

## Identificación de esmectita-illita en rocas volcánicas del municipio de Epazoyucan, Hidalgo

Cruz Sánchez Misael<sup>1\*</sup>, Becerril Enciso Cynthia<sup>1</sup>, Girón García Patricia<sup>2</sup>, Salcedo Luna María Cecilia<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Ciudad del Conocimiento, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42184. México.

<sup>2</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

<sup>3</sup>Universidad Nacional Autónoma de México, USAI, Facultad de Química. Circuito de la Investigación Científica S/N, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

\*Autor para correspondencia: izaskm@yahoo.es

### Recibido:

08/agosto/2021

### Aceptado:

17/septiembre/2021

### Palabras clave:

Minerales,  
esmectita,  
illita

### Keywords:

Minerals,  
smectite,  
illite

### RESUMEN

En el municipio de Epazoyucan, Estado de Hidalgo, se localiza una zona dominada por rocas volcánicas que podrían ser acondicionadas para diversos usos industriales. El objetivo del presente trabajo de investigación fue la identificación de arcillas del tipo esmectita-illita en rocas volcánicas mediante fluorescencia de rayos-X, microscopía óptica, difracción de rayos X (polvos) y microscopía electrónica de barrido. La naturaleza de las rocas volcánicas corresponde a una toba riolítica, con cuarzo y plagioclasa como principales minerales pirogénicos. La toba presenta un grado de intemperismo intermedio donde los principales minerales autígenicos, desarrollados a partir del vidrio volcánico, son arcillas del tipo esmectita interestratificada con illita. Los datos derivados del microanálisis permiten confirmar la formación de una solución sólida entre esmectita e illita.

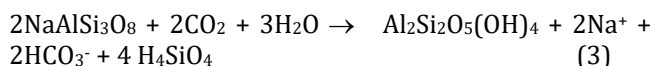
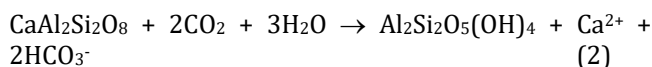
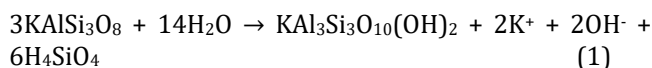
### ABSTRACT

In the municipality of Epazoyucan, State of Hidalgo, there is an area dominated by volcanic rocks that could be conditioned for various industrial uses. The objective of this research work was the identification of smectite-illite clays in volcanic rocks by X-ray fluorescence, optical microscopy, X-ray diffraction (powders), and scanning electron microscopy. The nature of volcanic rocks corresponds to a rhyolitic tuff, with quartz and plagioclase as the main pyrogenic minerals. The tuff presents an intermediate degree of weathering where the main authigenic minerals, developed from volcanic glass, are clays of the smectite type interstratified with illite. The data derived from the microanalysis confirm the formation of a solid solution between smectite and illite.

## Introducción

Las arcillas son aluminosilicatos hidratados cristalinos finamente granulados cuyas dimensiones son del orden de algunos micrómetros de diámetro y que pertenecen al grupo de los filosilicatos. En la naturaleza se pueden encontrar en los suelos, sedimentos y rocas sedimentarias principalmente, siendo minerales ubicuos producidos mediante la interacción agua-roca en la superficie terrestre (Meunier, 2005).

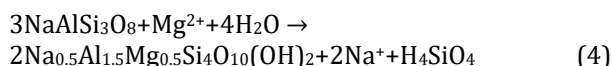
En las rocas ígneas extrusivas o volcánicas las arcillas se desarrollan a partir de la transformación de minerales primarios como los feldespatos alcalinos o plagioclasas mediante procesos diagenéticos, hidrotermales o de intemperismo, como se representa mediante las siguientes reacciones químicas (Drever, 1997):



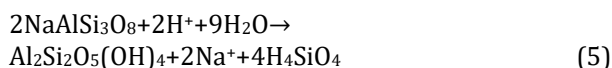
Siendo  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  un feldespato alcalino como sanidina u ortoclasa,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  y  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  son plagioclasas como anortita y albita, respectivamente.  $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  es una mica como muscovita y  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  es la arcilla caolinita.

Las reacciones químicas que conducen a la transformación de los minerales primarios en minerales secundarios o autigénicos dependen de diversos factores tales como la temperatura, la composición química, el pH, la presión, la porosidad de las rocas, el tiempo y el tipo de flujo de agua, siendo este último factor preponderante en el desarrollo de minerales arcillosos como se ejemplifica a continuación (Hazen et al., 2013):

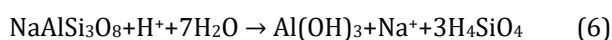
(a) Flujo muy lento o cuasi estático



(b) Flujo moderado



(c) Alta velocidad de flujo

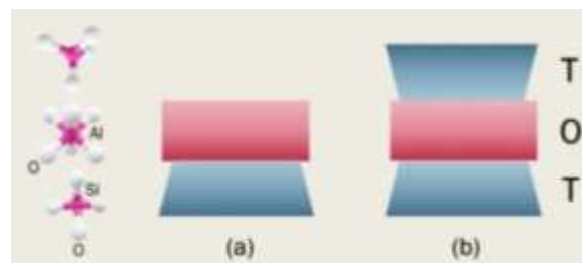


En este caso, en función de la velocidad de flujo (y/o proporción entre agua/roca) es factible obtener diferentes productos a partir de la disolución incongruente de albita, tales como montmorillonita

$\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , caolinita  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  o gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , incrementándose de manera proporcional al flujo, la concentración de minerales aluminosos.

Debido a que la génesis de arcillas involucra en mayor o menor grado la participación de moléculas de agua, se puede inferir que su ocurrencia revela ambientes acuáticos, humedad atmosférica o transporte hídrico. De esta manera, la detección de estos minerales en meteoritos o en la superficie de Marte (Hazen et al., 2013; Bristow et al., 2015) implica la existencia de agua, por lo menos en pequeñas cantidades.

La estructura de las arcillas se organiza mediante tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  y octaedros de  $[\text{AlO}_6]$  denominados capa T y O respectivamente, con grupos OH terminales. La sucesión de capas T-O conduce a diferentes tipos de estructuras que van desde las más simples con sólo una capa T y una capa O, tal como en la caolinita, o bien capas alternadas T-O-T como en las esmectitas (figura 1).



**Figura 1.** Esquema de las unidades T  $[\text{SiO}_4]$  y unidades O  $[\text{AlO}_6]$  en una secuencia de apilamiento de capas como en (a) caolinita con una capa T y una capa O (también descrita como arcilla 1:1) y (b) con dos capas T y una capa O como en esmectita (también denominada arcilla 2:1).

