlbut, 1994).

Existen en la actualidad varias formas de aplicar la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de una fase mineral; sin embargo, en este trabajo se utilizó únicamente la difracción por el método de polvo (donde la muestra se pulveriza a tamaños menores a  $40 \mu\text{m}$ ), tanto en muestra desorientada como en fracciones orientadas (utilizada para los filossilicatos). La cantidad de muestra necesaria para la preparación varía de 0.5 a 1 g.

Un análisis convencional de DRX permite detectar e identificar un máximo de 8 a 10 fases, dependiendo de la complejidad de la muestra, y el límite de detección es del 3-5 % en peso. La identificación de la muestra es posible gracias a la interpretación de un difractograma, que es una gráfica donde el eje de abscisas representa el ángulo de incidencia multiplicado por 2, y el eje de ordenadas representa la intensidad relativa, definida como la relación entre la intensidad del rayo incidente (en cuentas por segundo) y la intensidad del rayo difractado (también en cuentas por segundo) y matemáticamente expresado como  $(I/I_0)$ . En algunos casos el eje de ordenadas presenta únicamente la intensidad del rayo refractado en cuentas por segundo (**cps**).

Los equipos de difracción, de manera muy general, se componen de un tubo de rayos X, un detector y un portamuestras acoplado a un goniómetro, de manera que la configuración angular entre dichos componentes varía de manera regular de acuerdo a la Ley de Bragg. La muestra es irradiada por los rayos X provenientes del tubo, el haz difractado es recibido por un receptor que cuenta la intensidad de los rayos X difractados en **cps**, y además el ángulo con el que el haz es difractado este es medido en múltiplos de 2 por el goniómetro (**Fig. 4**).



**Fig. 4** Componentes principales de un difractómetro. El tubo de rayos X bombardea con un haz a la muestra y éste se difracta con un ángulo  $\theta$ , medido por el goniómetro por razones prácticas como  $2\theta$ .

Las condiciones durante el análisis fueron las que se mencionan en la Tabla 5. El primer apartado describe las condiciones físicas del equipo al momento de realizar el análisis: se utilizó un tubo de Cu que genera un haz de rayos X con una longitud de onda de 1.54056 nm, una diferencia de potencial de 40 Kv y una intensidad de corriente de 30 mA. El segundo apartado se refiere a la “puntualidad” con la que se toman las mediciones en el análisis, es decir, que durante el análisis se toma una medición cada grado con una ventana receptora de 0.3 mm. El tercer apartado incluye el rango de la medición, el tiempo en que se realiza cada medición y las revoluciones por minuto del equipo durante el análisis. El equipo utilizado es un difractorómetro marca **Shimazu™** modelo XRD-6000 ubicado en el laboratorio de Difracción del Instituto de Geología de la UNAM.

**Tabla 5.** Condiciones de análisis del equipo de difracción de rayos X utilizado.

TUBO DE RAYOS X	Cátodo de Cu y foco fino
	40 Kv
	30 Ma
VENTANAS O “SLITS”	Divergente Slit 1°
	Scatter Slit 1°
	Receiving Slit 0.3 mm
MEDICIÓN	Rango de medición 4-70° 2Theta
	Modo de escaneo: por pasos o step scan
	Preset time: 2 s
	Rotación: 30 rpm

### 2.3.1 Preparación de muestras para difracción

Las muestras que requirieron de una preparación previa (agregados orientados) fueron EAC-1-N2 (300 m), EAC-150, EAC-200 y EAC-260. La muestra EAC-1-N2 se trata de un núcleo de roca y las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260 son esquirlas ricas en material arcilloso. La preparación de dichas muestras se hizo con el objeto de reducir la presencia de fases minerales cuyos picos de difracción interfieran con los de las fases ricas en amonio.