La sustitución de elementos como  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Mg}^{2+}$  en los octaedros de  $[\text{AlO}_6]$ , o  $\text{Al}^{3+}$  en los tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  genera un desequilibrio eléctrico en las capas O y T, por ello la presencia de metales alcalinos o alcalinotérreos soportados electrostáticamente en la estructura tales como Na, K, Mg o Ca (incluso  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) es frecuente en las arcillas, estos iones pueden ser intercambiables por metales de transición o bien pueden ser reemplazados por moléculas orgánicas, dando a estos minerales una gran variedad de aplicaciones industriales (Meunier, 2005; Langmuir, 1997).

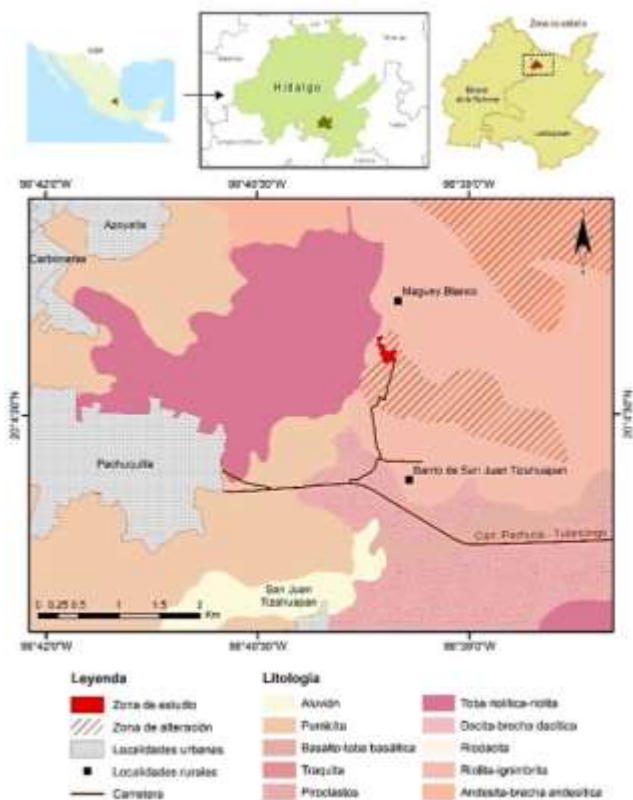
El objetivo del presente trabajo de investigación fue identificar el tipo de arcillas presentes en rocas volcánicas del municipio de Epazoyucan, en el Estado de Hidalgo. Considerando que las propiedades fisicoquímicas de las arcillas, tales como adsorción e intercambio iónico selectivo, aunado a su inocuidad al medio, podrían permitir que su aplicación a gran escala constituya una alternativa para la remediación de suelos y purificación de efluentes industriales contaminados.

**Descripción del área de estudio**

**Localización**

El municipio de Epazoyucan se encuentra en el sureste del Estado de Hidalgo, México. Su nombre deriva del nahuatl y significa *lugar de mucho epazote*. Se localiza entre las coordenadas 20°01'03" de latitud norte y 98°38'11" de longitud oeste, con una altura aproximada de 2 456 msnm. El municipio de Epazoyucan colinda al norte con los municipios de Mineral del Monte y Omitlán de Juárez, al sur con Zempoala, al oeste con Mineral de la Reforma y al este con Singuilucan.

El área de estudio se localiza al norte del municipio de Epazoyucan, en las coordenadas 20°5'00" de latitud norte y 98°39'35" de longitud oeste a una altura de 2 600 msnm (figura 2). La zona bajo estudio cubre un área de 33 609.53 m aproximadamente. Las rocas volcánicas de la región actualmente son explotadas para su uso como agregado en la industria cementera.



**Figura 2.** Localización de la zona de estudio y unidades litológicas de la región.

**Clima**

El clima dominante en la mayor parte del municipio de Epazoyucan es templado-subhúmedo con una precipitación anual promedio de 600 mm y una temperatura promedio de 15 °C.

**Geología**

El área de estudio se encuentra dentro de la Provincia del Eje Neovolcánico, Subprovincia Lagos y Volcanes de Anáhuac. La unidad litológica corresponde a la Formación Don Guiño caracterizada por una toba riolítica-dacítica aislada que muestra una zona de alteración (figura 3). Esta formación, así como las formaciones Zumate y Unidades Riolíticas, se encuentra expuesta en afloramientos aislados en diferentes partes del Estado de Hidalgo, distinguiéndose como riolitas masivas e ignimbritas con algunos horizontes de brecha del tipo Sierra Madre Occidental, con una edad aproximada de 4.8 millones de años situándose en el Plioceno dentro del periodo Terciario (Yta et al., 1999).



**Figura 3.** Aspecto de la unidad litológica en la zona de estudio.

**Metodología**

**Descripción de las muestras**

Para el presente trabajo de investigación se recolectaron una serie de seis muestras en un transecto de 300 m de longitud (tabla 1, figura 4). Inicialmente las muestras fueron molidas en mortero de ágata y tamizadas hasta alcanzar dimensiones aproximadas a 74 μm de diámetro (debajo del tamiz de 200 mallas/pulg<sup>2</sup>), posteriormente fueron secadas a 60 °C durante 12 h o hasta alcanzar una masa constante (figura 5), conservando fragmentos de roca para la elaboración de láminas delgadas.

**Tabla 1.** Coordenadas de la toma de muestras en las rocas volcánicas del municipio de Epazoyucan, Hidalgo.

Muestra	Latitud (N)	Longitud (W)	Altura (msnm)
1	20° 05' 00"	98° 39' 37"	2 593
2	20° 04' 58"	98° 39' 36"	2 586
3	20° 04' 56 "	98° 39' 35"	2 585
4	20° 04' 55"	98° 39' 33"	2 595
5	20° 04' 55"	98° 39' 31"	2 603
6	20° 04' 53"	98° 39' 31"	2 592



**Figura 4.** Fragmento de la roca utilizado para el presente estudio.



**Figura 5.** Aspecto de la muestra pulverizada y tamizada.

### Caracterización química de las rocas

La composición química de las muestras se evaluó mediante fluorescencia de rayos X en un espectrómetro marca Rigaku modelo ZSX Primus II (tubo de Rh y ventana de Be), calibrado con muestras internacionales de referencia geoquímica. El análisis cuantitativo para elementos mayores se realizó en perlas de vidrio formadas por la fusión de 0.8 g de la muestra y 7.2 g de fundente ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y  $\text{LiB}_2$  en proporción 1:1) en crisoles de aleación Pt-Au (95:5), con LiBr (250 g/L) como antiadherente, estimando las pérdidas por calcinación a 950 °C.

Para cuantificar el contenido de elementos traza se utilizó el método de prensado con cera. La concentración de los elementos se determinó mediante curvas de calibración estándar.

### Clasificación geoquímica e intemperismo

La clasificación geoquímica de las rocas volcánicas se realizó mediante el diagrama de TAS (Total Alkali-Silica) (Le Bas y Streckeisen, 1991) y la relación  $\% \text{K}_2\text{O} - \% \text{SiO}_2$  (Ewart, 1982). Evaluando su grado de alteración mediante el índice de alteración química, CIA (Nesbitt y Young, 1982), el índice de alteración de plagioclasas, PIA (Fedo et al., 1995) y el índice de intemperismo, CIW

(Harnois y Moore, 1988), tomando en cuenta las concentraciones molares para cada componente y sustituyendo en las siguientes ecuaciones:

$$\text{CIA} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})} \times 100 \quad (7)$$

$$\text{PIA} = \frac{(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O})}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})} \times 100 \quad (8)$$

$$\text{CIW} = \frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})} \times 100 \quad (9)$$

### Mineralogía

#### Norma CIPW

La composición mineralógica de las muestras se estableció a partir de los análisis químicos de los óxidos mayores y del contenido de Zr mediante el cálculo de la Norma CIPW en %Peso (Hollocher, 2004; Gill, 2010).

#### Microscopía óptica

Para identificar la textura de las muestras de roca y algunos minerales pirogénicos se utilizaron láminas delgadas, las cuales fueron observadas en un microscopio óptico de polarización marca Olympus modelo BHSP con ampliificaciones de 40X, empleando luz con polarizadores paralelos y luz con polarizadores cruzados.

#### Difracción de rayos X (método de polvos)

Para complementar las observaciones megascópicas, las principales fases cristalinas presentes en las muestras se identificaron mediante difracción de rayos X (método de polvos), empleando un difractómetro marca Bruker, modelo D8 Advance, con radiación  $\text{Cu-K}\alpha$   $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) monocromada con filtro de Ni, con rendija de divergencia de 0.681 mm, rendija de antidispersión de 5 mm, rendija del detector de 0.1 mm y detector lineal Lynx Eye con apertura de tres grados.

Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente en el intervalo de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , empleando un tamaño de paso de  $0.020^\circ$  y una velocidad angular de 15 rpm.

Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 40 kV y 40 mA. La identificación se realizó empleando el método Hanawalt y el programa MATCH! versión 1.11e.

Para analizar las fracciones de arcilla fue necesario preparar muestras orientadas mediante la técnica de la pipeta, utilizando dispersiones de las muestras pulverizadas en proporción 1g:25 mL en agua y en etilenglicol, respectivamente. Realizando agitación mecánica y posteriormente depositando de manera secuencial gotas de la suspensión en cubreobjetos de vidrio hasta formar una capa uniforme, misma que se

llevó a sequedad a temperatura ambiente dentro de un desecador hasta el momento de su análisis. En este caso, las muestras se describen como orientada (cuando se dispersó en agua) y glicolada (cuando se dispersó en etilenglicol y posteriormente se orientó).

### Microscopia electrónica de barrido y microanálisis

El análisis micromorfológico y químico puntual de cristales seleccionados se desarrolló en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6300, acoplado a un equipo de microanálisis por energía dispersiva de rayos X operado a 15 kV y 25 mA. Para su análisis, las muestras se depositaron en un portamuestras metálico empleando cinta de grafito como adhesivo y posteriormente fueron recubiertas con una dispersión de grafito para mejorar su conductividad eléctrica.

## Resultados y discusión

### Caracterización química de las rocas

Las muestras de roca volcánica de la unidad litológica bajo estudio presentan un color en seco gris amarillento 5Y 8/1 (Munsell, 2009), con una apariencia terrosa y ligeramente deleznable al tacto debido a una litificación moderada. De acuerdo con sus características granulométricas la sección bajo análisis se clasifica como una toba de cenizas finas (Le Bas y Streckeisen, 1991).

La composición química promedio de los óxidos mayores y elementos traza se indica en la tabla 2. De acuerdo con los resultados, la abundancia relativa de SiO<sub>2</sub> es superior al resto de los óxidos en varios órdenes de magnitud, seguida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O, con el resto de los óxidos en concentraciones inferiores al 1% en peso. Los principales elementos trazan son metales alcalinotérreos como Ba y Sr, alcalinos como Rb y de transición como Zr, Cr, Zn, Th y Pb, siendo Ba el de mayor concentración en las muestras.

### Clasificación geoquímica e intemperismo

La clasificación geoquímica de las muestras en el diagrama de TAS (Total Alkali - Silica) a partir de %Na<sub>2</sub>O+%K<sub>2</sub>O y %SiO<sub>2</sub> (tabla 2) permite clasificarlas en el ámbito riolítico, de esta manera, para ser más precisos, las muestras corresponden a una toba de cenizas finas de composición riolítica (figura 6). La clasificación en función de los contenidos de %K<sub>2</sub>O y %SiO<sub>2</sub> (figura 7), permite asignar las muestras a una serie calcoalcalina principalmente, cuyos contenidos de K son intermedios, dentro del campo riolítico.

**Tabla 2.** Composición química de las muestras: valores mínimos (Min), máximos (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Desv). PPC\* pérdidas por calcinación.

Óxidos mayores (% peso)	Min	Max	Prom	Desv
SiO <sub>2</sub>	70.620	75.753	73.258	1.890
TiO <sub>2</sub>	0.090	0.194	0.118	0.039
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.690	14.550	13.883	0.688
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.987	1.961	1.341	0.363
MnO	0.012	0.050	0.033	0.014
MgO	0.205	0.680	0.448	0.182
CaO	0.632	2.030	1.209	0.552
Na <sub>2</sub> O	1.220	2.840	1.817	0.600
K <sub>2</sub> O	2.760	3.803	3.183	0.440
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.010	0.040	0.025	0.010
PPC*	3.540	7.600	5.039	1.648

Elementos traza (mg/Kg)	Min	Max	Prom	Desv
Rb	56	113	85.667	21.011
Sr	21	106	58.167	34.810
Ba	360	1024	678.167	227.035
Y	17	27	21.667	3.502
Zr	44	89	61.667	17.108
Nb	9	13	10.833	1.472
V	10	10	10.000	0
Cr	10	58	30.167	19.229
Co	4	4	4	0
Ni	7	9	7.833	0.753
Cu	3	5	4	0.894
Zn	8	62	38.167	19.610
Th	7	13	10.333	2.338
Pb	2	14	5.667	4.320

La evaluación de los índices de intemperismo CIW, intemperismo químico CIA y de intemperismo de plagioclasas PIA, permite definir un intemperismo intermedio en los minerales primarios que componen la toba riolítica de cenizas finas, donde la mayoría de los valores estimados para estos indicadores se encuentran entre el intervalo de 60 a 80 (Tabla 3).

En este caso se considera que las plagioclasas, feldespatos alcalinos y el vidrio volcánico, que son más reactivos a la hidratación, fragmentación y alteración, se encuentran en proceso de transformación para dar origen a minerales secundarios con un mayor contenido de alúmina.