La muestra EAC-1-N2 (300 m), en la que la buddingtonita había sido previamente detectada, se separó por medios físicos en el Laboratorio de Separación de Minerales del Instituto de Geofísica de la UNAM. Aproximadamente, un quinto de la longitud del núcleo se tomó para ser quebrada y tamizada, esto representa en peso 32 g de muestra molida de los cuales 18 g tienen un diámetro medio mayor a 100 mallas, 8 g tienen un diámetro mayor 200 mallas y menor a 100, por último 6 g tienen un diámetro menor a 200 mallas,

debido a que para los diámetros mayores de 100 y 200 se observaban inclusiones de pirita, que alteraban la densidad de las esquirlas, sólo se tomó la muestra con un diámetro medio menor 200 mallas (los últimos 6 g). Una vez que se tenía la fracción se procedió a preparar 300 ml de solución de politungstato de sodio en agua. La solución fue dejada en una luz infrarroja, en un vaso de precipitado, para aumentar su densidad hasta llegar aproximadamente a los  $2.5 \text{ g/cm}^3$ . La diferencia de densidades entre los minerales contenidos en la muestra ocasiona que los minerales más ligeros floten en la solución y los más pesados caigan al fondo. La posterior separación de la fracción ligera (flotante) se realizó mediante un embudo controlado por una cuña (**Fig. 5**), consiguiéndose 1.2 g de muestra separada teóricamente rica en buddingtonita (**Tabla 6**).

**Tabla 6.** Densidades de los minerales que podrían estar contenidos en la muestra. La densidad de la solución de politungstato de sodio es de  $2.5 \text{ g/cm}^3$ , y la buddingtonita tiene una densidad de entre  $2.39\text{-}2.42\text{g/cm}^3$ , por lo que flota selectivamente en dicha solución.

Mineral	P ( $\text{g/cm}^3$ )
Cuarzo	2.65
Ortoclasa	2.57
Sanidina	2.56 - 2.62
Plagioclasas	2.62 - 2.76
Buddingtonita	2.39 - 2.42
Poli NaWO	2.51



**Fig. 5.** Separación por densidades, a través de la decantación en un líquido denso. La buddingtonita flota mientras que las plagioclasas y los feldespatos potásicos se hunden lentamente en el embudo.

Para las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260, ricas en arcillas, se procedió a la separación de la fracción fina (menor a 2  $\mu\text{m}$ ) en el Laboratorio de Paleosuelos del Instituto de Geología de la UNAM, siguiendo el procedimiento de Moore y Reynolds (1997). Con dicha metodología se orientan las fracciones arcillosas conforme a su plano basal, de tal manera que un cristal quede encima de otro como hojas en un libro. Una vez que las fracciones se han orientado, se saturan con etilenglicol con el fin de aumentar la distancia basal entre planos cristalinos (001), dichas fracciones orientadas, posteriormente se calientan a 550° C durante una hora, para eliminar la respuesta de la saturación con etilenglicol y además quitar agua fijada o bien agua que pertenezca a la estructura mineral (en forma de OH<sup>-</sup>). La respuesta del mineral a la glicolación y al calentamiento, junto con la posición angular del pico principal, permite, en la mayoría de los casos, identificar el grupo de filosilicatos al que pertenece. Para la interpretación de los resultados se utilizaron los diagramas de Tomita y Kawano (1990), Drits *et al.* (1997) y Sucha (1994).

La metodología para la separación de la fracción arcillosa se resume a continuación:

- a) Molienda de 20 g de muestra en un mortero de ágata durante una hora hasta conseguir partículas menores con un diámetro medio de 0.2mm
- b) Tratamiento de la muestra con ácido acético 0.4 M en un vaso de precipitados, durante 24 horas.
- c) Disgregación y dispersión de la muestra en una revolvedora, durante aproximadamente 20 minutos, lo que promueve la dispersión de la fracción arcillosa.
- d) Separación de la fracción arcillosa mediante centrifugación. Se usó una centrifugadora de marca **ROTANDA™** durante 5 minutos a 500 rpm.
- e) Decantación de la fracción arcillosa de acuerdo con la ley de Stokes, en tubos de 5 l, para separar las partículas mayores a 2  $\mu\text{m}$  (sedimentadas en el fondo) y menores a 2  $\mu\text{m}$  (dispersadas). Debido al bajo contenido de arcillas de la muestra se agregaron 125 ml de metahexafosfato de sodio como dispersante.
- f) Recolección de la fracción arcillosa con pipetas de succión, y su posterior recolección en un vaso de precipitados.
- g) Adición de MgCl en los vasos de precipitados para estimular la sedimentación de la muestra saturada en agua.
- h) Lavado de la muestra con agua destilada en una centrifugadora (se usó una de marca **ROTANDA™**), en 5 ciclos de 5 minutos cada uno, a 500 rpm.
- i) Montado de la muestra en placas de vidrio refractario y secado al aire para su posterior análisis por DRX.

### 2.3.2 Método de Rietveld

La identificación de fases minerales a través de difractogramas y fichas se ha hecho una rutina en el área de la mineralogía (Hanawalt *et al.* 1938); sin embargo, la complejidad de una muestra que contenga minerales con similitudes en su respuesta en el difractograma genera confusión en la interpretación e identificación. Estos casos suceden en grupos de minerales como las arcillas y los feldspatos, así que para poder discernir entre una especie y otra es necesario detallar las pequeñas diferencias de la composición y estructura.

Con el método de Rietveld se logra conocer de manera semicuantitativa la ocurrencia de las fases presentes en la muestra, o bien conocer al detalle la estructura cristalina de una fase en específico. El principio con el que se aplica este método es el de comparar un difractograma real con uno que es producto de una simulación realizada por métodos numéricos, hasta obtener el mejor ajuste (Galí, 2006).

El objetivo de usar esta metodología para la caracterización de la tobelita y buddingtonita es investigar los efectos del ión amonio en ambas estructuras cristalinas, observando posibles variaciones conforme se enriquecen o empobrecen en dicho ión. Además se pretende cuantificar la presencia de otras fases en las muestras estudiadas (EAC-1-N2 300 m, EAC-150, EAC-200 y EAC-260).

#### **2.4 Espectrometría Infrarroja de Reflexión**

La espectrometría infrarroja ha sido utilizada ampliamente en química para determinar cualitativamente la composición de una muestra sin ningún tratamiento previo (Skoog *et al.*, 2000). A pesar de que su uso es relativamente sencillo y su costo es bajo, esta técnica no se ha generalizado en la mineralogía sino hasta hace dos décadas. El principio de medición de la técnica se basa en el comportamiento de un par de átomos o de varios de ellos (como en un grupo funcional; p.ej.,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ante la exposición de un haz de luz infrarroja con una longitud de onda que varía en un rango (Ostrooumouy, 2009). Los estados de vibración o rotación de los átomos contenidos en la muestra, debido a la interacción con un haz de luz infrarroja, son provocados porque los átomos utilizan sus enlaces químicos como resortes. Dichas vibraciones ocasionan que el haz sea reflejado o absorbido por la muestra en distintas proporciones para diferentes valores de longitud de onda (Ostrooumouy, 2007).

Debido a que para cada grupo funcional o par de átomos se conocen las reflectividades y las absorbancias respectivas en el espectro infrarrojo, es posible identificar la composición de una muestra mineral según su espectro. Ello ha permitido desarrollar esta técnica para fines de una identificación cualitativa en diferentes campos



de la geología tales como la exploración minera y la geología ambiental (Velasco *et al.*, 2005).

#### 2.4.1 Tratamiento e interpretación de los espectros y cualidades del equipo

Por comodidad y facilidad de identificación se utiliza el rango del infrarrojo cercano, conocido en inglés como *Short Wave Infra Red* (SWIR), que va de los 1200 a los 2500 nm. Esto se debe principalmente a que muchos minerales tienen una respuesta significativa en esa longitud de onda. Actualmente existen software con bibliotecas de espectros que permiten identificar las fases en cuestión de minutos. Cabe resaltar que no todos los minerales tienen un espectro en este rango, de modo que principalmente podemos caracterizar carbonatos, sulfatos, inosilicatos de cadenas dobles (anfíboles) y filosilicatos (Thompson, 1999).