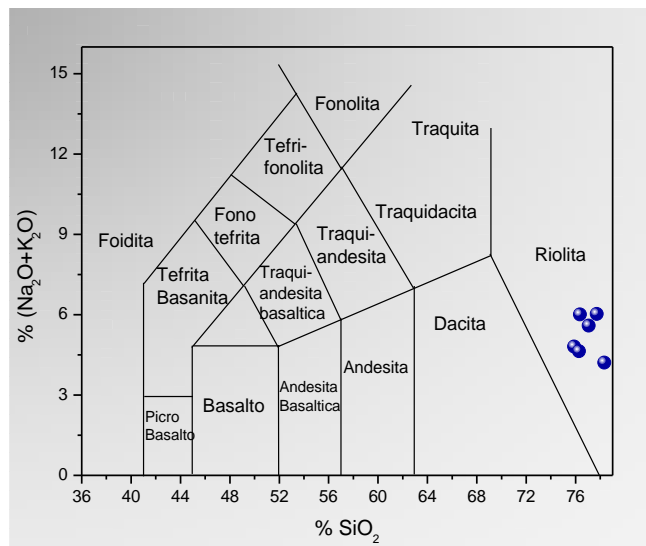


Figura 6. Clasificación de las muestras en el diagrama de TAS.

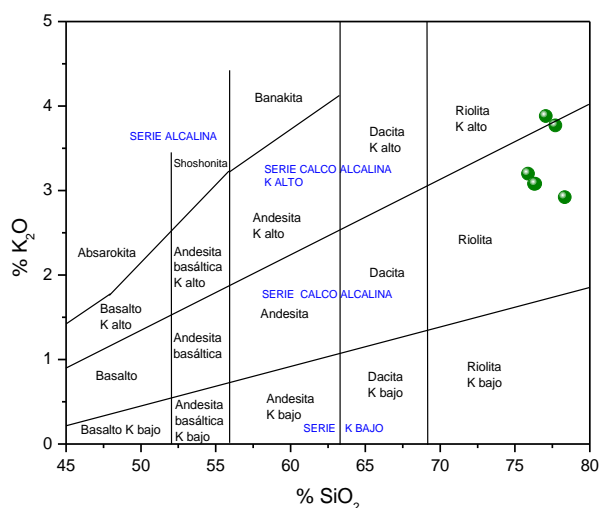


Figura 7. Clasificación de las muestras respecto del contenido de %K<sub>2</sub>O y %SiO<sub>2</sub>.

Tabla 3. Índices de intemperismo o alteración para las muestras de roca correspondientes a la toba riolítica.

Muestra	CIA	PIA	CIW
1	59.6	63.3	69.04
2	61.4	67.6	74.42
3	62.2	69.6	76.40
4	63.6	69.0	73.84
5	63.8	69.0	73.78
6	60.2	60.2	69.65

## Mineralogía

### Norma CIPW

La mineralogía de las muestras estimada mediante el cálculo de la norma CIPW se indica en la tabla 4. Destaca un dominio de cuarzo, feldespatos alcalinos (ortoclasa) y plagioclasas (albita y anortita), minerales característicos de rocas con una naturaleza riolítica. Es importante mencionar que la norma es un recurso válido para establecer la composición mineralógica para rocas ígneas no alteradas, es decir “frescas”, sin embargo, cuando se presentan procesos de alteración o desarrollo de minerales autigénicos, estos no pueden ser estimados mediante esta técnica. La misma limitación se presenta cuando las rocas presentan vidrio volcánico o vidrio volcánico alterado.

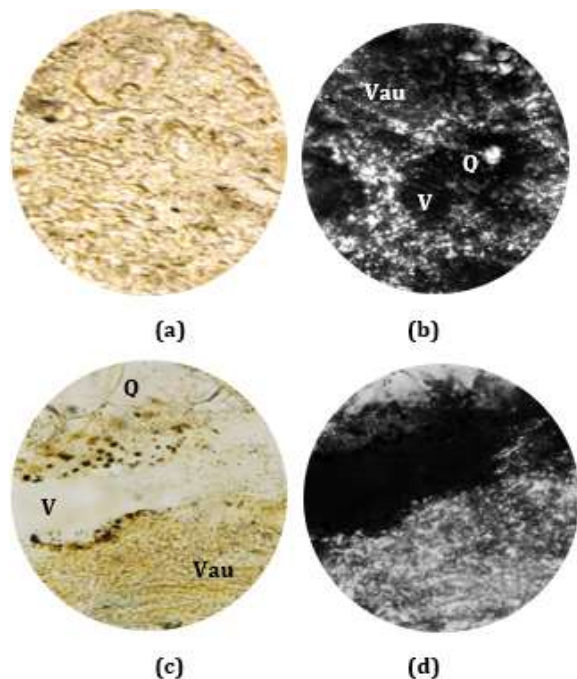
Tabla 4. Minerales normativos CIPW (%Peso): Concentración mínima (Min), máxima (Max), promedio (Prom) y desviación estándar (Desv). **Q** cuarzo (SiO<sub>2</sub>), **Ab** albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), **An** anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), **Or** ortoclasa (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), **Cor** corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), **Hyp** hiperstena ((Fe, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), **Ilm** ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), **Mag** magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), **Ap** apatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH) y **Zir** zircón (ZrSiO<sub>4</sub>).

Mineral	Min	Max	Prom	Desv
Q	43.78	53.19	48.698	3.165
Ab	10.90	24.80	16.083	5.062
An	3.18	10.45	6.173	2.936
Or	17.67	23.75	20.015	2.506
Cor	4.22	6.68	5.525	0.988
Hyp	1.74	3.67	2.940	0.679
Ilm	0.18	0.38	0.235	0.076
Mag	0.18	0.36	0.247	0.067
Ap	0.02	0.10	0.062	0.026
Zir	0.01	0.02	0.013	0.005

### Mineralogía óptica

Los análisis megascópicos en muestras representativas de la toba riolítica revelan la presencia de una matriz vítrea con un elevado grado de alteración, siendo poco abundante el vidrio no alterado (<10%). Entre los principales componentes se observan fenocristales de cuarzo pirogénico hipidiomórfico, alotriomórfico y globulitos de baja birrefringencia, los cuales se encuentran ampliamente distribuidos en la matriz desvitrificada constituyendo hasta un 20% de la misma (figura 8). Adicionalmente, se observan cristales alotriomórficos de feldespatos con elevado grado de alteración, limitando una clara identificación y

estimación de su abundancia (~20%). La abundancia de biotita, clorita y granos pirogénicos es <1%, mientras que la matriz desvitrificada constituye alrededor del 50% de la composición total. En general se considera que la textura es variable y fluctúa desde porfídica a criptocristalina, predominando en algunas zonas una matriz afanítica.

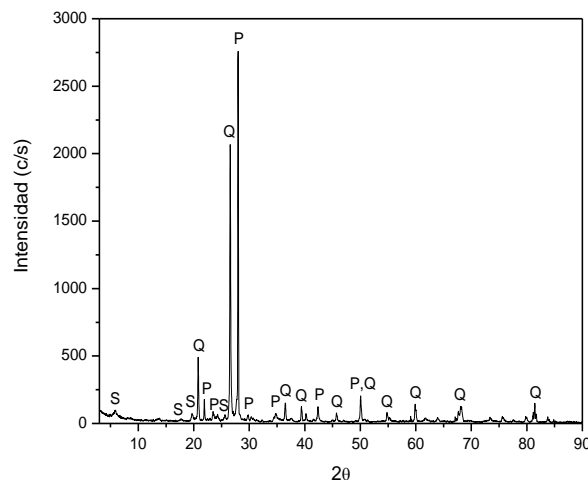


**Figura 8.** Micrografías ópticas en lámina delgada donde es posible apreciar (a) la textura volcanoclástica (luz polarizada, prismas paralelos, 40X) y (b) los fragmentos de vidrio volcánico (V) coexistiendo con cristales de cuarzo (Q), siendo posible apreciar débiles zonas de birrefringencia debido al desarrollo de minerales autigénicos (Vau) (luz polarizada, prismas cruzados, 40X), (c) fragmento de cuarzo alotriomórfico (Q) coexistiendo con vidrio no alterado (V) y vidrio alterado a minerales autigénicos (Vau) o microcristales de minerales primarios distribuidos en la matriz vítrea (luz polarizada, prismas paralelos, 40X) y (d) misma imagen con luz polarizada y prismas cruzados, 40X.

**Difracción de rayos X (polvos)**

El patrón de difracción de rayos X característico para las muestras sin tratamiento (excepto molienda y tamizado) se presenta en la figura 9.

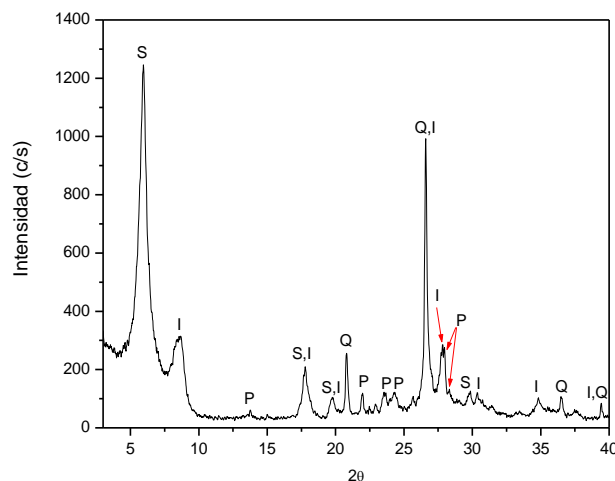
Las principales fases cristalinas identificadas corresponden a cuarzo SiO<sub>2</sub>, con número de archivo PDF ICDD 83-0539 y albita ordenada NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (plagioclasa sódica) con número de archivo PDF ICDD 9-0466, siendo posible observar débiles reflexiones para una arcilla del grupo de las esmectitas como montmorillonita 15 Å Ca<sub>0.2</sub>(Al, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, con número de archivo PDF ICDD 13-0135.



**Figura 9.** Patrón de difracción de rayos X característico de las rocas volcánicas, se indican las principales reflexiones asociadas a una plagioclasa sódica como albita (P) y cuarzo (Q) como fases dominantes, así como débiles reflexiones asociadas a una esmectita (S) del tipo montmorillonita 15A.

En la figura 10 se indica el patrón de difracción de rayos X característico para las muestras orientadas. Bajo este tratamiento ha sido posible reducir la concentración de minerales primarios (cuarzo y plagioclasa sódica) que, por su elevada orientación preferencial, limitan la detección de las fases autigénicas como las arcillas.

Las principales fases cristalinas determinadas en las muestras orientadas son cuarzo SiO<sub>2</sub>, con número de archivo PDF ICDD 83-0539, albita ordenada NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, con número de archivo PDF ICDD 9-0466, una mica como illita politipo 2M<sub>2</sub> K<sub>0.7</sub>Al<sub>2.1</sub>(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, con número de archivo PDF ICDD 24-0495 y esmectita tipo montmorillonita 15 Å Ca<sub>0.2</sub>(Al, Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, con número de archivo PDF ICDD 13-0135.



**Figura 10.** Patrón de difracción de rayos X característico para las muestras orientadas. Se indican las principales reflexiones asociadas a esmectita (S), illita (I), cuarzo (Q) y plagioclasa sódica (P).

Es importante mencionar que, en las muestras orientadas, se ha observado la presencia de dos minerales autigénicos del grupo de las arcillas: una esmectita como montmorillonita caracterizada por la reflexión (001) en  $d=14.84 \text{ \AA}$  y una mica como illita que se distingue por la reflexión (001) aproximadamente en  $d=10.2 \text{ \AA}$ .

De acuerdo con los valores de las distancias interplanares de las reflexiones (001) en esmectita y (001) en illita, estas fases cristalinas corresponden a una interstratificación esmectita-illita que regularmente se interpreta como una solución sólida dependiente de la concentración de K (Środoń, 1980; Ramseyer y Boles, 1986; Hillier, 2003; Meunier, 2005, McIntosh et al., 2021).

Debido a la presencia de minerales primarios como cuarzo y plagioclasa sódica (albita), algunas reflexiones características de estos minerales se traslapan, dificultando la identificación apropiada de las arcillas, por ejemplo: la reflexión con  $d=3.33 \text{ \AA}$  de illita se solapa con la  $d=3.34 \text{ \AA}$  de cuarzo, mientras que la reflexión con  $d=3.19 \text{ \AA}$  de albita se traslapa con la reflexión  $d=3.17 \text{ \AA}$  de illita (figura 10).

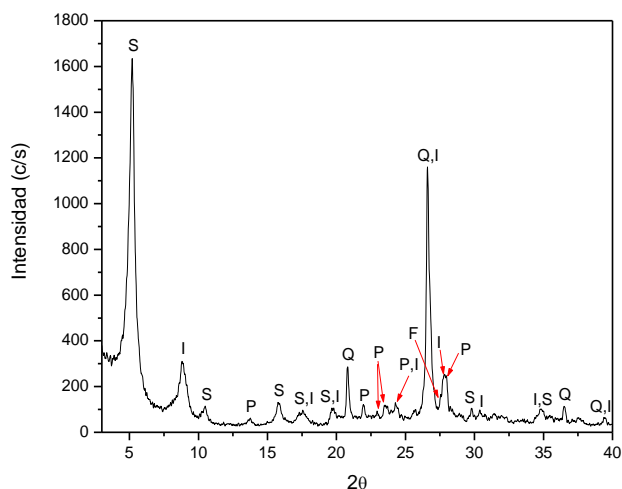
Para realizar una identificación más precisa del tipo de arcillas desarrolladas en la toba riolítica, se realizó el tratamiento de las muestras con etilenglicol (glicoladas), induciendo la máxima expansión de esmectita en los planos (001), toda vez que illita es una mica y no presenta una expansión significativa en la dirección  $c$  o planos (001). El patrón de difracción de rayos X característico de las muestras glicoladas se representa en la figura 11.