Para este trabajo se utilizó un equipo *LabSpec Pro Spectrophotometer™* (Analytical Spectral Devices Inc.) ubicado en el Laboratorio de Microscopía del Instituto de Geofísica de la UNAM, que trabaja en el rango del SWIR.

Las muestras a las que se tomaron espectros dentro del SWIR fueron: las fracciones arcillosas (>2 µm) de las muestras EAC-150, EAC-200 y EAC-260; las muestras de EAC-150, EAC-200 y EAC-260 con un tratamiento previo en ácido acético (véase 2.3.1 inciso b); y la muestra EAC-N1-300m sin tratamiento y en el concentrado de buddingtonita (Índice 2.3.1).

Los espectros SWIR se trataron mediante Excel®, normalizando los valores de la reflectividad con respecto al máximo de todo el espectro y restando el valor mínimo, según la metodología propuesta por Canet *et al.* (2010). De esta manera se despreciaron las variables experimentales durante la medición que alteran la respuesta del espectro (ángulo de incidencia, grosor de la muestra, homogeneidad de la mezcla, etc.).

#### 2.4.2 Cuantificación con Curva de Calibración (Ley de Beer y Lambert)

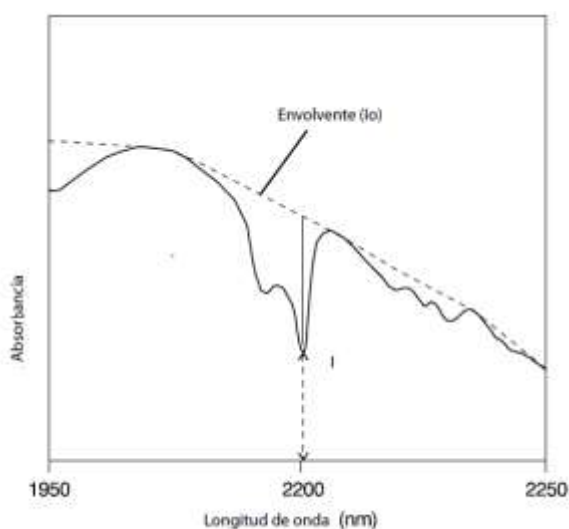
Si es usada de manera adecuada, la espectrometría de infrarrojo puede usarse con fines de cuantificación (Skoog *et al.*, 2000). El principio para medir la concentración de un compuesto (en este caso el amonio) se basa en el hecho de que la respuesta de la muestra ante el infrarrojo (reflectividad o absorbancia) es proporcional a la concentración del compuesto en la muestra. Lo anterior se expresa matemáticamente como

$$A = E_v \cdot C \cdot L$$

Donde  $A$  es la absorbancia,  $E_v$  es una constante conocida como el coeficiente de extinción molar (propia de cada compuesto),  $C$  es la concentración (en ppm, moles o alguna otra unidad) y  $L$  es el espesor de la muestra. Debido a que no se conocen ni el espesor ni el coeficiente de extinción molar para el amonio, se usó la expresión

$$A = \ln(I_0/I)$$

Todas estas ecuaciones son válidas para una longitud de onda con un valor constante (p. ej., 2200nm) (Sterne *et al.*, 1982). Ahora bien  $I_0$  e  $I$  son la intensidad de haz infrarrojo al entrar y salir de la muestra, respectivamente; para términos prácticos,  $I_0$  es el valor que resulte de la envolvente del espectro y  $I$  es el valor mismo del espectro (Fig. 6).