El tratamiento con etilenglicol permite la identificación de tres reflexiones características de esmectita  $d=17 \text{ \AA}$ ,  $8.42 \text{ \AA}$  y  $5.61 \text{ \AA}$  y la reflexión característica de illita en  $d=9.95 \text{ \AA}$ , así como una débil reflexión en  $d=5.05 \text{ \AA}$ , sin embargo, algunas reflexiones para illita y esmectita no se pueden diferenciar dada la sobreposición de algunas reflexiones comunes entre las arcillas y los minerales primarios.

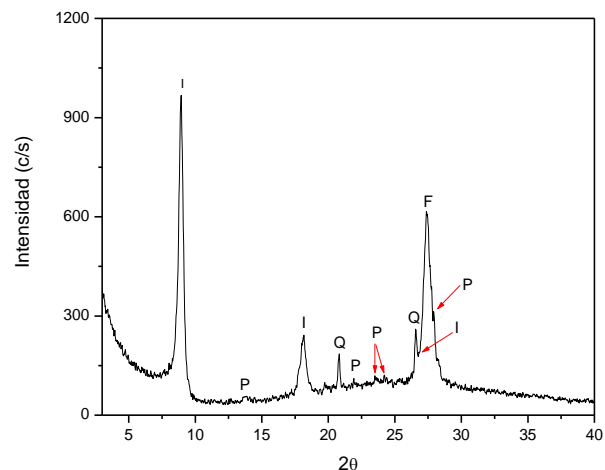
Para discriminar algunas reflexiones comunes entre esmectita e illita, las muestras glicoladas se sometieron a un tratamiento térmico a  $300^\circ\text{C}$  durante una hora, promoviendo el colapso de la estructura de esmectita (Hillier, 2003).

El patrón de difracción de la figura 12 demuestra que tras el colapso de esmectita se generan dos reflexiones intensas con  $d=9.89 \text{ \AA}$  y  $d=4.88 \text{ \AA}$  asociadas a la estructura de illita, extinguiéndose las reflexiones con  $d=17 \text{ \AA}$ ,  $8.42 \text{ \AA}$  y  $5.61 \text{ \AA}$ , características de esmectita.

El patrón de difracción de la figura 13 resume los diferentes tratamientos para identificar illita y esmectita, enfatizando en la región donde se presentan las principales reflexiones para estos minerales.



**Figura 11.** Patrón de difracción de rayos X para la muestra glicolada y orientada. Se indican las principales reflexiones asociadas a esmectita (S), illita (I), cuarzo (Q), plagioclasa (P) y débiles reflexiones asociadas a feldespatos alcalinos (F).

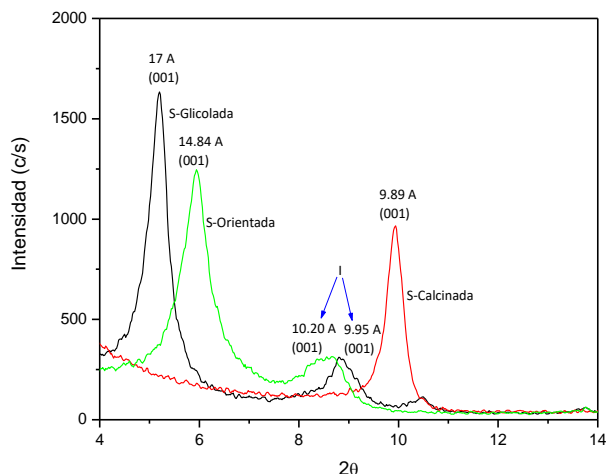


**Figura 12.** Patrón de difracción de rayos X para la muestra glicolada-orientada y calcinada durante una hora a  $300^\circ\text{C}$ . Se indican las principales reflexiones asociadas a illita (I), cuarzo (Q), plagioclasa (P) y feldespatos alcalinos (F) como sanidina ( $(\text{K, Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ) con número de archivo PDF ICDD 19-1227.

De acuerdo con la metodología de Środoń (1980), la ausencia de una reflexión adicional entre los valores angulares de  $5.2^\circ \leq 2\theta \leq 8.81^\circ$  en las muestras glicoladas (patrón de difracción de la figura 11), indica una interstratificación desordenada de esmectita-illita. Bajo este criterio es factible realizar una estimación semicuantitativa de esmectita considerando la diferencia entre las reflexiones localizadas en los valores angulares



de  $2\theta=10.49^\circ$  y  $5.2^\circ$ , definiéndose esta diferencia como  $\Delta d_2= 5.29^\circ$  que de manera conjunta con la reflexión con  $d=17 \text{ \AA}$  del plano (001) en la máxima expansión, correspondería a un contenido de esmectita del orden del 75%.



**Figura 13.** Detalle de los patrones de difracción de rayos X en la región comprendida entre  $2^\circ \leq 2\theta \leq 14^\circ$  enfatizando en las reflexiones de esmectita (S) e illita (I) para las muestras orientada, glicolada y calcinada.

**Microscopía electrónica de barrido y microanálisis**

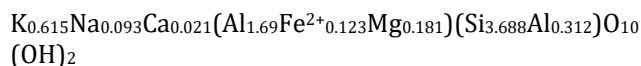
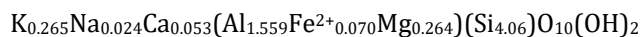
La observación de las muestras en el microscopio electrónico de barrido ha permitido definir la presencia de microcristales euhedrales de cuarzo y plagioclasa inmersos en una matriz vítrea parcialmente disuelta (figura 14), siendo posible apreciar cristales de plagioclasa en proceso de disolución o exsolución parcialmente alterados a fases secundarias y que coexisten con cristales de cuarzo y hojuelas de esmectita desarrollada sobre el vidrio volcánico alterado (figura 15).

Esmectita se puede identificar en las muestras por la estructura de panal de abeja (Keller, et al., 1986; Meunier, 2005) que se genera sobre la superficie alterada del vidrio volcánico (figuras 16 y 17), sin que exista evidencia de que este mineral autigénico se desarrolle a partir de las plagioclasas o feldespatos alcalinos en las muestras analizadas.

De acuerdo con las micrografías de las figuras 18 y 19, se observa que el desarrollo de illita es posterior a la génesis de la fase precursora de esmectita, donde los cuasicristales de esmectita desarrollados sobre el vidrio volcánico alterado son transformados progresivamente en cristales laminares plegados de illita, sin que exista una clara diferencia en la morfología entre illita y esmectita (Keller, et al., 1986).

Las composiciones químicas de celda unitaria para illita y esmectita determinadas experimentalmente a partir de los microanálisis (Caillère y Hénin, 1963; Ramseyer y Boles, 1986) para algunos cristales asociados a la morfología laminar de illita (tabla 5, columnas 1 y 2) y cuasicristales o tectoides de esmectita (tabla 5, columnas 3-6) presentan composiciones químicas intermedias entre los extremos de esmectita con una composición ideal  $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e illita con una composición química ideal  $\text{K}_{0.7}\text{Al}_{2.1}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ .

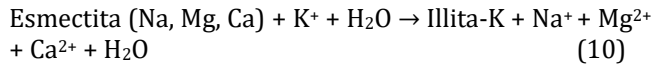
Las siguientes fórmulas químicas elegidas entre los límites superior e inferior en el contenido de K (0.265 y 0.615) representan, sin lugar a duda, una solución sólida entre esmectita e illita (tabla 5):



**Tabla 5.** Composición química de celda unitaria para cristales de esmectita-illita. Los cálculos de la celda unitaria se basan en 11 átomos de oxígeno, considerando una celda anhidra. Todo el hierro se consideró como  $\text{Fe}^{2+}$  y junto con  $\text{Mg}^{2+}$  se asignó a sitios octahédricos.  $\text{Al}^{3+}$  se asignó a sitios tetraédricos ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) donde  $\text{Si}+\text{Al}=4$ , el excedente de  $\text{Al}^{3+}$  se asignó a sitios octahédricos ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ).

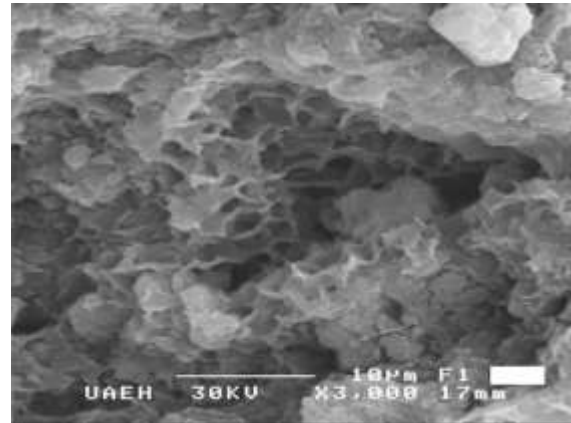
Element	1	2	3	4	5	6
Si	3.68	3.78	3.78	4.01	4.06	3.81
Al <sup>(IV)</sup>	0.31	0.21	0.21			0.18
Suma	4.00	4.00	4.00	4.01	4.06	4.00
Al <sup>(VI)</sup>	1.69	1.65	1.68	1.49	1.55	1.78
Fe	0.12	0.06	0.09	0.09	0.07	0.09
Mg	0.18	0.26	0.26	0.36	0.26	0.05
Suma	1.99	1.98	2.03	1.94	1.89	1.92
Ca	0.02	0.05	0.04	0.06	0.05	0.04
Na	0.09	0.11	0.06	0.12	0.02	0.10
K	0.61	0.36	0.30	0.31	0.26	0.35
Suma	0.72	0.53	0.41	0.49	0.34	0.50

De acuerdo con McIntosh et al. (2021), la formación de soluciones sólidas entre esmectita e illita, dos minerales con estructura laminar T-O-T o 2:1, se puede explicar mediante la siguiente reacción química:

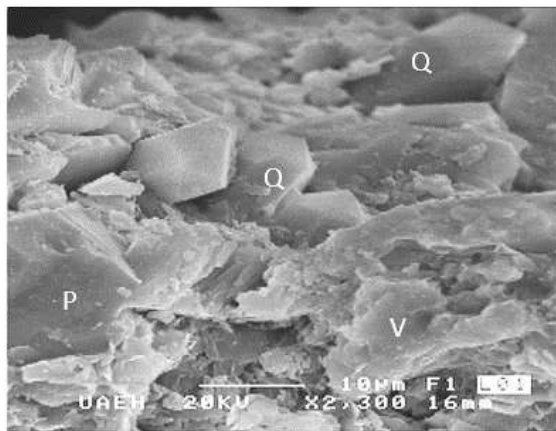


Siendo un factor predominante la disponibilidad del ión  $\text{K}^+$  que actuaría como reactivo limitante. Dependiendo del grado de intercambio iónico en la estructura de esmectita (montmorillonita), se produciría un amplio espectro de composiciones intermedias entre esmectita e illita, siendo justamente este proceso lo que da origen a la interestratificación de esmectita-illita.

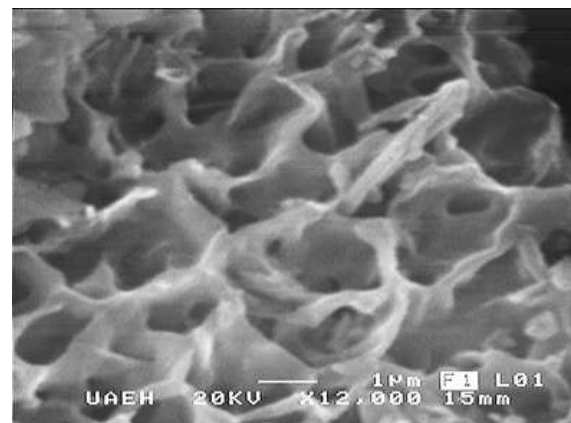
Es importante mencionar que la modificación de la población de iones en el espacio interlaminar de esmectita bajo el reemplazo con  $\text{K}^+$  conduce a la reducción del espacio interlaminar del plano (001) de 15-18 Å a solo 10 Å, característico de illita (figura 20).



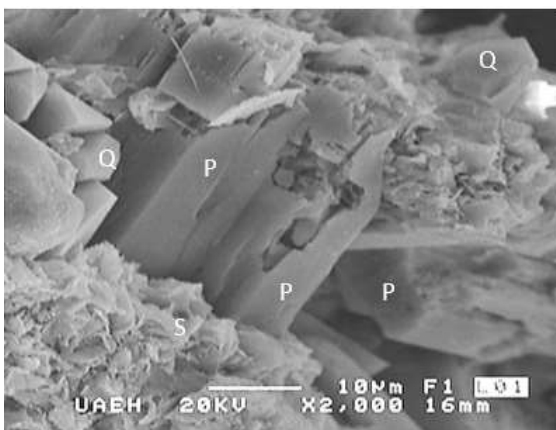
**Figura 16.** Estructura de panal de abeja desarrollada por esmectita sobre paredes alteradas de vidrio volcánico.



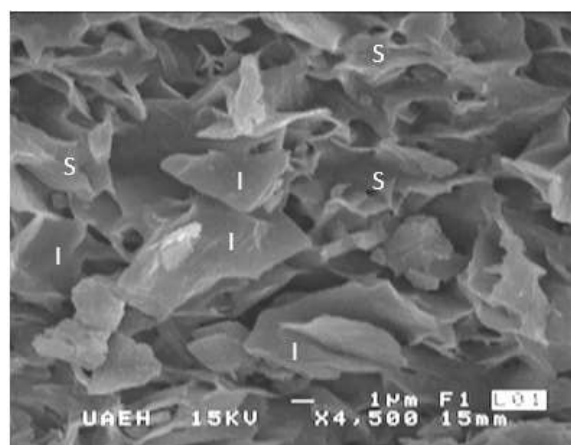
**Figura 14.** Cristales de cuarzo (Q) y plagioclasa (P) cementados en una matriz de vidrio volcánico alterado (V).



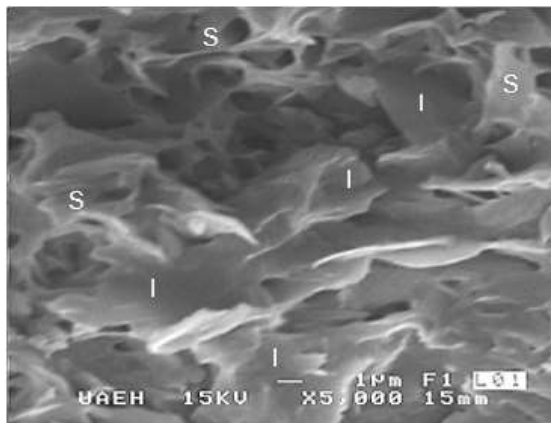
**Figura 17.** Detalle de los cuasicristales o tectoides de esmectita, donde la periodicidad en el eje c se interrumpe dando origen a películas sumamente delgadas agrupadas a manera de células.



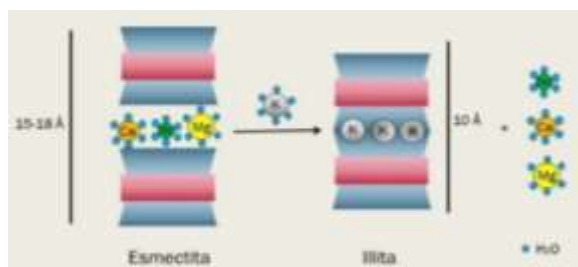
**Figura 15.** Cristales de cuarzo (Q), plagioclasa en proceso de alteración (P) y esmectita con hábito de hojuelas (S).



**Figura 18.** Cristales laminares pseudoheudrales de illita (I) desarrollándose sobre cuasicristales de esmectita (S).



**Figura 19.** Cristales laminares de illita con bordes plegados (I) desarrollándose sobre cuasicristales de esmectita (S).



**Figura 20.** Representación de la sustitución iónica y colapso de la estructura de esmectita para formar illita.

### Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se ha realizado la identificación de minerales autigénicos del grupo de las arcillas, las cuales se encuentran dispersas en rocas volcánicas de naturaleza riolítica con un grado de intemperismo intermedio.

Las arcillas son del tipo 2:1 (T-O-T) y corresponden a esmectita-illita con una interstratificación desordenada, las cuales se desarrollan a partir de la desvitrificación del vidrio volcánico y coexisten con minerales primarios como cuarzo y plagioclasas, principalmente. Las arcillas presentan un hábito de cuasicristales laminares y/o cristales pseudo laminares, sin que exista una clara diferencia entre illita y esmectita. De acuerdo con su composición química se establece la posibilidad de presentarse una solución sólida continua entre las arcillas.

Debido a las características y complejidad que presenta la mineralogía de las rocas volcánicas alteradas a illita-esmectita, se plantea como trabajo futuro establecer una rutina de purificación de las arcillas necesaria para realizar: (a) la estimación cuantitativa de la abundancia relativa de las arcillas en las rocas y (b) la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas para definir posibles aplicaciones industriales.

### Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Dr. Juan Hernández Ávila por su valioso apoyo en el trabajo de Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersiva de rayos X.

### Referencias

Bristow T.F., Bish D.L., Vaniman D.T., Morris R.V., Blake D.F., Grotzinger J.P., Rampe E.B., Crisp J.A., Achilles Ch. N., Ming D.W., Ehlman B.L., King P.L., Bridges, J.C., Eigenbrode J.L., Sumner D.Y., Chipera S.J., Moorokian J.M., Treiman A.H., Morrison S.M., McAdam A.C. (2015). The origin and implications of clay minerals from Yellowknife Bay, Gale crater, Mars. *American Mineralogist*, 100(4), 824-836.

Caillère S., Hénin S. (1963). *Minéralogie des Argiles*. 1<sup>ere</sup> Ed. Masson et Cie Editeurs, pp.149-158.

Drever J.I. (1997). *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3<sup>rd</sup> Ed. Prentice Hall, pp.246-251

Ewart A. (1982). The mineralogy and petrology of Tertiary-Recent orogenic volcanic rocks: with special reference to the andesitic-basaltic compositional range. *Andesites: Orogenic Andesites and Related Rocks*, 7, 25-98.

Fedo C.M., Nesbitt W.H., Young G. M. (1995). Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23(10), 921-924.

Gill R. (2010). *Igneous Rocks and Processes a Practical Guide*. 1<sup>st</sup> Ed. John Wiley & Sons, pp.358-362

Harnois L., Moore J. M. (1988). Geochemistry and origin of the Ore Chimney Formation, a transported paleoregolith in the Grenville Province of southeastern Ontario, Canada. *Chemical Geology*, 69(3-4), 267-289.

Hazen R. M., Sverjensky D. A., Azzolini D., Bish D. L., Elmore S. C., Hinnov L., Milliken R.E. (2013). Clay mineral evolution. *American Mineralogist*, 98(11-12), 2007-2029.

Hillier S. (2003). Quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by X-ray powder diffraction (XRPD). In R.H. Worden & Morad (Eds.), *Clay Mineral Cements in Sandstones* (pp.213-251). Int. Assoc. Sedimentol. Spec. Publ. 34.

Hollocher K. (2004). CIPW Norm Calculation Program. Geology Department, Union College.

Keller W.D., Reynolds R.C., Inoue A. (1986). Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. *Clays & Clay Minerals*, 34(2), 187- 197.

Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. 1ª Ed. Prentice-Hall, p.312-319.

Le Bas M. J., Streckeisen A. L. (1991). The IUGS systematics of igneous rocks. *Journal of the Geological Society*, 148(5), 825-833.

McIntosh J. A., Tabor N. J., Rosenau, N. A. (2021). Mixed-Layer Illite-Smectite in Pennsylvanian-Aged Paleosols: Assessing Sources of Illitization in the Illinois Basin. *Minerals*, 11(108), 1-29.

Meunier A. (2005). *Clays*. 1ª Ed. Springer Science & Business Media, p.1-32

Munsell® (2009). *Geological rock color chart with genuine Munsell color chips*. Geological Society of America.

Nesbitt H., Young G. M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885), 715-717.

Ramseyer K., Boles, J. R. (1986). Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin Basin, California. *Clays and Clay Minerals*, 34(2), 115-124.

Środoń J. (1980). Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays & Clay Minerals*, 28(6), 401-411.

Yta M., Moreno T.R., Galván Ch.J., Esparza C.R. (1999). *Carta Metalogenética del Estado de Hidalgo*. Consejo de Recursos Minerales y Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.