**Fig. 6** La envolvente es una línea que simula una absorbancia nula, es decir que se toma a la intensidad del haz incidente como si este no hubiera perdido ninguna energía en su camino. La intensidad  $I$  se mide del mínimo valor de absorbancia.

De forma empírica, Wilson *et al.* (1982) proponen una curva de calibración haciendo mezclas mecánicas de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e illita amónica. Conforme más  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se agrega a la muestra, la intensidad de la banda del amonio aumenta en su absorbancia, por lo que se puede establecer una relación lineal entre la concentración de amonio y la intensidad del rayo absorbido.

Los análisis de infrarrojo con fines de cuantificación se realizaron en el Instituto de Química en el Laboratorio de Espectrometría de UV de la UNAM, con un espectrómetro **PerkinElmer™** 599, con pastillas de KBr, con alrededor del 10 % de muestra en cada pastilla. Las muestras analizadas por este método fueron EAC-150, EAC-200 y EAC-260, por tratamiento disolución de carbonatos con ácido acético (índice 2.3.1, incisos a) y b)).

## **2.5 Análisis Térmico Analítico**

Dicha técnica es muy usada en química y ciencias de los materiales para estudiar el comportamiento de una sustancia al ser calentada en comparación con una sustancia patrón inerte. El calentamiento se realiza de forma gradual, desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (usualmente de 1000-1500° C) con un gradiente conocido (p.ej., 10°C/min).

La pérdida de peso de la muestra se registra mientras esta se calienta; ésto se conoce como Análisis Termogravimétrico (TG). Por otro lado, si se miden las variaciones de temperatura (en forma de una diferencia respecto al patrón) contra el tiempo se obtiene una curva que refleja cambios de fase que general la pérdida o ganancia de energía calorífica en la muestra. Así es posible saber qué reacciones ocurren que consuman calor (endotérmicas) o reacciones que generen calor (exotérmicas); esto se conoce como Análisis Térmico Diferencial (ATD). Otra curva que permite hacer una conjetura rápida acerca del intervalo de temperatura donde ocurrió la mayor pérdida de peso es la curva térmica diferencial que es la derivada de la curva TG (Badeshia, 2009).

La combinación entre TG y ATD permite distinguir la pérdida de ciertos compuestos comunes en los minerales, tales como CO<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub> (Roy, 2007). En el caso de las muestras tomadas de la Caldera de Aocolco, se pretenden averiguar las temperaturas a las que se desprende el amonio, reportadas por Tomita *et al.* (1990) dentro de los 500-600° C.

### **2.5.1 Equipo, condiciones y muestras**

Los componentes generales de un equipo de ADT-TG son los siguientes:

- 1) Recipiente de Muestra
- 2) Horno
- 3) Programador de Temperatura
- 4) Registro

Una cámara de vacío rellena por un gas de composición conocida (N<sub>2</sub> o aire) es calentada mientras las muestras se encuentran en ella. El programador se encarga de

subir la temperatura de acuerdo al tiempo programado por el operador, y finalmente los cambios de temperatura del patrón y de la muestra son registrados (**Tabla 7**).

El análisis térmico se realizó en el laboratorio de la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación (USAI, Facultad de Química de la UNAM), con un equipo Mettler Toledo™ modelo 851.

**Tabla 7.** *Condiciones experimentales durante el análisis; intervalo en grados centígrados, velocidad de calentamiento y el gas que envuelve a las muestras durante el análisis (atmósfera).*

<b>Intervalo</b>	25° a 1000° C
<b>Velocidad de Calentamiento</b>	10° C/min
<b>Atmósfera</b>	Nitrógeno

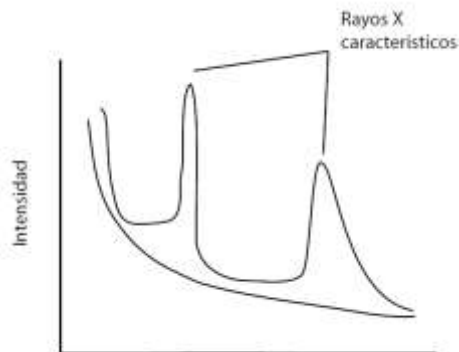
Para este estudio se escogió la muestra EAC-260, preparada únicamente con ácido acético (Inciso 2.3.1 a) y b)), ya que por su alto contenido en illita, semicuantificado a partir de DRX, se dedujo que podría presentar altos contenidos en amonio.

## **2.6 Microscopio electrónico de barrido y análisis por microsonda electrónica**

La microsonda electrónica es una herramienta no destructiva que permite conocer la composición química puntual de una muestra sólida, la distribución de los elementos en un cristal y la determinación de grosor de una muestra. El principio físico del funcionamiento de la microsonda y del microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) se basa en la interacción entre de un haz de electrones y una muestra sólida. Dicho haz es provocado por una diferencia de potencial de 5-30 KeV, e incide con la muestra originando diferentes efectos físicos que permiten identificar con detalle las características composicionales y morfológicas (Reed., 2005). En concreto la microsonda electrónica es la herramienta adecuada para conocer y cuantificar la composición química de una muestra sólida, mientras que el microscopio electrónico de barrido permite obtener imágenes detalladas de la morfología de una o varias partículas donde la composición es homogénea y, mediante un sistema acoplado de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés), es posible obtener análisis químicos cualitativos.

Los principios de medición en ambas herramientas derivan de los fenómenos físicos que ocurren cuando un haz de electrones impacta una muestra sólida al vacío. Dichos fenómenos se mencionan brevemente a continuación (Reed, 2005):

- a) **Dispersión Elástica (electrones retrodispersados):** Cambio “brusco” de un electrón al pasar por el núcleo de un átomo; el electrón cambia su trayectoria con un ángulo mayor a  $90^\circ$  (con respecto al plano de la muestra), sin cambiar su energía cinética ni su velocidad. Su intensidad depende del número atómico de la muestra.
- b) **Emisión de Electrones Secundarios:** Estos electrones siguen una trayectoria con ángulos más bajo con respecto a los electrones dispersados, pero su energía resulta mucho menor y sólo logran viajar unos cuantos nanómetros alrededor de la muestra.
- c) **Emisión de Rayos X:** La producción de los rayos X se debe a la interacción de un electrón proveniente del haz con el núcleo de un átomo en la muestra. Hay dos mecanismos de producción de rayos X: Cuando los electrones del haz son desacelerados por el núcleo de un átomo se produce el espectro continuo; y cuando un electrón impacta con otro electrón dentro de una capa específica de un átomo entonces se produce una línea característica que es propia de cada elemento (**Fig. 7**).



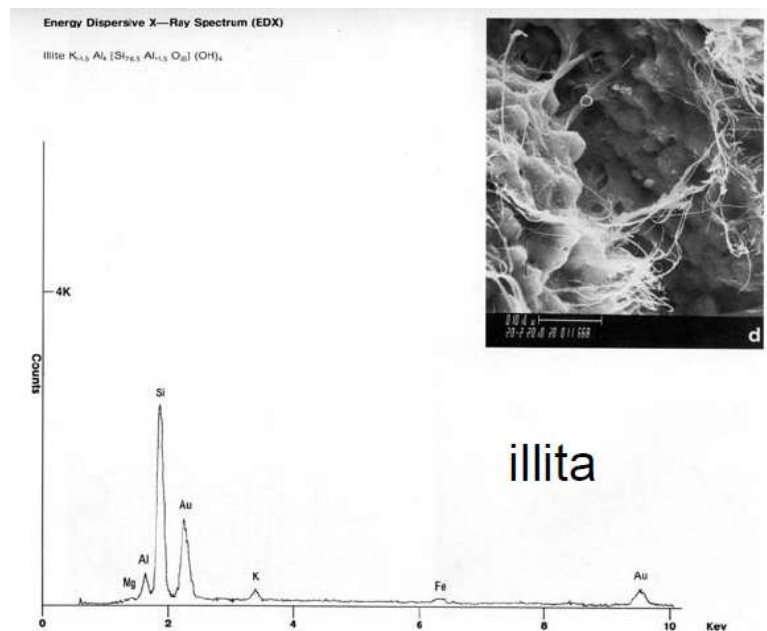
**Fig. 7** Espectro de rayos X continuos en un gráfico de energía (KeV) e Intensidad (cps). La curva cóncava corresponde al espectro continuo de los rayos X y los picos corresponden a los rayos X característicos (Reed, 2005).

### 2.6.1 Espectrómetros de dispersión de rayos X por longitudes de onda y por energías

Los espectrómetros de longitudes de onda (WDS, por sus siglas en inglés) trabajan con monocristales sintéticos de una sustancia conocida, y realizan mediciones sucesivas de la longitud de onda de los rayos X provenientes de la muestra usando la Ley de Bragg (véase inciso **2.3**). Para ello, la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) de los cristales analizadores es

conocida, y se selecciona una posición angular de los mismos para que difracte un haz de rayos X específico de determinado elemento a medir en la muestra.

Por otro lado, los espectrómetros EDS miden la energía de los fotones de rayos X, en todas sus longitudes de onda simultáneamente. Los espectros EDS, a manera de histograma, muestran la variación en intensidad de las energías de los rayos X (en KeV contra su intensidad en cps). Ello permite identificar cualitativamente uno o varios elementos (**Fig. 8**). El reducido tiempo que toma el análisis, al no ser secuencial como en el caso del WDS, permite hacer muchas mediciones sucesivas en una misma muestra.



**Fig. 8** Espectro EDS de una illita medida, e imagen SEM correspondiente (electrones secundarios). El punto en la imagen corresponde con el punto exacto donde se realizó el análisis (tomado de Welton, 1984).

### 2.6.2 Preparación de las muestras y equipo utilizado

Las muestras que se analizaron con esta técnica fueron láminas delgadas pulidas de los núcleos de roca EAC-1-N1 (102 m) y EAC-1-N2 (300 m) (Tabla 4). Ambas fueron cubiertas por una capa de carbono al vacío con una presión menor a  $10^{-4}$  Torr y un espesor promedio de 20 nm, permitiendo que la superficie de la muestra sea conductora, sin perturbar los análisis EDS y WDS. Debido a su bajo número atómico (6), el carbono no afecta significativamente la dispersión de los electrones.

Los análisis de microsonda electrónica (WDS) y microscopio electrónico de barrido (imágenes de SEM y análisis EDS) se realizaron en el Laboratorio Universitario de

Petrología (LUP, Instituto de Geofísica de la UNAM) con un equipo marca JEOL™ modelo JXA-8900R. Las condiciones de los análisis fueron las siguientes:

a) Imágenes de SEM

Las imágenes se formaron con electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés), con un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente de  $2.0 \times 10^{-8}$  A, con una resolución de 1,000 x 1,000 píxeles y digitalización de dichas imágenes.

b) Análisis químicos cualitativos

Los análisis se han realizado utilizando un espectrómetro EDS, con un voltaje de aceleración de 20 kv, un tiempo de adquisición de 30 s y una corriente de  $2.0 \cdot 10^{-8}$  A.

c) Mapeo de distribución elemental

Los mapeos por elemento se realizan utilizando espectrómetros WDS y calibración con estándares externos, con un voltaje de aceleración de 20 Kv y una corriente de  $2.0 \cdot 10^{-8}$  A, con una resolución de 1000×1000 píxeles y digitalización de mapeo por elemento.

d) Análisis químicos cuantitativos

Los análisis se han realizado utilizando espectrómetros WDS y estándares externos (NB para cuantificar nitrógeno), con un voltaje de aceleración de 20 Kv, una corriente de  $2.0 \cdot 10^{-8}$  A y un aumento de 4000x